

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$
DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE

CARLA DE SOUZA MANHANINI

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

Março 2015

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$
DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE

CARLA DE SOUZA MANHANINI

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

Março 2015

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$
DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE

CARLA DE SOUZA MANHANINI

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovada em 20 de Março de 2015

Comissão examinadora:

Prof. Claudio André Chagas Martins Dias (DSc. Eng. e Ciência dos Materiais) –
SEE/RJ

Prof. Marcelo da Silva Sthel (DSc. Física) UENF/LCFIS

Prof^a. Marcia Giardinieri de Azevedo (DSc. Engenharia Química) – UENF/LAMAV

Prof. Herval Ramos Paes Jr. (DSc. Eng. Metalúrgica e de Materiais)– UENF/LAMAV
(Orientador)

A minha mãe Onéa Vasques que com sua luta constante do dia a dia me ensinou a ir pelo caminho correto da vida. Por ver seu exemplo de luta e perseverança atrás de seus objetivos durante a vida aprendi que não existe conquista sem lutas e que o caminho é repleto de erros e acertos, mas que sempre se deve tirar um aprendizado de cada momento.

Ao meu marido Anderson Penido, por nunca me deixar desistir dos meus sonhos e por sempre me mostrar que sou uma pessoa forte o suficiente para conseguir superar os obstáculos, através de suas palavras de apoio e amor incondicional. Aos meus amigos que sempre me apoiaram nos momentos de alegria e desconforto.

Agradecimentos:

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre junto a mim. Sendo ao longo desses dois anos, longe da minha família, meu inseparável amigo. Pela proteção nas estradas e força para superar os momentos difíceis.

Ao meu esposo Anderson Penido, por todo incentivo, compreensão e paciência, mostrando que a distância é um simples detalhe.

Aos meus pais, Onéa e José Carlos, que me ensinaram na vida o caminho certo, por todo amor e preocupação, fundamental para que eu chegasse até aqui.

A meu orientador Herval Ramos Paes Jr, por ter me dado esta oportunidade e por não ser somente um orientador, mas um grande professor, sempre disposto a ensinar, por sempre ser uma pessoa gentil e educada, sempre preocupado com o bem-estar dos seus alunos. Muito obrigada professor.

A meus colegas do laboratório: Oséas, Talita, Daniele. De cada um de vocês ficou em mim, uma parte de seu conhecimento, de sua grande cultura e de sua vida. Em especial aos amigos Sandro e Elisangela pela ajuda de vocês que foi de vital importância para tornar um pouco mais suave o aprendizado, através das palavras de apoio e incentivo.

A meus amigos Isabela Areias, Juliana Soares, Sebastião Mantovani, Suelen Ribeiro e Águida Nery, vocês fizeram com que esses dois anos na UENF fossem mais divertidos e com boas gargalhadas, não esperava fazer amizades maravilhosas como a de vocês, estiveram ali quando menos eu esperava uma ajuda. Muito obrigada.

Ao técnico Marcelo, por sempre estar disposto a realizar as medidas de transmitância no LCQUI/UENF. A Rosane e Gabriel pelas análises de DRX.

Muito obrigada a todos que de uma forma direta ou indireta contribuíram para mais uma conquista.

Sumário

ÍNDICE DE FIGURAS	XII
ÍNDICE DE TABELAS	XIX
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Células fotovoltaicas	3
2.2 Disseleneto de cobre e índio (CIS)	5
2.3 Propriedades de filmes de disseleneto de cobre índio.	7
2.3.1 Propriedades estruturais e morfológicas.	7
2.3.2 Propriedades óticas	16
2.3.3 Propriedades elétricas	22
2.4 Técnicas de deposição	27
2.4.1 Spray-pirólise	28
2.4.2 Pulverização catódica (Sputtering)	30
2.4.3 Evaporação	32
2.4.4 Eletrodeposição	33
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA	37
3.1 – Metodologia	37
3.1.1 Preparação e limpeza dos substratos	38
3.1.2 – Preparação da solução precursora	38
3.1.3 – Deposição de filmes por spray-pirólise	38
3.2 – Caracterização dos filmes	41
3.2.1 – Caracterização estrutural e morfológica	41
3.2.2 – Caracterização elétrica	41
3.2.3 – Caracterização ótica	44
3.2.4 – Figura de mérito	47
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 Caracterização estrutural por difração de raios X.	48
4.1.1 Análise do tamanho de cristalitos	50
4.2 Caracterização morfológica	53

4.2.1 Efeito da temperatura de substrato na morfologia dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$	53
4.2.2 Efeito do fluxo de solução na morfologia dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$	55
4.2.3 Efeito do tempo de deposição na morfologia dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.	57
4.2.4 Efeito da estequiometria de deposição na morfologia dos filmes de CIS.	59
4.2.5 Efeito da temperatura, tempo, fluxo e estequiometria de deposição, na espessura dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.	61
4.2.5.1 Influência da variação da temperatura de substrato e tempo de deposição na espessura dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$.	62
4.2.5.2 Influência do fluxo da solução precursora dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.	64
4.2.5.3 Influência da variação de estequiometria na espessura dos filmes.	64
4.3 Propriedades elétricas dos filmes de CIS.	66
4.3.1 Variação da condutividade elétrica em função da temperatura de substrato dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.	66
4.3.2 Variação da condutividade elétrica em função do fluxo da solução precursora dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.	68
4.3.3 Variação da condutividade elétrica em função do tempo de deposição dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.	69
4.3.4 Variação da condutividade elétrica em função da estequiometria dos filmes de CIS.	70
4.3.5 Resistência de Folha	72
4.3.5.1 Variação da resistência de folha em função da temperatura de substrato dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.	72
4.3.5.2 Variação da resistência de folha em função do fluxo da solução precursora dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.	74
4.3.5.3 Variação da resistência de folha em função do tempo de deposição para os filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.	74
4.3.5.4 Variação da resistência de folha em função da estequiometria da solução precursora.	76
4.4 Caracterização ótica	77

4.4.1	Variação da transmitância em função da temperatura de substrato dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.	77
4.4.2	Variação da transmitância em função do fluxo de deposição dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.	78
4.4.3	Variação da transmitância em função do tempo de deposição dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.	79
4.4.4	Variação da transmitância em função da estequiometria dos filmes de CIS.	80
4.5	Cálculo do “gap” ótico	81
4.5.1	Variação do gap ótico em função da temperatura de substrato dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.	81
4.5.2	Variação do gap ótico em função do fluxo da solução precursora dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.	83
4.5.3	Variação do gap ótico em função do tempo de deposição dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.	83
4.5.4	Variação do “gap” ótico em função da estequiometria dos filmes de CIS.	85
4.6	Coeficiente de absorção	86
4.7	Figura de mérito	89
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES		92
SUGESTÕES		94
ANEXO I		95
ANEXO II		96
ANEXO III		97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		98

Resumo da dissertação apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE

Carla de Souza Manhanini

20 de Março de 2015

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior

No presente trabalho foram produzidos filmes de $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ pela técnica spray-pirólise, visando sua aplicação em células fotovoltaicas como camada absorvedora. Investigaram-se os efeitos das condições de deposição como temperatura de substrato, tempo de deposição, fluxo e variação de estequiometria da solução precursora nas propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e óticas dos filmes. As micrografias obtidas da morfologia da superfície dos filmes indicaram que estes apresentam aspecto contínuo, homogêneo e sem trincas independente dos parâmetros de deposição utilizados. A caracterização por difração de raios X mostrou que os picos mais intensos são (204/220), cujas intensidades diminuem com o aumento da temperatura de deposição. Na caracterização elétrica os filmes depositados apresentaram energia de ativação do processo de condução elétrica variando entre 0,30 e 0,78 eV, dependendo do conjunto de parâmetros de deposição utilizado. De modo geral, os resultados indicam que a condição de deposição mais adequada para filmes visando à aplicação como camada absorvedora foi temperatura de substrato de 400 °C, fluxo de solução de 1 mL/min, tempo de deposição 10 minutos e estequiometria de $\text{Cu}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{Se}_2$ obtendo assim filmes sem trincas, apresentando maior coeficiente de absorção de $6,8 \times 10^3$ para o comprimento de onda de 550 nm, espessura de aproximadamente 2,5 μm , resistência de folha 54,5 $\text{M}\Omega/\square$ e resistividade elétrica de 0,17 $\text{K}\Omega\text{m}$.

Abstract of the dissertation presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining of Master Degree in Engineering and Materials Science

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ FILMS DEPOSITED BY SPRAY-PYROLYSIS

Carla de Souza Manhanini

March 20, 2015

Advisor: Prof. Herval Ramos Paes Junior

In this work, of $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ films were produced by spray pyrolysis technique, aiming their application in photovoltaic cells as absorbing layer. The effects of deposition conditions such as substrate temperature, deposition time, flow and stoichiometry variation of the precursor solution on the structural, morphological, electrical and optical properties of the films were investigated. The micrographs of the surface morphology of the films indicated that these have continuous aspect, homogeneous and without cracks, regardless of the used deposition parameters. The characterization by X-ray diffraction showed that the most intense peaks are (204/220) whose intensities decrease with the increasing of the deposition temperature. In the electrical characterization, the deposited films presented activation energy for the electrical conduction process ranging from 0.30 to 0.78 eV, depending on the set of deposition parameters used. Overall, the results indicate that the most suitable condition for deposition of films aiming the application as absorbing layer was substrate temperature of 400 °C, a solution flow of 1 ml / min, deposition time of 10 minutes and stoichiometry of $\text{Cu}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{Se}_2$ thus obtaining films without cracks, presenting larger absorption coefficient of 6.8×10^3 for the wavelength of 550 nm, thickness of approximately 2.5 μm , sheet resistance of 54.5 $\text{M}\Omega/\square$ and electrical resistivity of 0.17 $\text{K}\Omega\text{m}$.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação da corrente de difusão nas junções P/N	4
Figura 2: Modelo funcional de uma célula fotovoltaica (Ghensev, A. 2006).	4
Figura 3: Esquema representativo de uma célula unitária de um cristal de calcopirita (Hergert, F. et. al. 2006).	6
Figura 4: (a) Cátion de cobre no centro e os átomos de selênio formam o cubo (b) Ânion de selênio encontra-se no centro e os dois átomos de índio e os dois átomos de cobre formam o cubo (Hergert, F. et. al. 2006).	7
Figura 5: Micrografias obtidas por MFA para filmes de CIS depositados por spray-pirólise, sendo (a) filme depositado a 200 °C e (b) filme depositado a 300 °C (Mahmoud, et. al. 2013).	8
Figura 6: Difratomogramas de raios X para filmes de CuInSe_2 depositados por spray-pirólise, com a razão molar de cobre e índio igual a ($[\text{Cu}] / [\text{In}] = 1$), razão molar de selênio e índio sendo de ($[\text{Se}] / [\text{In}] = 4$) e temperatura do substrato, variando na faixa de de 150 a 300 °C (Mahmound, et. al. 2013 - adaptado).	9
Figura 7: Difratomogramas de raios X para filmes de CuInSe_2 depositados por spray-pirólise, variando a relação Cu/In e a temperatura do substrato. (a) temperatura do substrato de 275 °C (b) temperatura do substrato de 300 °C e (c) temperatura do substrato de 350 °C (Alaa, et. al. 2008 – adaptado).	10
Figura 8: Difratomogramas de raios X para filmes de CIS, depositados por eletrodeposição, em (a) difratograma do filme como depositado e (b) difratograma do filme tratado termicamente a 450 °C durante 1h (Samantilleke, et. al. 2011 - adaptado).	11
Figura 9: Micrografias obtidas por MEV para filmes de CIS depositados por eletrodeposição, sendo (a) filme como depositado e (b) filme após tratamento térmico (Samantilleke, et. al. 2011).	12
Figura 10: Difratomogramas de raios X de filmes CIS depositados em substrato de vidro recoberto com ITO por eletrodeposição, em diferentes proporções de $x=[\text{Se}] / [\text{Cu}+\text{In}]$, em (a) $x=0,4$; (b) $x=0,6$; (c) $x=0,8$ e (d) $x=1,3$ (Meglali, et. al. 2013 - adaptado).	13
Figura 11: Micrografias obtidas por MEV para filmes de CIS, depositados por eletrodeposição com diferentes proporções de x, (a) $x=0,4$; (b) $x=0,6$; (c) $x=0,8$ e (d) $x= 1,3$ (Meglali, et. al. 2013).	14

Figura 12: Difractogramas de raios X para filmes de CIS depositados por evaporação sobre substrato de vidro em função da variação da temperatura de substrato (T_s) e após tratamento térmico (T_t), sendo a) $T_s=27^\circ\text{C}$ b) $T_s=27^\circ\text{C}$ $T_t=300^\circ\text{C}$ c) $T_s=150^\circ\text{C}$ d) $T_s=150^\circ\text{C}$ $T_t=300^\circ\text{C}$ e) $T_s=300^\circ\text{C}$ f) $T_s=200^\circ\text{C}$ $T_t=300^\circ\text{C}$ g) $T_s=250^\circ\text{C}$ h) $T_s=250^\circ\text{C}$ $T_t=300^\circ\text{C}$ i) $T_s=300^\circ\text{C}$ j) $T_s=300^\circ\text{C}$ $T_t=300^\circ\text{C}$ (Shah, N. M. et. al. 2009).	15
Figura 13: Imagens de MFA de filmes CuInSe, depositados por evaporação variando a temperatura de deposição. a) $T_s=200^\circ\text{C}$, b) $T_s=200^\circ\text{C}$ $T_t=300^\circ\text{C}$, c) $T_s=250^\circ\text{C}$, d) $T_s=250^\circ\text{C}$ $T_t=300^\circ\text{C}$ e) $T_s=300^\circ\text{C}$ f) $T_s=300^\circ\text{C}$ $T_t=300^\circ\text{C}$. (Shah et. al. 2009).	16
Figura 14: Diagrama esquemático do comportamento da radiação incidente em um filme. Onde a, b e c representam respectivamente: ar, filme e substrato (Faria Filho, 2012 – adaptado).	17
Figura 15: Variação do espectro da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de CIS depositados por Spray-pirólise em função da relação de Cu/In para uma temperatura de 300°C (Alaa, et. al. 2008 – adaptado).	18
Figura 16: Coeficiente de absorção dos filmes de depositados por Spray-pirólise em função da relação de Cu/In para uma temperatura de 300°C (Alaa, et. al. 2008 – adaptado).	19
Figura 17: Curvas $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ dos filmes de depositados por Spray-pirólise em função da relação de Cu/In para uma temperatura de 300°C (Alaa, et. al. 2008 – adaptado).	19
Figura 18: Transmitância de filmes CuInSe ₂ , depositados por spray-pirólise variando a temperatura de deposição entre 150 a 300°C (Mahmoud, et. al. 2013).	20
Figura 19: Variação do espectro da transmitância na faixa de UV-visível em função do comprimento de onda para filmes de CIS depositados por eletrodeposição, com diferentes concentrações da relação $[\text{Se}] / [\text{Cu}+\text{In}]$ (Meglali, et. al. 2013 – adaptado).	21
Figura 20: Curvas $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ dos filmes de depositados por eletrodeposição, com diferentes concentrações da relação $[\text{Se}] / [\text{Cu}+\text{In}]$ (Meglali, et. al. 2013 – adaptado).	21
Figura 21: Variação da condutividade elétrica e banda proibida para filmes de CIS depositados por eletrodeposição em substrato de vidro/ITO em função de $x=[\text{Se}]/[\text{Cu}+\text{In}]$ (Meglali, et. al. 2013 - adaptado).	23

Figura 22: Dependência da variação da condutividade elétrica em função da temperatura para filmes de $Cu_{1-x}In_xSe_2$ depositados por spray-pirólise, com a concentração de cobre e índio variando para (1-x) e (x) respectivamente, sendo $0 < x < 1$ (Deshmukh, et. al. 2012).	24
Figura 23: Dependência da variação da condutividade elétrica em função da temperatura para filmes de $CuInSe_2$ depositados por spray-pirólise, no intervalo de temperatura de deposição de 150 a 300 °C; com a razão molar de de cobre e índio igual a $[Cu] / [In] = 1$ e a razão molar de selênio e índio sendo de $[Se] / [In] = 4$ (Mahmound, et. al. 2013).	25
Figura 24: Dependência da variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida para filmes de $CuInSe_2$ depositados por evaporação, em função da variação da temperatura de substrato, sendo a) $T_s = 150$ °C b) $T_s = 250$ °C c) $T_s = 300$ °C (Shah, et. al. 2009).	27
Figura 25: Esquema do sistema de deposição pelo método de spray-pirólise (Guimarães, V. F., 2009).	28
Figura 26: Figura esquemática do sistema de deposição por Pulverização Catódica adaptada de (www.tzm.de/.../aufbautechnik/sputtern.htm - adaptado).	31
Figura 27: Figura esquemática do sistema de deposição por evaporação, através de feixe de elétrons (http://www.tungsten.com/ebeam.gif – adaptado).	33
Figura 28: Figura esquemática do sistema de uma célula eletroquímica ou cuba eletrolítica para deposição de filmes por eletrodeposição (Miguel, Q. G. S. S. 2003 - adaptado).	34
Figura 29: Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes CIS.	37
Figura 30: Sistema de deposição por spray-pirólise disponível na oficina de filmes do LAMAV/CCT/UENF (Guimarães, V. F., 2009).	39
Figura 31: Quatro pontas para medir a resistividade dos filmes. A letra “S” representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida (Giroto, E.M., 2002).	43
Figura 32: Circuito eletrônico da caixa de medida (a) que contem o amplificador operacional em configuração inversora e (b) caixa com sistema montado existente no LAMAV/UENF.	43
Figura 33: Representação de um espectrofotômetro de feixe duplo (Faria Filho, 2012).	45

Figura 34: Exemplo de espectro de transmitância de um filme de CIS depositado por Spray-pirólise. _____	46
Figura 35: Exemplo de gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ para cálculo do “gap” ótico de um filme de CIS depositado por Spray-pirólise. _____	47
Figura 36: Difrátogramas de raios X de filmes de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositados a (a)300 e (b) 350 °C, com fluxo de 1 mL/min e tempo de deposição 30 min. _____	48
Figura 37: Difrátogramas de raios X de filmes de CIS depositados a 400°C, com fluxo de 1mL/min e tempo de deposição 10 min, variando a estequiometria sendo: (a) $\text{Cu}_{0,55}\text{In}_{0,45}\text{Se}_2$, (b) $\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$ e (c) $\text{Cu}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{Se}_2$. _____	49
Figura 38: Curvas gaussianas traçadas no pico de maior intensidade dos difratogramas de raios X dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$ depositados a 300 e 350°C, fluxo de 1 mL/min e tempo de deposição 30 minutos. _____	51
Figura 39: Curvas gaussianas traçadas no pico de maior intensidade dos difratogramas de raios X dos filmes de CIS depositados a 400°C, fluxo de 1 mL/min e tempo de deposição 10 minutos e variação de estequiometria sendo: (a) $\text{Cu}_{0,55}\text{In}_{0,45}\text{Se}_2$, (b) $\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$ e (c) $\text{Cu}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{Se}_2$. _____	52
Figura 40: Micrografia 3D com aumento de 216X obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície do filme de CIS depositado, com fluxo da solução de 1mL/min e tempo de deposição 30 min de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, variando a temperatura de substrato sendo (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C e (d) 400°C. ____	54
Figura 41: Micrografias de topo com aumento de 216X, obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CIS, fluxo da solução de 1mL/min e tempo de deposição 30 min de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, variando-se a temperatura de substrato sendo (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C e (d) 400°C. ____	54
Figura 42: Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CIS, fluxo da solução de 1mL/min e tempo de deposição 30 min de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, variando-se a temperatura de substrato sendo (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C e (d) 400°C. ____	55
Figura 43: Micrografias 3D obtidas com aumento de 216X, por microscopia confocal da morfologia da superfície do filme de CIS depositado a 400°C, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, tempo de deposição 15 min e com fluxo da solução variando em: (a) 1mL/min e (b) 2mL/min. _____	56
Figura 44: Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CIS depositados a 400°C, com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$,	

tempo de deposição 15 min e o fluxo da solução variando em (a) e (c) 1mL/min e (b) e (d) 2mL/min e, com aumento de (a) e (b) 216X, (c) e (d) 1075X. _____ 56

Figura 45: Micrografias 3D obtidas com aumento de 216X por microscopia confocal, da morfologia da superfície de filmes de CIS depositados a 400°C, com fluxo da solução de 1mL/min, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e tempo de deposição variando em: (a) 5min, (b) 10min e (c) 20min. _____ 57

Figura 46: Micrografias de topo obtidas com aumento de 216X por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CIS depositados a 400°C, com fluxo da solução de 1mL/min, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e tempo de deposição variando em: (a) 5 min, (b) 10min e (c) 20min. _____ 58

Figura 47: Micrografias de topo obtidas com aumento de 1075X por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CIS depositados a 400°C, com fluxo da solução de 1mL/min, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e tempo de deposição variando em: (a) 5 min, (b) 10min e (c) 20min. _____ 58

Figura 48: Micrografias 3D obtidas com aumento de 216X por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CIS depositados a 400°C, com fluxo da solução de 1mL/min, tempo de deposição 10min e estequiometria variando em: (a) $\text{Cu}_{0,55}\text{In}_{0,45}\text{Se}_2$, (b) $\text{Cu}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{Se}_2$, (c) $\text{Cu}_{0,45}\text{In}_{0,55}\text{Se}_2$, (d) $\text{Cu}_{0,40}\text{In}_{0,60}\text{Se}_2$, (e) $\text{Cu}_{0,30}\text{In}_{0,70}\text{Se}_2$ e (f) $\text{Cu}_{0,20}\text{In}_{0,80}\text{Se}_2$. _____ 59

Figura 49: Micrografias de topo obtidas com aumento de 216X por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CIS depositados a 400°C, com fluxo da solução de 1mL/min, tempo de deposição 10 min e estequiometria variando em: (a) $\text{Cu}_{0,55}\text{In}_{0,45}\text{Se}_2$, (b) $\text{Cu}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{Se}_2$, (c) $\text{Cu}_{0,45}\text{In}_{0,55}\text{Se}_2$, (d) $\text{Cu}_{0,40}\text{In}_{0,60}\text{Se}_2$, (e) $\text{Cu}_{0,30}\text{In}_{0,70}\text{Se}_2$ e (f) $\text{Cu}_{0,20}\text{In}_{0,80}\text{Se}_2$. _____ 60

Figura 50: Micrografias de topo obtidas com aumento de 1075X por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CIS depositados a 400°C, com fluxo da solução de 1mL/min, tempo de deposição 10 min e estequiometria variando em: (a) $\text{Cu}_{0,55}\text{In}_{0,45}\text{Se}_2$, (b) $\text{Cu}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{Se}_2$, (c) $\text{Cu}_{0,45}\text{In}_{0,55}\text{Se}_2$, (d) $\text{Cu}_{0,40}\text{In}_{0,60}\text{Se}_2$, (e) $\text{Cu}_{0,30}\text{In}_{0,70}\text{Se}_2$ e (f) $\text{Cu}_{0,20}\text{In}_{0,80}\text{Se}_2$. _____ 60

Figura 51: Micrografia obtida por microscopia confocal da secção transversal de filme depositado com fluxo da solução de 1mL/min, tempo de deposição 30 min, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e com temperatura de substrato de 250°C. _____ 62

Figura 52: Espessuras dos filmes de CIS sendo (a) filmes depositados com fluxo de 1mL/min, tempo 30min e temperatura de substrato (T_s) variando entre 250°C a

400°C e (b) filmes depositados com fluxo de 1mL/min, temperatura de substrato (Ts) 400°C, estequiometria $Cu_{0,6}In_{0,4}Se_2$ e tempo variando entre 5 a 30 min.	64
Figura 53: Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de estequiometria $Cu_{0,6}In_{0,4}Se_2$ depositados com fluxo da solução precursora de 1 mL/min, tempo de deposição 30 minutos nas temperaturas de substrato de 250 a 400 °C.	67
Figura 54: Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de estequiometria $Cu_{0,6}In_{0,4}Se_2$, depositados com fluxo da solução precursora de 1 e 2 mL/min, tempo de deposição 30 minutos na temperatura de substrato de 400 °C.	68
Figura 55: Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de estequiometria $Cu_{0,6}In_{0,4}Se_2$, depositados com fluxo da solução precursora de 1mL/min, temperatura de substrato de 400 °C, estequiometria $Cu_{0,6}In_{0,4}Se_2$ e tempo de deposição variando entre 5 a 30 min.	69
Figura 56: Gráfico da variação condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de CIS depositados com fluxo da solução precursora de 1mL/min, temperatura de substrato de 400 °C e tempo de deposição de 10min, em função da estequiometria dos filmes.	71
Figura 57: Resistência de folha (Rsh) para filmes de estequiometria $Cu_{0,6}In_{0,4}Se_2$ depositados a 250, 300, 350 e 400 °C, fluxo da solução precursora de 1 ml/min e tempo de deposição 30 minutos.	73
Figura 58: Gráfico de valores de resistência de folha (Rsh) para filmes com estequiometria $Cu_{0,6}In_{0,4}Se_2$, temperatura de substrato 400 °C, fluxo da solução precursora de 1 mL/min e tempo de deposição variando de 5 a 30 minutos.	75
Figura 59: Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes depositados durante 30 min, fluxo de solução de 1 mL/min, estequiometria $Cu_{0,6}In_{0,4}Se_2$ e temperatura de deposição entre 250 a 400°C.	77
Figura 60: Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes com estequiometria $Cu_{0,6}In_{0,4}Se_2$, depositados durante 15 min e fluxo de solução de 1 e 2 mL/min, temperatura de deposição de 400°C.	79
Figura 61: Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de estequiometria $Cu_{0,6}In_{0,4}Se_2$. Filmes depositados com temperatura de 400°C, fluxo de solução de 1mL/min e tempo variando entre 5 a 30 min.	80

- Figura 62: Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes depositados com temperatura de 400°C, fluxo de solução de 1mL/min e tempo de 10min variando a concentração de cobre e índio. _____ 80
- Figura 63: Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ para cálculo do “gap” ótico dos filmes. Quando os estes foram depositados com fluxo de 1mL/min tempo de 30 min, estequiometria de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ temperatura de deposição variando sendo (a) 250 e 300°C e (b) 350 e 400°C. _____ 82
- Figura 64: Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ para cálculo do “gap” ótico de filmes de CIS. Quando os filmes foram depositados com tempo de 15 min, estequiometria de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e temperatura de deposição 400°C variando o fluxo de deposição sendo (a) 1 mL/min e (b) 2 mL/min. _____ 83
- Figura 65: Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ para cálculo do “gap” ótico de filmes de CIS. Quando os filmes foram depositados com fluxo de 1mL/min temperatura de 400°C, estequiometria de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ tempo variando entre 5 a 30 min. _____ 84
- Figura 66: Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ para cálculo do “gap” ótico de filmes de CIS. Os filmes foram depositados com fluxo de 1mL/min, temperatura de 400°C tempo variando a concentração de cobre e índio sendo: (a) $\text{Cu}_{0,55}\text{In}_{0,45}\text{Se}_2$ e $\text{Cu}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{Se}_2$ (b) $\text{Cu}_{0,45}\text{In}_{0,55}\text{Se}_2$ e $\text{Cu}_{0,40}\text{In}_{0,60}\text{Se}_2$ (c) $\text{Cu}_{0,30}\text{In}_{0,70}\text{Se}_2$ e $\text{Cu}_{0,20}\text{In}_{0,80}\text{Se}_2$. _____ 85
- Figura 67: Gráfico de (α) versus $(h\nu)$ para demonstrar coeficiente de absorção de filmes de CIS. Os filmes foram depositados com fluxo de 1mL/min, temperatura de 400°C, tempo 10 min e variando a concentração de cobre e índio. _____ 88
- Figura 68: Gráfico da resistividade versus coeficiente de absorção de $\lambda = 550\text{nm}$ dos filmes de CIS depositados a 400°C, fluxo da solução precursora 1 mL/min e tempo de deposição 10 min, variando a estequiometria. _____ 90

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros para a deposição dos filmes CIS por Spray-Pirólise _____	40
Tabela 2: Espessuras de filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ variando temperatura de substrato. _____	62
Tabela 3: Espessuras dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, variando tempo de deposição. _____	63
Tabela 4 : Espessuras dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, variando o fluxo. _____	64
Tabela 5: Espessura dos filmes de CIS variando estequiometria _____	65
Tabela 6: Energias de ativação para filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ variando temperatura de substrato. _____	67
Tabela 7: Energias de ativação para filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$. ____	69
Tabela 8: Energias de ativação para filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ em relação ao tempo de deposição. _____	70
Tabela 9: Energias de ativação para filmes de CIS, depositados com temperatura de substrato de 400 °C, tempo 10 min e fluxo 1 mL/min variando a estequiometria. ____	71
Tabela 10: Resistência de folha e resistividade dos filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ variando a temperatura de substrato. _____	73
Tabela 11: Resistência de folha e resistividade dos filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ variando fluxo da solução precursora. _____	74
Tabela 12: Resistência de folha e resistividade dos filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ variando o tempo de deposição. _____	75
Tabela 13: Resistência de folha dos filmes de CIS, variando a estequiometria da solução precursora. _____	76
Tabela 14: Tabela apresentando os valores dos “gaps” ótico para filmes de estequiometria de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositados em diferentes temperaturas de deposição. _____	82
Tabela 15: Tabela apresentando os valores dos “gaps” ótico para filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositados em diferentes fluxos de deposição. _____	83
Tabela 16: Tabela apresentando os valores dos “gaps” ótico para filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositados em diferentes tempos de deposição. ____	84
Tabela 17: Tabela apresentando os valores dos “gaps” ótico para filmes de CIS depositados em diferentes estequiometrias de deposição. _____	86

Tabela 18: Tabela apresentando os valores dos coeficientes de absorção para filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositados em diferentes temperaturas de substrato. _____ 87

Tabela 19: Tabela apresentando os valores dos coeficientes de absorção para filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositados em diferentes tempos. _____ 87

Tabela 20: Coeficiente de absorção dos filmes depositados com fluxo de 1 mL/min, temperatura de 400°C, tempo 10 min e variando a concentração de cobre e índio. 88

Tabela 21: Figura de mérito dos filmes de CIS depositados com fluxo 1 mL/min, tempo de deposição 10 minutos, temperatura de 400°C variando a estequiometria. 89

Tabela 22: Figura de mérito dos filmes de CIS depositados com fluxo 1 mL/min, tempo de deposição 10 minutos, temperatura de 400°C variando a estequiometria. 91

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a demanda energética e a crescente preocupação com problemas ambientais, incentivam cada vez mais o desenvolvimento e aplicação de fontes alternativas de energia que estabeleçam uma boa relação custo benefício e baixa agressão ao meio ambiente. Dentre essas fontes destaca-se a conversão fotovoltaica de energia (Deshmukh, et. al. 2012).

Para viabilizar a aplicação de células solares deve-se satisfazer o binômio elevada eficiência de conversão e baixo custo de fabricação. Neste contexto se insere a utilização de um semicondutor composto ternário do grupo I-III-VI₂ o disseleneto de cobre índio (CIS), já que possui propriedades óticas promissoras para a conversão fotovoltaica, como um coeficiente de absorção da luz solar na ordem de 10^5 cm^{-1} , sendo maior que o do silício. O CIS também pode ser um semicondutor do tipo N ou P, dependendo da estequiometria utilizada, o tornando atrativo para aplicação em conversão fotovoltaica (Deshmukh, et. al. 2012).

No entanto, a camada de absorção CIS da célula solar de alta eficiência é usualmente preparada por processos de deposição que utilizam vácuo, que têm várias limitações, tais como o elevado custo de produção, complexidade do processo e dificuldade de produção em série. A técnica de Spray-Pirólise que será utilizada neste trabalho, possui vantagens em relação às demais, já que é de fácil manuseio, baixo custo e não utiliza vácuo durante a deposição.

Este trabalho objetivou à preparação de filmes de disseleneto de cobre e índio (CIS) sobre substrato de vidro por spray-pirólise, e o estudo da influência das condições de deposição e processamento térmico sobre suas propriedades elétricas, óticas e estruturais.

A análise da variação da condutividade elétrica em função da temperatura foi realizada para obtenção da energia de ativação do processo de condução elétrica. As medidas de condutividade do filme foram realizadas utilizando-se o método de dois contatos coplanares. Para a medida da resistividade e resistência de folha foi utilizado o método de quatro pontas.

Por meio de imagens, obtidas por microscopia confocal (MC), foram obtidas informações sobre sua morfologia como determinação da microestrutura e espessura do filme.

A caracterização estrutural foi realizada por meio de difração de raios X, para verificar as fases presentes, como também, determinar as direções preferenciais de crescimento de grãos. A caracterização ótica visou a determinação da variação da transmitância ótica dos filmes em função do comprimento de onda (λ), para cálculo dos parâmetros óticos dos filmes.

O estudo da produção e caracterização do disseleneto de cobre índio como semicondutor, se justifica devido suas propriedades, sendo reforçada pela utilização do CIS na forma de filmes que proporciona maior flexibilidade na fabricação de junções p/n.

Outra justificativa é a demonstração e exposição do sistema de deposição de filmes CIS por Spray-Pirólise, mostrando a eficiência, versatilidade e baixo custo comparado a outros métodos de deposição, e por se tratar de uma técnica recente para produção de filmes deste material.

Por fim, a conversão fotovoltaica se justifica por ser uma fonte alternativa de energia ambientalmente correta, ocasionando um menor impacto ambiental.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Células fotovoltaicas

A conversão da energia solar em energia elétrica é realizada através do efeito fotovoltaico observado por Edmond Bequerel em 1839. Foi observada uma diferença de potencial nas extremidades de uma estrutura semicondutora, quando incidia uma luz sobre ela. Impulsionadas pelas novas descobertas da microeletrônica, em 1956 foram construídas as primeiras células fotovoltaicas industriais (Fahrenbruch, M. B et al., 1983).

A década de 90 marca o desenvolvimento acelerado da indústria fotovoltaica. Visando ampliar os horizontes para utilização em massa da energia solar como opção energética, inúmeros programas mundiais foram lançados para a demonstração da viabilidade técnica-comercial da energia solar fotovoltaica em projetos de eletrificação rural nos países em desenvolvimento.

Os maiores desafios que o setor enfrenta são a redução de custos dos sistemas fotovoltaicos e a eficiência de conversão. As novas tecnologias em desenvolvimento, principalmente a dos filmes finos, poderão provocar reduções significativas nos custos dos módulos fotovoltaicos (Nascimento, C. A. 2004).

Células fotovoltaicas são dispositivos que tem o objetivo de transformar radiação eletromagnética, em sua maioria da região visível do espectro de luz em energia elétrica através de uma junção PN.

O funcionamento de uma célula fotovoltaica, parte da excitação de átomos através de uma energia (luminosa etc.), assim elétrons passam da banda de valência para a banda de condução, sempre que sua energia de agitação seja maior que o valor do “gap” (Rezende, S. M., 1996).

Com a junção dos semicondutores do tipo N e P ocorrerá um fluxo de portadores majoritários, ou seja, elétrons livres do lado N passam ao lado P onde encontram os buracos que os capturam; isto faz com que ocorra acúmulo de elétrons no lado P, tornando-o negativamente carregado e uma redução de elétrons do lado N, que se torna eletricamente positivo. Esse fluxo é conhecido como corrente de difusão, criando um campo elétrico na região de contato, que se opõe ao movimento dos portadores majoritários, fazendo com que as lacunas voltem para o lado P e os elétrons para o lado N, como pode ser observado na Figura 1(Rezende, S. M., 1996).

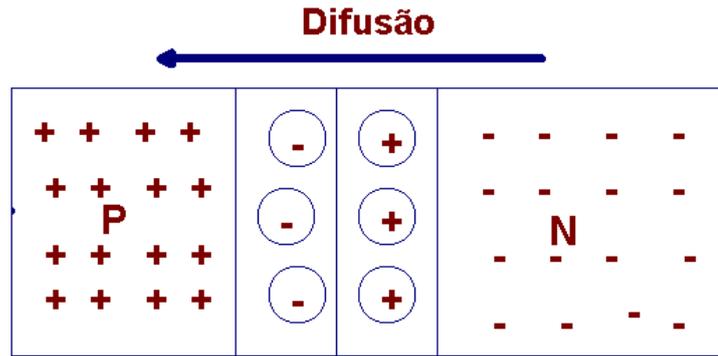


Figura 1: Representação da corrente de difusão nas junções P/N

Ao iluminar este dispositivo ocorrerá a geração de pares de elétron-lacuna, causada pela absorção de fótons. Os elétrons e lacunas criados são acelerados em sentidos opostos pelo campo elétrico da junção, resultando na formação de uma tensão entre os lados P e N dos dispositivos este efeito é conhecido como efeito fotovoltaico, sendo este o princípio básico para a conversão de energia luminosa em energia elétrica, como representado na Figura 2 (Rezende, S. M., 1996).

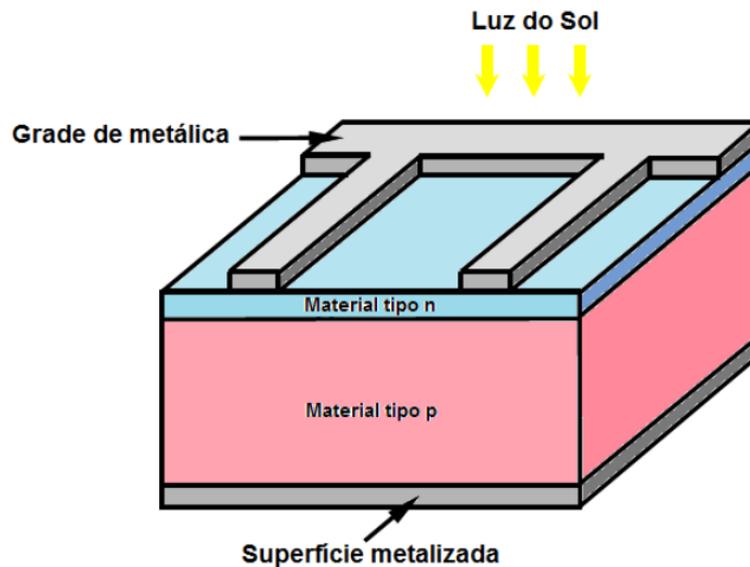


Figura 2: Modelo funcional de uma célula fotovoltaica (Ghensev, A. 2006).

As células solares podem ser construídas com diferentes tipos de materiais. Os mais utilizados são o silício (Si), arseneto de gálio (GaAs), disseleneto de cobre e índio (CuInSe_2) e telureto de cádmio (CdTe), todos materiais semicondutores. As células solares mais populares e disponíveis comercialmente são as de silício. Contudo, a segunda geração de células solares é baseada na tecnologia de filmes finos. Esta tecnologia baseia-se no uso de camadas muito finas de materiais

semicondutores dos quais o silício amorfo é o mais conhecido. Dispositivos de filmes finos, além de requererem pouca quantidade de material para fabricação, têm a vantagem de ser facilmente depositados em grandes áreas (Falcão, V. D. 2005). O desenvolvimento da tecnologia fotovoltaica de filmes finos vem despertando o interesse, devido a perspectiva de redução de custos que existe em relação a esta tecnologia e da possibilidade de utilização de substratos de diferentes materiais e formas (Green, M. A., 2000).

A deposição de camadas finas de semicondutores sobre um substrato, como uma placa de vidro, uma lâmina de aço ou uma lâmina de plástico é utilizada por essa tecnologia. Normalmente, a espessura da camada semicondutora é inferior a um micron, o que significa uma redução de 100 a 1000 vezes da quantidade de material utilizado e suas temperaturas de fabricação giram em torno de 200 °C a 500 °C, temperaturas essas inferiores a referente ao manuseio do silício cristalino que é cerca de 1500 °C (Green, M. A., 2000).

Essa menor quantidade de material utilizado leva a uma redução dos custos de produção. Outra vantagem que contribui para a redução de custos é que as células podem ser produzidas em diversos formatos e tamanhos diferentes, não se limitando ao tamanho da lâmina ("wafer") de Silício (Green, M. A., 2000).

2.2 Disseleneto de cobre e índio (CIS)

O Disseleneto de Cobre e Índio é formado pelos elementos químicos Cobre (Cu), Índio (In) e Selênio (Se), que são quimicamente muito estáveis e através do seu uso em conjunto pode-se conseguir um composto com propriedades semicondutoras com grande capacidade de absorção da radiação solar.

Para uma célula solar de filme fino despertar o interesse comercial, é necessário que atenda pré-requisitos como: elevada eficiência de conversão fotovoltaica e baixo custo de produção. Por isso recentemente células solares de disseleneto de Cobre e Índio (CIS), têm recebido atenção de pesquisadores pelo mundo (Razykovet, T. et. al., 2011; Kim, et al., 2010).

A estrutura cristalina formada por esse material pertence à família das calcopirritas. São semicondutores do tipo $A^I B^{II} X_2^{VI}$, onde A pode ser equivalente a Cu ou Ag; B sendo Al, Ga e In; e X igual a S, Se e Te, com estrutura tetragonal (Jaffe, J. E. et. Al. 1983). Nela cada átomo está rodeado por outros átomos dispostos nos vértices de um tetraedro regular. As estruturas tetraédricas possuem a

propriedade que cada átomo pode fazer quatro ligações, requerendo assim quatro elétrons de valência (Kodigala, S. R. 2010).

A célula primária da calcopirita possui três átomos diferentes, sendo dois cátions e um ânion e cada ânion X é coordenado por dois cátions A e dois cátions B e cada cátion é tetraedricamente coordenado por quatro ânions. Para a estrutura de $CuInSe_2$, cada grupo I e III ou seja Cu e In respectivamente possuem quatro átomos ligantes ao grupo VI do Se, assim cada átomo de Se têm duas ligações para o Cu e duas para In. A Figura 3 indica a estrutura calcopirita para disseleneto de cobre e índio.

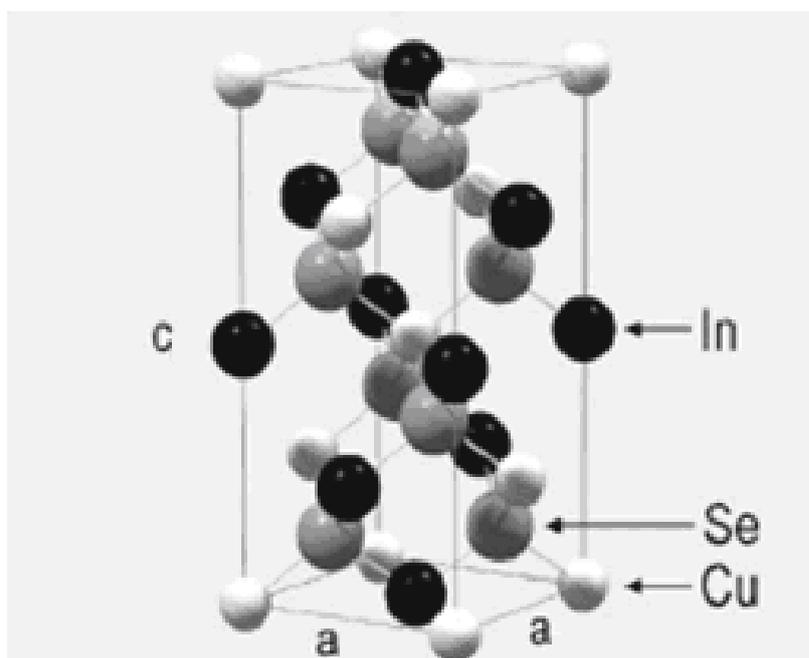


Figura 3: Esquema representativo de uma célula unitária de um cristal de calcopirita (Hergert, F. et. al. 2006).

A estrutura da calcopirita pode ser representada por duas coordenações cúbicas de corpo centrado. No primeiro, o cobre é o cátion da posição central e os átomos de selênio formam o cubo, no segundo o ânion selênio encontra-se no centro e os dois átomos de índio e os dois átomos de cobre formam o cubo, como mostra a Figura 4. Os compostos calcopiríticos são completamente miscíveis entre si, são quimicamente estáveis e variando-se as proporções desses elementos, obtêm-se propriedades semicondutoras, que absorvem intensamente a radiação solar (Hergert, F. et. al. 2006).

A célula unitária de CIS tem como constantes de rede $a= 5,784 \text{ \AA}$ $c=11,616 \text{ \AA}$, a distância entre os átomos de Cu e Se é igual a $2,484 \text{ \AA}$ e distância entre os átomos de In e Se é de $2,586 \text{ \AA}$ (Bougnot, J. et al. 1986).

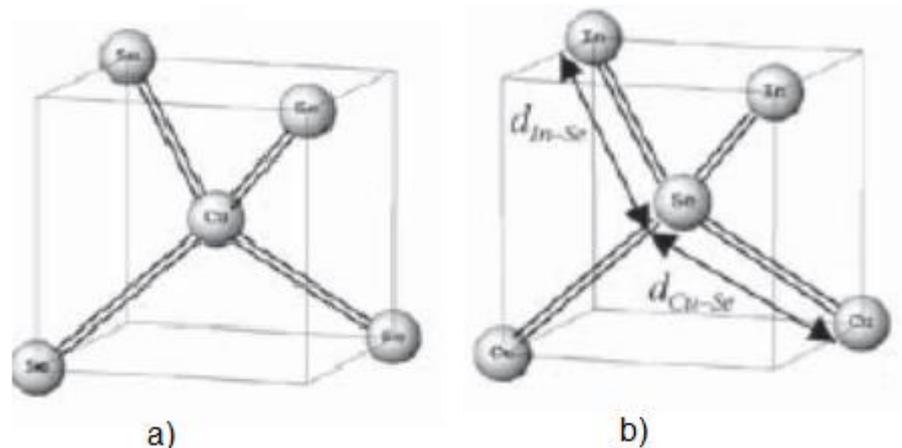


Figura 4: (a) Cátion de cobre no centro e os átomos de selênio formam o cubo (b) Ânion de selênio encontra-se no centro e os dois átomos de índio e os dois átomos de cobre formam o cubo (Hergert, F. et. al. 2006).

O disseleneto de cobre índio, exibe em geral uma banda proibida variando entre 0,85 eV e 1,50 eV, com um coeficiente de absorção $1 - 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, tornando-a ideal para aplicações de alta eficiência. Em laboratório eficiências de conversão de células CIS até 20% já foram relatadas, salientando que o disseleneto de cobre índio (CIS) é um material que pode equiparar e ser melhor que a tecnologia da célula solar a base de silício existente (Razykov, T. et al. 2011).

Somado a suas propriedades óticas os filmes finos de disseleneto de cobre índio possuem a vantagem de poderem apresentar-se como semicondutores do tipo p ou n dependendo de sua composição (Razykov, T. et al. 2011; Benaicha, M. et al. 2009). Ao mesmo tempo, vários problemas relacionados com filmes de CIS ainda não foram resolvidos; incluindo a dificuldade de se obter os cristais de elevada qualidade estrutural, em parte porque este material tem uma transição de fase entre a estrutura esfalerita e calcopirita em determinadas temperaturas (Gorley, P. M., et. al. 2008).

2.3 Propriedades de filmes de disseleneto de cobre índio.

2.3.1 Propriedades estruturais e morfológicas.

Mahmoud, et. al. (2013) analisaram a morfologia dos filmes de disseleneto de cobre índio, estudados a partir de microscópio de força atômica (MFA) depositados sobre substrato de vidro por spray pirólise com variação de temperatura de deposição no intervalo de 150 a 300 °C, com a razão molar de cobre e índio igual a

([Cu] / [In] = 1), e a razão molar de selênio e índio sendo de ([Se] / [In] = 4). O ar comprimido foi utilizado como gás de atomização. A distância entre o bico atomizador e o substrato foi de 25 cm, a taxa de fluxo de gás de arraste de 25 mL/min e o tempo de deposição de 40 min.

Os autores relatam que as duas micrografias dimensionais obtidas por MFA de filmes CuInSe_2 depositados em 200 e 300 °C, ilustradas na Figura 5, revelam que os filmes possuem morfologia da superfície uniforme com uma distribuição homogênea de cristalitos. Foi observado aumento no tamanho de cristalito com o aumento da temperatura acompanhado da diminuição da rugosidade da superfície. Estes dados são consistentes com os resultados de DRX onde a presença de picos indesejáveis diminui com o aumento da temperatura de deposição. Também a espessura dos filmes diminui com o aumento da temperatura de deposição.

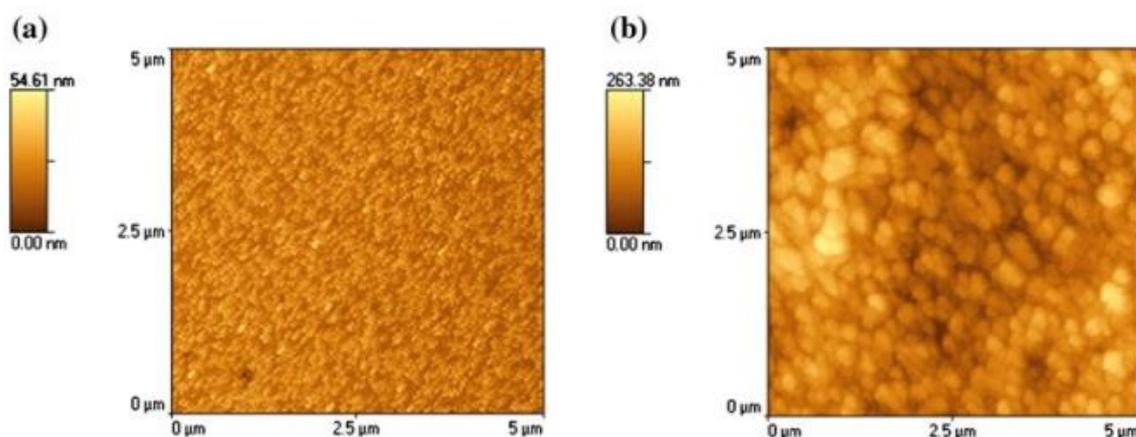


Figura 5: Micrografias obtidas por MFA para filmes de CIS depositados por spray-pirólise, sendo (a) filme depositado a 200 °C e (b) filme depositado a 300 °C (Mahmoud, et. al. 2013).

Mahmound, et. al. 2013, também analisaram a estrutura dos filmes de disseleneto de cobre e índio (CuInSe_2), depositados por spray pirólise em substrato de vidro, variando a temperatura do substrato. A Figura 6 mostra os difratogramas de raios X para diferentes relações Cu/In e temperaturas de substrato.

Os autores relatam que os difratogramas indicam que todos os filmes são policristalinos. O filme depositado a 150 °C, mostra a presença de fases indesejáveis como Cu_2O e CuSe . Isso pode ser atribuído à reação incompleta na deposição do composto CuInSe_2 devido à energia de calor limitada fornecida por esta baixa temperatura. Estas fases de impureza podem interferir nas propriedades do filme. Para a temperatura de deposição superior a 150 °C, as orientações (112) (220) e

(312) são detectadas, assim os filmes depositados apresentam a estrutura calcopirita. A intensidade do pico (112) aumenta com o aumento da temperatura. Os filmes depositados a 275 e 300 ° C exibem uma elevada cristalinidade e também outros picos de difração relacionados com a fase de CuInSe_2 , com pequena mudança em picos e posições que podem ser atribuídas a uma pequena quantidade de defeitos cristalinos que não pode ser detectada por DRX.

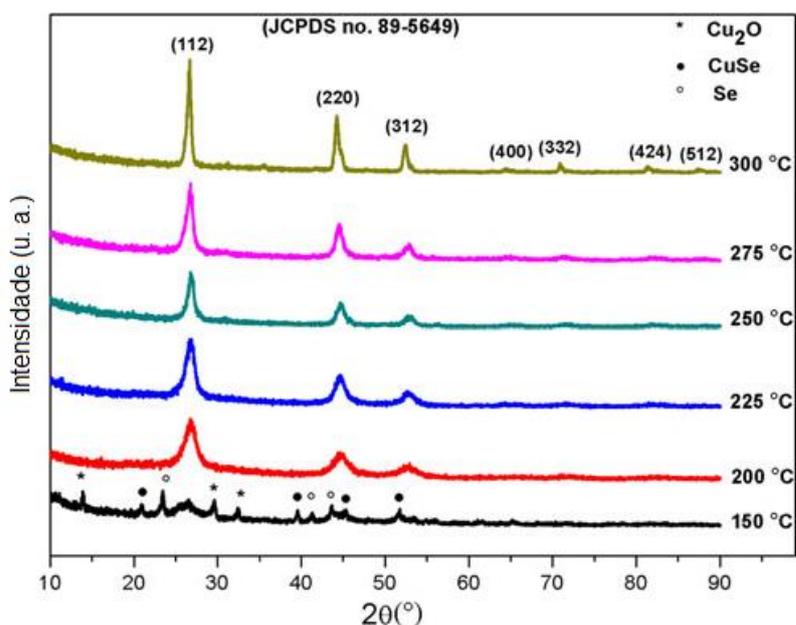


Figura 6: Difratogramas de raios X para filmes de CuInSe_2 depositados por spray-pirólise, com a razão molar de cobre e índio igual a $([\text{Cu}] / [\text{In}] = 1)$, razão molar de selênio e índio sendo de $([\text{Se}] / [\text{In}] = 4)$ e temperatura do substrato, variando na faixa de de 150 a 300 °C (Mahmound, et. al. 2013 - adaptado).

As propriedades estruturais dos filmes CuInSe_2 , depositados por spray-pirólise em substrato de vidro também foram analisadas por Alaa, et. al. (2008), utilizando um difratômetro de raios X JEOL (modelo JSDX 60PA). Os filmes analisados possuíam diferentes relações Cu/In , para variadas temperaturas de substrato, na faixa de 275 a 350°C, ver Figura 7. Os autores relatam que todas as amostras, independentemente da condição de preparação, mostram três picos principais, sendo observados em $2\theta = 26,68^\circ$; $44,28^\circ$; $52,58^\circ$ e um pico em $24,28^\circ$. A sequência e intensidade dos principais picos estão em conformidade com o padrão de JCPDF 80-0535. A linha adicional observada em $2\theta = 24,28^\circ$ é identificada por Cu_{2-x}Se . Esta fase é detectada quando a relação Cu / In é igual a 0,96 e também, nas temperaturas de substrato de 275, 300 e 350 °C.

Os picos de (112), (204/220) e (312) caracterizam a estrutura tetragonal do CIS. Estes picos foram identificados em todos os filmes, desse modo a fase de calcopirita obtida é independente tanto da temperatura do substrato quanto da relação Cu / In. Os efeitos destes parâmetros influenciaram no tamanho de cristalito e sua orientação.

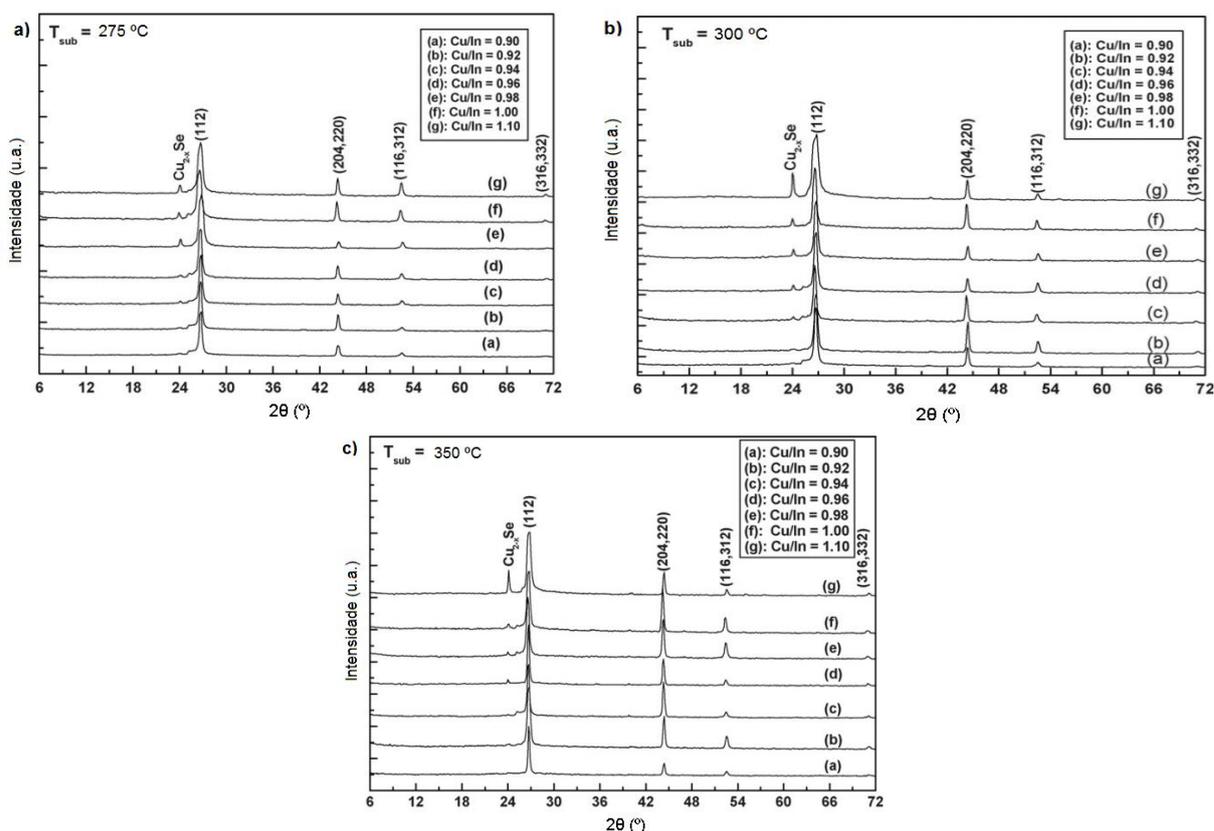


Figura 7: Difratoogramas de raios X para filmes de CuInSe_2 depositados por spray-pirólise, variando a relação Cu/In e a temperatura do substrato. (a) temperatura do substrato de 275 °C (b) temperatura do substrato de 300 °C e (c) temperatura do substrato de 350 °C (Alaa, et. al. 2008 – adaptado).

Samantilleke, et. al. (2011), desenvolveram células fotovoltaicas flexíveis de CuInSe_2 com a seguinte estrutura $\text{Mo/CuInSe}_2/\text{ZnS}/n^+\text{-ZnO}/\text{Ni}$. A eletrodeposição de CuInSe_2 , técnica utilizada para a deposição do filme, foi realizada usando um potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT302N), numa configuração de três elétrodos. A caracterização estrutural foi realizada utilizando difração de raios X e espectroscopia Raman. A Figura 8 mostra os difratogramas de raios X correspondentes: o difratograma (a) mostra os picos do filme como depositado, pode-se observar os picos característicos do CIS, estando em conformidade com os

dados do JCPDS 00-040-1487. Já o difratograma (b) mostra os picos das amostras tratadas termicamente a 450 °C durante uma hora. A direção (112) do pico (26.58°) em (a), sugere a presença do composto binário Cu_{2-x}Se na estrutura. No entanto, a melhora acentuada na intensidade do pico (112) pico durante o tratamento térmico confirma a recristalização do CIS. As direções (204), (220) e (312) também se apresentam com maior intensidade após o tratamento térmico sugerindo uma melhoria na estrutura policristalina.

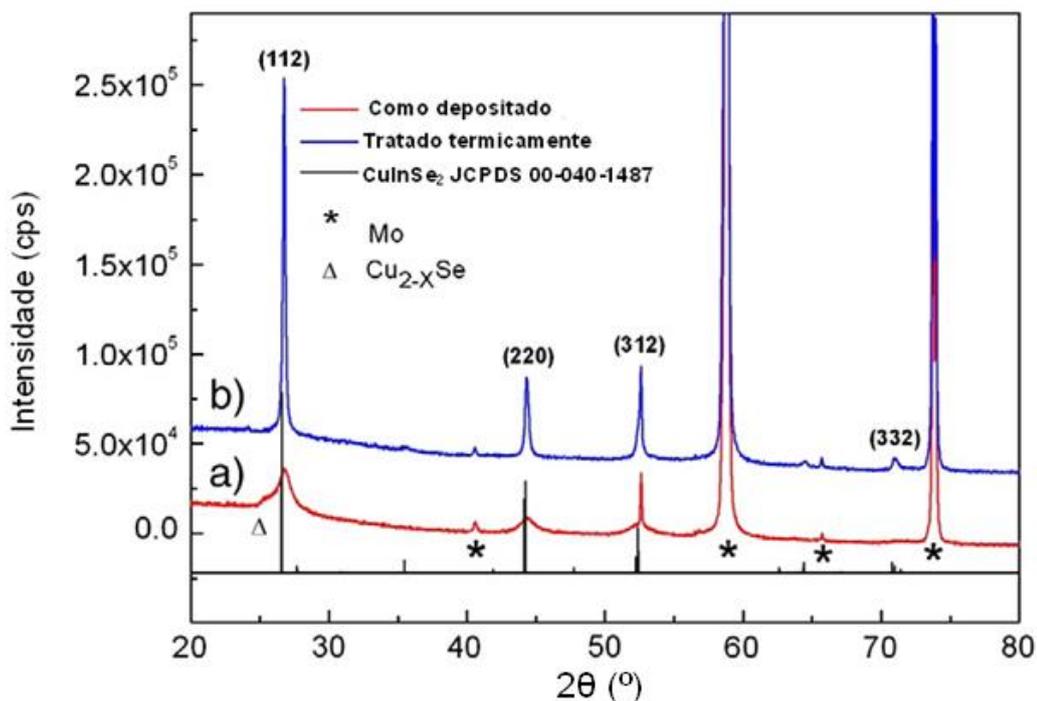


Figura 8: Difratogramas de raios X para filmes de CIS, depositados por eletrodeposição, em (a) difratograma do filme como depositado e (b) difratograma do filme tratado termicamente a 450 °C durante 1h (Samantilleke, et. al. 2011 - adaptado).

A morfologia dos filmes de CIS também foi analisada por Samantilleke, et. al. (2011) através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 9 mostra que o material como depositado apresenta tamanhos de grãos entre 10 a 300 nm e o material tratado termicamente com grãos de 300nm a 1µm. Os resultados da análise de grãos obtidos por DRX e análises morfológicas feitas por MEV ambos sugerem que filmes de CIS depositados sobre substratos flexíveis são semelhantes em estrutura aos depositados sobre substratos de vidro. O tratamento térmico realizado durante uma hora a 450 °C proporcionou o aumento do tamanho de grão. Apesar de melhorar o tamanho de cristalito, ocorreu o desenvolvimento de fissuras na

superfície devido à tensão residual, o que pode não ser evitado quando o filme for submetido a uma temperatura superior a 450 ° C.

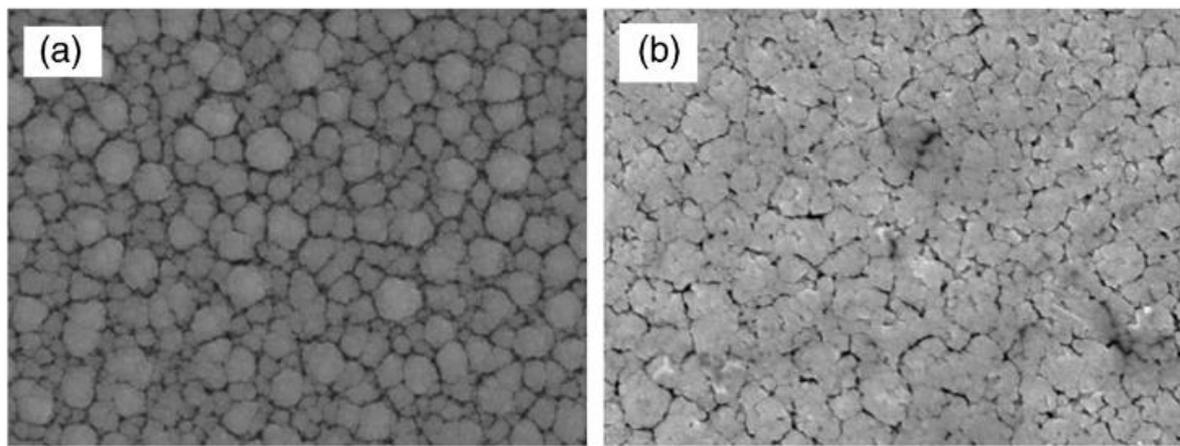


Figura 9: Micrografias obtidas por MEV para filmes de CIS depositados por eletrodeposição, sendo (a) filme como depositado e (b) filme após tratamento térmico (Samantilleke, et. al. 2011).

Meglali, et. al. (2013), também analisaram a estrutura e morfologia dos filmes de CIS depositados pela técnica de eletrodeposição. As caracterizações também foram efetuadas respectivamente, por meio da técnica de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os filmes foram depositados com diferentes concentrações da relação $[Se] / [Cu+In]$, sendo definida como x ($x = [Se]/[Cu+In]$). A Figura 10 apresenta os difratogramas de raios X dos filmes. Como pode ser visto as principais linhas de difração características que indicam o composto ternário $CuInSe_2$ estão localizadas para valores aproximados de $2\theta = 26,58^\circ$, $44,14^\circ$, $52,5^\circ$ e $81,46^\circ$, quando se encontra os respectivos picos: (112), (204), (220), (312), (116), (424) e (228). Estes picos estão de acordo com os dados do padrão JCPDS40-1487.

Filmes depositados com $x < 0,8$ apresentaram apenas a fase CIS calcopirita tetragonal, sem picos relacionados com qualquer fase secundária. No entanto, para filmes, com $x = 1,3$, os picos representativos da fase CIS são reduzidos, alguns deles tais como os picos localizados em 2θ aproximadamente igual a $52,5^\circ$ e $81,46^\circ$ não são mais visualizados. Os autores mencionam que este fato pode ter ocorrido devido ao aumento da concentração de selênio e a presença da fase de $CuSe$.

A morfologia dos filmes analisada por MEV é mostrada na Figura 10 (a-d). Todos os filmes mostram uma morfologia de superfície lisa e uniforme. O filme

depositado com $x = 0,4$ é caracterizado por uma estrutura densa, com distribuição de grãos de forma homogênea.

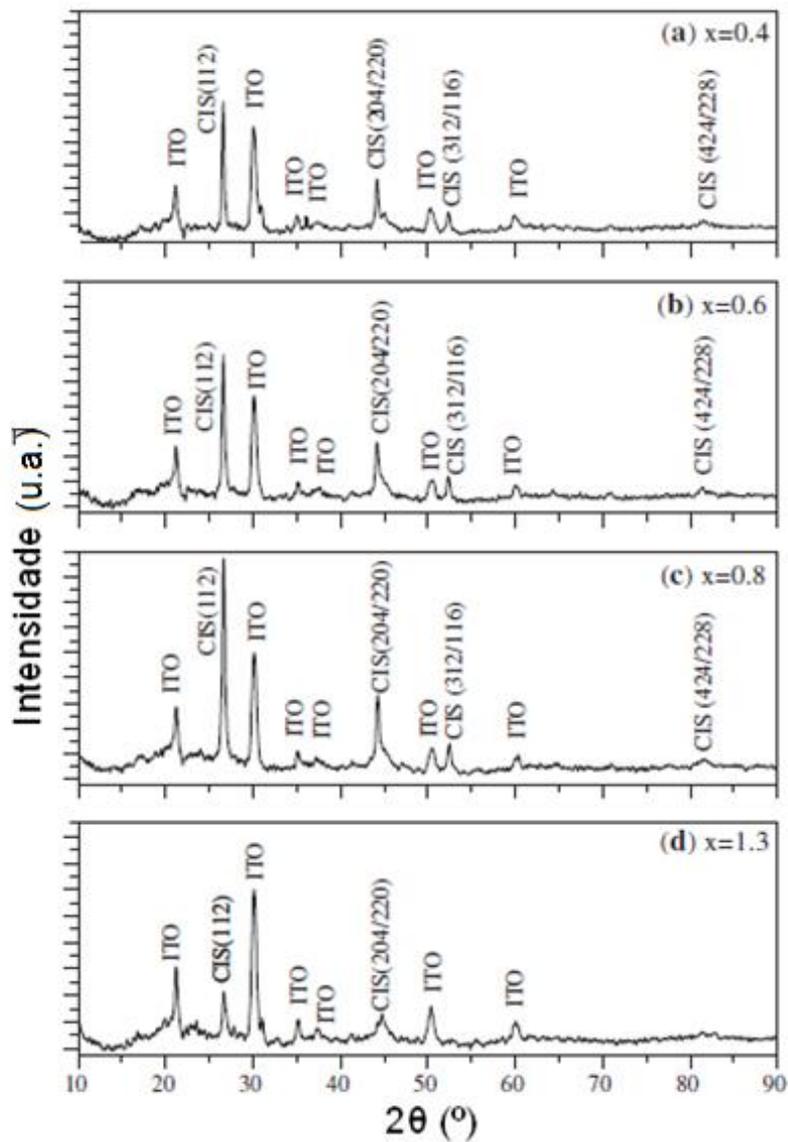


Figura 10: Difratogramas de raios X de filmes CIS depositados em substrato de vidro recoberto com ITO por eletrodeposição, em diferentes proporções de $x=[\text{Se}] / [\text{Cu}+\text{In}]$, em (a) $x=0,4$; (b) $x=0,6$; (c) $x=0,8$ e (d) $x=1,3$ (Meglali, et. al. 2013 - adaptado).

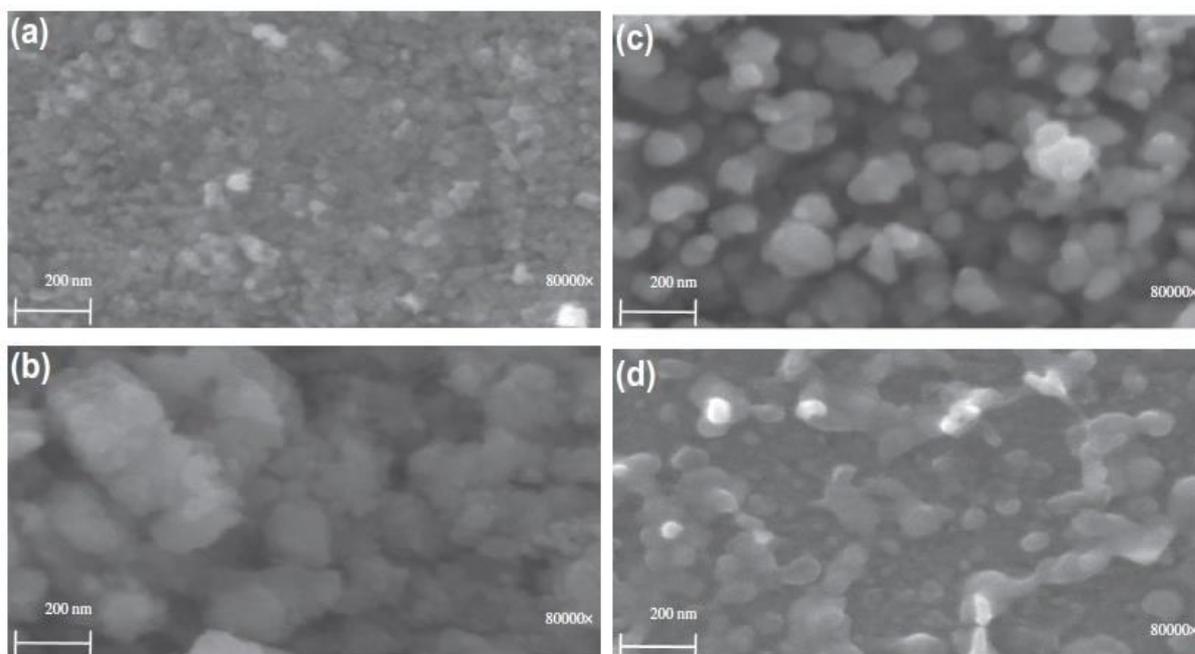


Figura 11: Micrografias obtidas por MEV para filmes de CIS, depositados por eletrodeposição com diferentes proporções de x, (a) $x=0,4$; (b) $x=0,6$; (c) $x=0,8$ e (d) $x= 1,3$ (Meglali, et. al. 2013).

O trabalho realizado por Shah et. al. (2009) mostra a caracterização morfológica e estrutural dos filmes de disseleneto de cobre índio, depositados sobre substrato de vidro por evaporação com variação de temperatura de substrato. Posteriormente, os filmes passaram por um tratamento térmico durante um período de aproximadamente 10 min. A caracterização estrutural dos filmes foram realizadas utilizando um difratômetro de raios x (DRX) D-Max-III Rigaku, com 2θ variando de 10° a 80° , e uma taxa de varredura de $0,05^\circ\text{s}^{-1}$.

A Figura 12 mostra as difratogramas de raios X obtidos para filmes de CuInSe_2 com 300 nm de espessura preparados em diferentes temperaturas de substrato e tratados termicamente a 300°C . A análise de DRX dos filmes depositados em diferentes temperaturas de substratos (T_s) mostrou que todos os filmes apresentaram um intenso pico com orientação (112), exceto o filme depositado a 27°C , sendo este de natureza amorfa. Os autores observaram que, a intensidade e a largura dos picos e altura da linha de difração são dependentes da temperatura do substrato, já que, para o filme depositado a 300°C , diminuiu a intensidade do pico de difração em $2\theta = 26,8^\circ$ devido ao filme apresentar deficiência de selênio. Os filmes depositados a 27°C que se apresentavam amorfos se tornam cristalinos quando recozidos a 300°C durante 1 hora. Os filmes que já se

apresentavam cristalinos antes do tratamento térmico, mostraram um aumento na intensidade do pico (112).

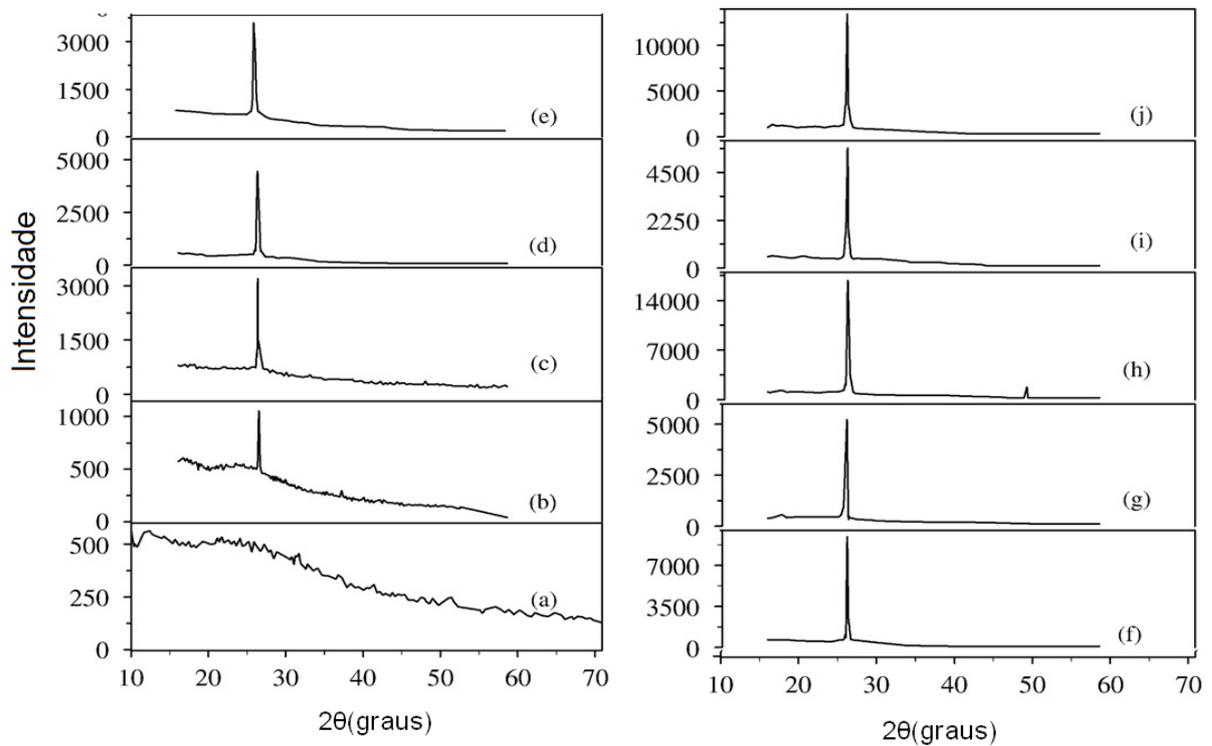


Figura 12: Difratogramas de raios X para filmes de CIS depositados por evaporação sobre substrato de vidro em função da variação da temperatura de substrato (T_s) e após tratamento térmico (T_t), sendo a) $T_s=27^\circ\text{C}$ b) $T_s=27^\circ\text{C}$ $T_t=300^\circ\text{C}$ c) $T_s=150^\circ\text{C}$ d) $T_s=150^\circ\text{C}$ $T_t=300^\circ\text{C}$ e) $T_s=300^\circ\text{C}$ f) $T_s=200^\circ\text{C}$ $T_t=300^\circ\text{C}$ g) $T_s=250^\circ\text{C}$ h) $T_s=250^\circ\text{C}$ $T_t=300^\circ\text{C}$ i) $T_s=300^\circ\text{C}$ j) $T_s=300^\circ\text{C}$ $T_t=300^\circ\text{C}$ (Shah, N. M. et. al. 2009).

Shah et. al. (2009), também analisaram a morfologia dos filmes de disseleneto de cobre índio, estudados a partir de microscópio de força atômica (MFA) depositados sobre substrato de vidro por evaporação com variação de temperatura de substrato. A morfologia dos filmes é apresentada na Figura 13. Segundo os autores a imagem do filme crescido a 200°C revela uma densa estrutura de grãos. A forma irregular dos grãos indica que o substrato sob baixa temperatura de deposição, não gera uma energia cinética suficiente para a coalescência dos grãos. Quando esta temperatura é elevada para 250°C , a estrutura cristalina e contornos de grãos se tornam aparentes. O tratamento térmico dos filmes melhora a cristalinidade.

O crescimento e morfologia dos grãos dependem da temperatura de deposição. Os átomos ou moléculas evaporadas chegam à superfície do substrato e adquirem uma grande energia térmica e, portanto, uma grande mobilidade, quando depositados a temperaturas de substrato mais elevadas. Isto aumenta a distância de difusão dos átomos ou moléculas evaporados. O resultado da colisão inicia a nucleação e melhora a formação de ilhas de forma a crescer filmes contínuos com grãos maiores (Shah, et. al. 2009).

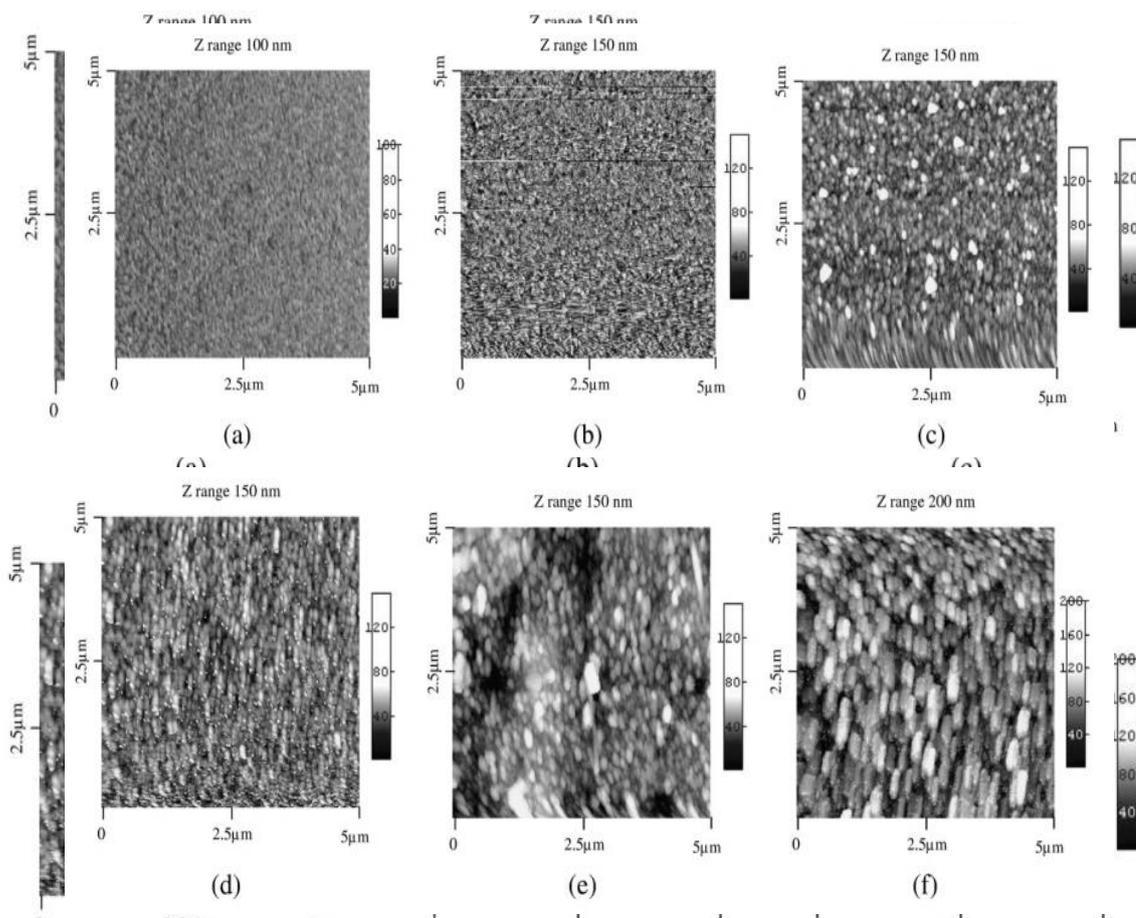


Figura 13: Imagens de MFA de filmes CuInSe, depositados por evaporação variando a temperatura de deposição. a) $T_s=200\text{ }^\circ\text{C}$, b) $T_s=200\text{ }^\circ\text{C}$ $T_t=300\text{ }^\circ\text{C}$, c) $T_s=250\text{ }^\circ\text{C}$, d) $T_s=250\text{ }^\circ\text{C}$ $T_t=300\text{ }^\circ\text{C}$ e) $T_s=300\text{ }^\circ\text{C}$ f) $T_s=300\text{ }^\circ\text{C}$ $T_t=300\text{ }^\circ\text{C}$. (Shah et. al. 2009).

2.3.2 Propriedades óticas

A principal propriedade ótica a ser medida nos filmes de CIS, é sua transmitância ótica sendo esta a fração de luz incidente com um comprimento de onda específico, que passa por uma amostra. O método de medida consiste em

incidir uma radiação eletromagnética de comprimento de onda (λ) em meio não absorvente de índice de refração (n_0) perpendicularmente ao filme (Ohring, 1991).

A transmitância pode ser afetada por alguns fatores como:

- Perdas na reflexão, estando relacionadas diretamente com a rugosidade da superfície dos filmes que quanto mais espesso maior será a chance desse fato ocorrer.
- Absorção dos filmes, que está ligada com o número de portadores livres.

A intensidade da radiação incidente (I_0) sobre o filme, corresponde a soma das intensidades da radiação absorvida (I_a), transmitida (I_t) e refletida (I_r), como pode ser observado na Figura 14.

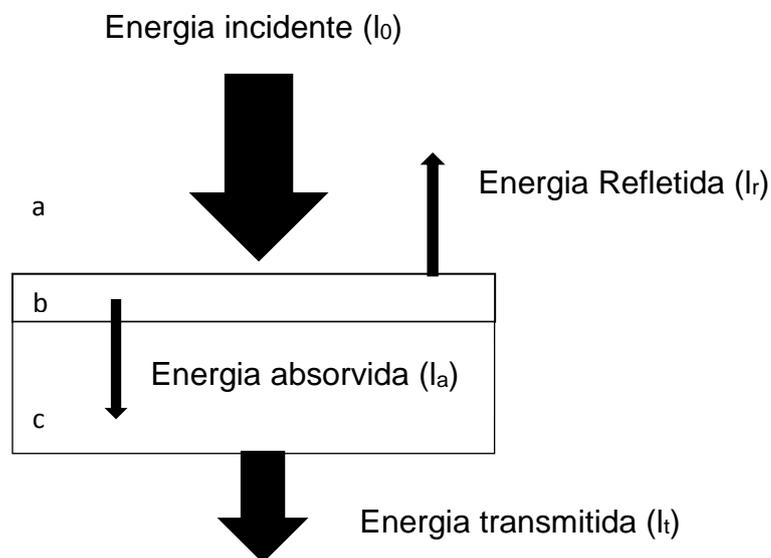


Figura 14: Diagrama esquemático do comportamento da radiação incidente em um filme. Onde a, b e c representam respectivamente: ar, filme e substrato (Faria Filho, 2012 – adaptado).

Espectros de transmitância ótica de filmes de CIS, depositados por spray-pirólise em substrato de vidro foram analisados por Alaa, et. al. (2008) utilizando um espectrofotômetro de feixe duplo no intervalo de comprimento de onda de 300-2500 nm. A Figura 15 mostra a variação da transmitância ótica dos filmes de CIS com comprimento de onda em função da relação Cu/In. Pode-se observar que a transmitância aumenta quando a razão cobre e índio diminui. Já nas amostras ricas em cobre tem-se uma redução na transmitância ótica. Os autores relatam que este fato pode ser devido a presença de $Cu_{2-x}Se$, por aumentar o número de portadores livres.

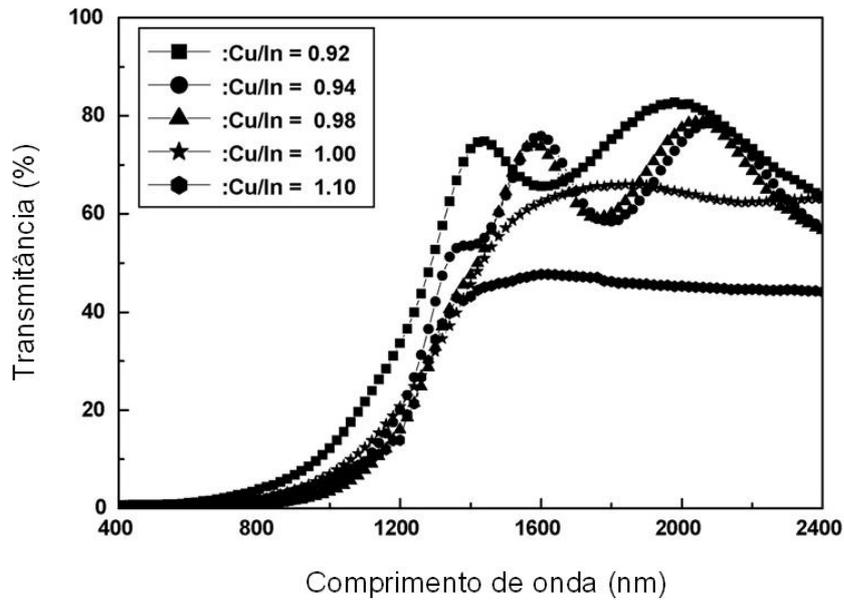


Figura 15: Variação do espectro da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de CIS depositados por Spray-pirólise em função da relação de Cu/In para uma temperatura de 300°C (Alaa, et. al. 2008 – adaptado).

Na Figura 16 são apresentadas as curvas da relação coeficiente de absorção pela energia do fóton dos filmes depositados por Alaa, et. al. 2008. Os autores relatam que com o aumento da relação Cu/In o coeficiente de absorção aumenta sendo na ordem de 10^4 . Valores do gap ótico das diferentes composições calculados por extrapolação das curvas $(\alpha h\nu)^2$ versus energia de fóton ($h\nu$) são mostrados na Figura 17, o aumento da relação Cu/In mudou o gap de energia para um valor mais baixo, fato que é atribuído pelos autores há uma melhor cristalinidade dos filmes. Os valores do gap ótico relatados variam de 0,92 a 1,25 eV.

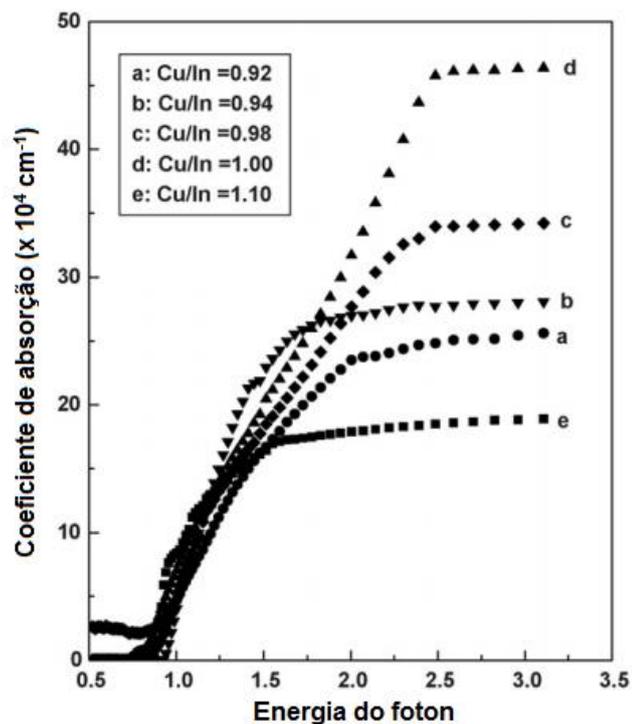


Figura 16: Coeficiente de absorção dos filmes de depositados por Spray-pirólise em função da relação de Cu/In para uma temperatura de 300°C (Alaa, et. al. 2008 – adaptado).

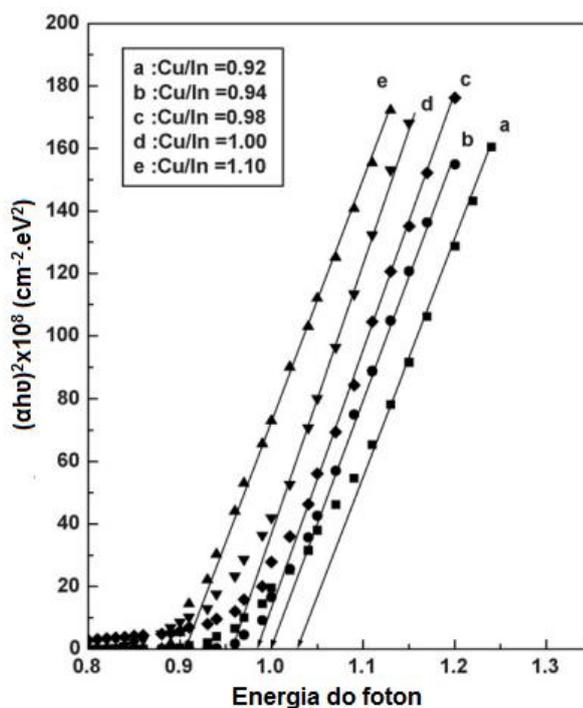


Figura 17: Curvas $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ dos filmes de depositados por Spray-pirólise em função da relação de Cu/In para uma temperatura de 300°C (Alaa, et. al. 2008 – adaptado).

Mahmoud, et. al. (2013), estudaram as propriedades óticas dos filmes de disseleneto de cobre índio, depositados sobre substrato de vidro por spray-pirólise com variação de temperatura de deposição no intervalo de 150 a 300 °C, com a razão molar de cobre e índio igual a ($[Cu] / [In] = 1$), e a razão molar de selênio e índio sendo de ($[Se] / [In] = 4$). Essas propriedades foram analisadas por espectrofotômetro Jasco V750 UV-VIS-NIR. Os espectros de transmitância podem ser observados na Figura 18.

De acordo com os autores a transmitância dos filmes aumenta com o aumento da temperatura de deposição, fato atribuído ao decréscimo da espessura do filme. O aumento da temperatura de deposição faz reduzir a banda de proibida devido ao aumento da cristalinidade e o aumento da razão cobre/índio.

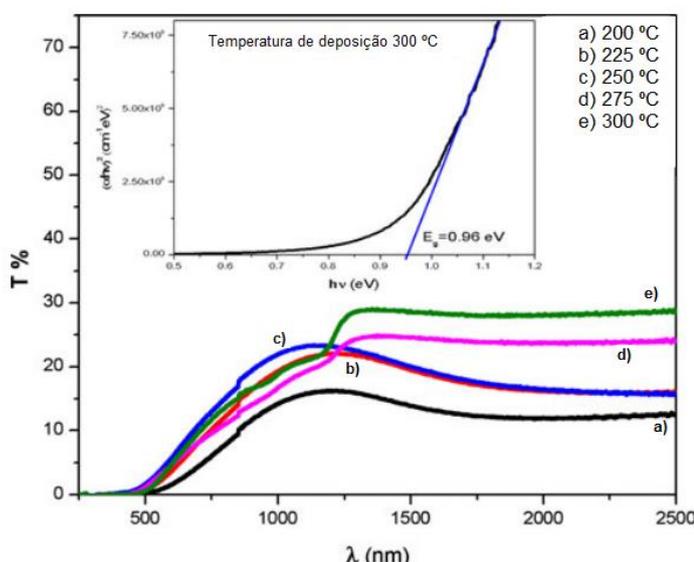


Figura 18: Transmitância de filmes $CuInSe_2$, depositados por spray-pirólise variando a temperatura de deposição entre 150 a 300 °C (Mahmoud, et. al. 2013).

Meglali, et. al. (2013) realizaram o estudo da transmitância em filmes de $CuInSe_2$, depositados pela técnica de eletrodeposição sendo realizada por meio de raios UV-Vis-NIR (Shimadzu UV-3101) no comprimento de onda na faixa de 200-1800nm. Como já foi mencionado anteriormente no item das propriedades estruturais, os filmes foram depositados com diferentes concentrações da relação $[Se]/[Cu+In]$, sendo definida como x ($x = [Se]/[Cu+In]$). Os espectros de transmitância dos filmes de CIS em relação ao comprimento de onda em nanômetros podem ser observados na Figura 19. Na Figura 20 é representada pela extrapolação das curvas $(\alpha hv)^2$ versus (hv) os valores de gap obtidos por Meglali, et. al. (2013), sendo estes de 0,96 a 1,20 eV.

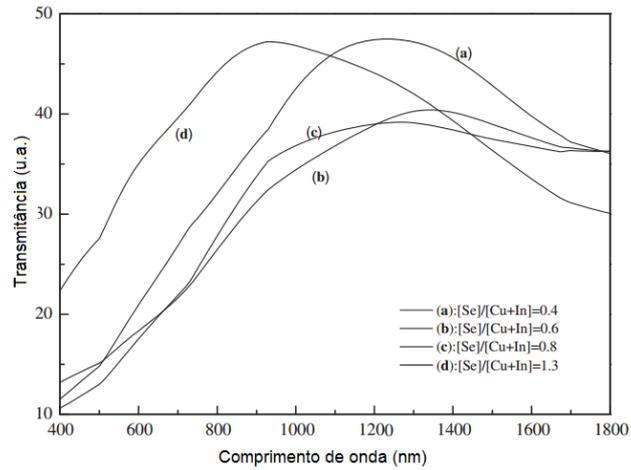


Figura 19: Variação do espectro da transmitância na faixa de UV-visível em função do comprimento de onda para filmes de CIS depositados por eletrodeposição, com diferentes concentrações da relação $[Se] / [Cu+In]$ (Meglali, et. al. 2013 – adaptado).

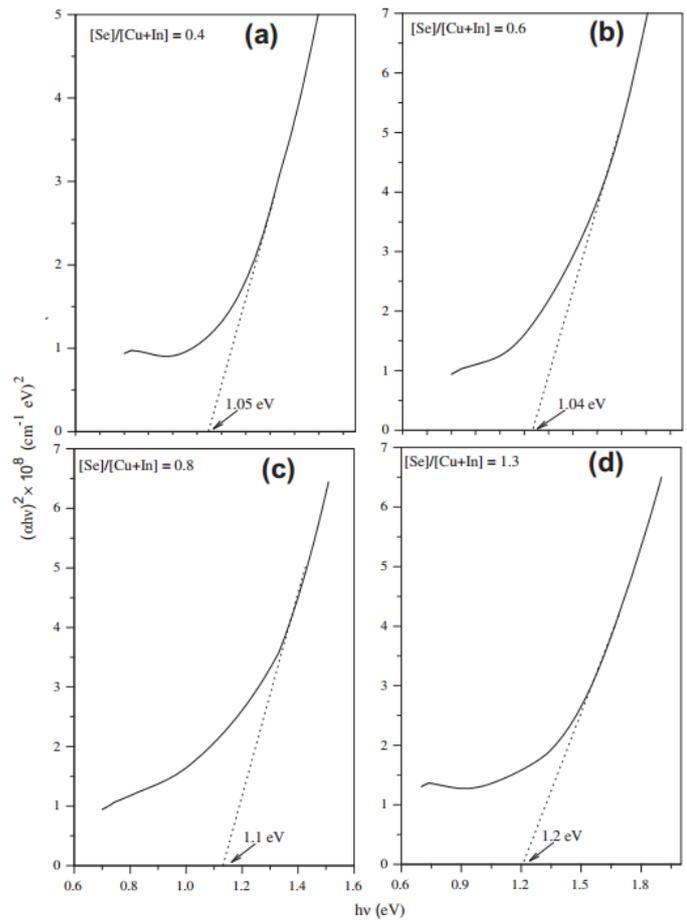


Figura 20: Curvas $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ dos filmes de depositados por eletrodeposição, com diferentes concentrações da relação $[Se] / [Cu+In]$ (Meglali, et. al. 2013 – adaptado).

2.3.3 Propriedades elétricas

A resistividade (ρ), mobilidade (μ) e a concentração de portadores (n e p) são algumas das propriedades elétricas a serem observadas em um filme. A resistividade elétrica consiste em uma particularidade de cada material, que equivale a dificuldade de transporte do fluxo de elétrons pela rede de átomos do material em estudo (Rezende, 1996).

A mobilidade pode ser entendida como a facilidade com que um portador se movimenta diante da ação de um campo elétrico externo. Também é um parâmetro dependente da temperatura, diminuindo com o aumento da temperatura devido ao aumento dos choques dos elétrons com as vibrações térmicas da rede (Rezende, 1996).

A condutividade elétrica dos filmes CIS depositados por eletrodeposição em substrato de vidro/ITO foram estudadas por Meglali, et. al. (2013), utilizando o método de quatro pontas em temperatura ambiente. A variação da condutividade elétrica com proporção de x , sendo $x = [\text{Se}] / [\text{Cu} + \text{In}]$ é mostrada na Figura 21.

Através das análises dos dados obtidos estes distinguiram duas regiões: (I) a região I ($0,4 < x < 0,6$), onde a condutividade elétrica é decrescente, chegando a um valor mínimo em torno $4 \times 10^2 \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$; (II) a região II ($0,6 < x < 1,3$), onde a condutividade elétrica está aumentando de acordo com x , como mostra a Figura 21. Como a condutividade elétrica é proporcional à concentração de portadores livres e sua mobilidade, os autores relatam que, na região I a diminuição da condutividade elétrica é uma consequência da redução do tamanho de cristalito. Foi ressaltado que a redução do tamanho do cristalito é acompanhada por uma diminuição na mobilidade dos elétrons livres, contribuindo para a redução da condutividade.

Na região II, a condutividade elétrica é uma crescente função de x , apesar da redução do tamanho de cristalito e banda proibida cada vez maior. Esse fato foi explicado pelos autores pelo aumento da concentração de elétrons livre, devido defeitos intersticiais de cobre Cu_i e vacâncias de cobre V_{Cu} .

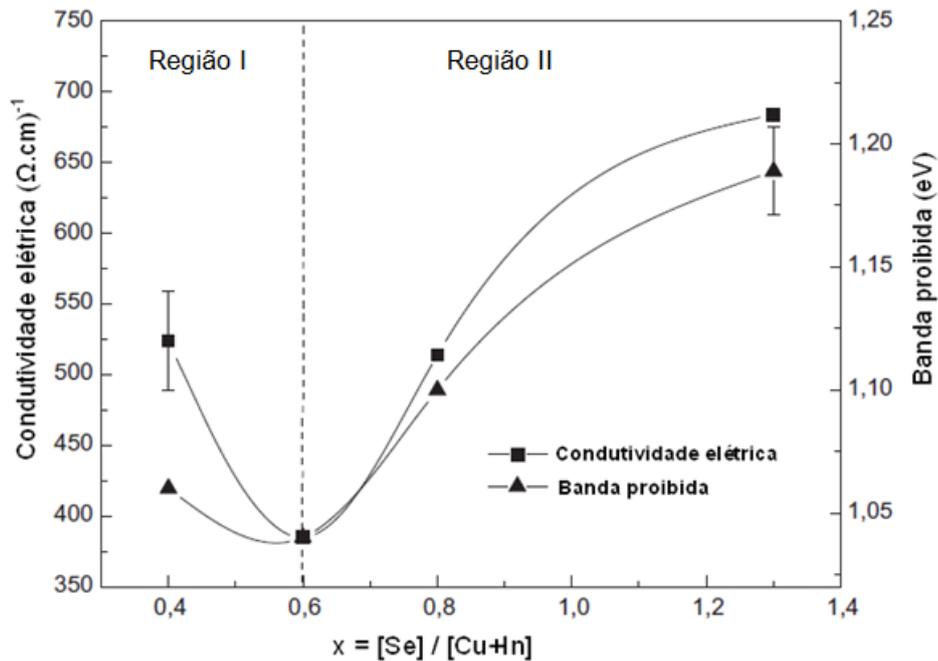


Figura 21: Variação da condutividade elétrica e banda proibida para filmes de CIS depositados por eletrodeposição em substrato de vidro/ITO em função de $x=[\text{Se}]/[\text{Cu}+\text{In}]$ (Meglali, et. al. 2013 - adaptado).

Deshmukh, et. al. 2012 analisaram a condutividade elétrica dos filmes de disseleneto de cobre e índio ($\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$), depositados por spray-pirólise, por meio do método de duas pontas no intervalo de temperatura de 27 a 227°C . Os filmes foram depositados variando-se as concentrações de cobre e índio, mantendo a de selênio constante. Os filmes foram identificados como semicondutores.

Através das análises foi observado que a condutividade elétrica aumentou continuamente com o aumento dos valores de x até 0,4, e em seguida reduzindo para valores superiores a este. Sendo que a concentração de índio e cobre variando com seguinte relação (x) e $(1-x)$ respectivamente, com $0 < x < 1$. Esse aumento pode ser relacionado com o aumento do tamanho de cristalito a redução da banda proibida, diminuindo a resistividade dos mesmos, como mostra a Figura 22. Os filmes mostraram um energia de ativação de 0,38 eV para filme com maior concentração de cobre e de 0,52 eV para filme de menor concentração de cobre.

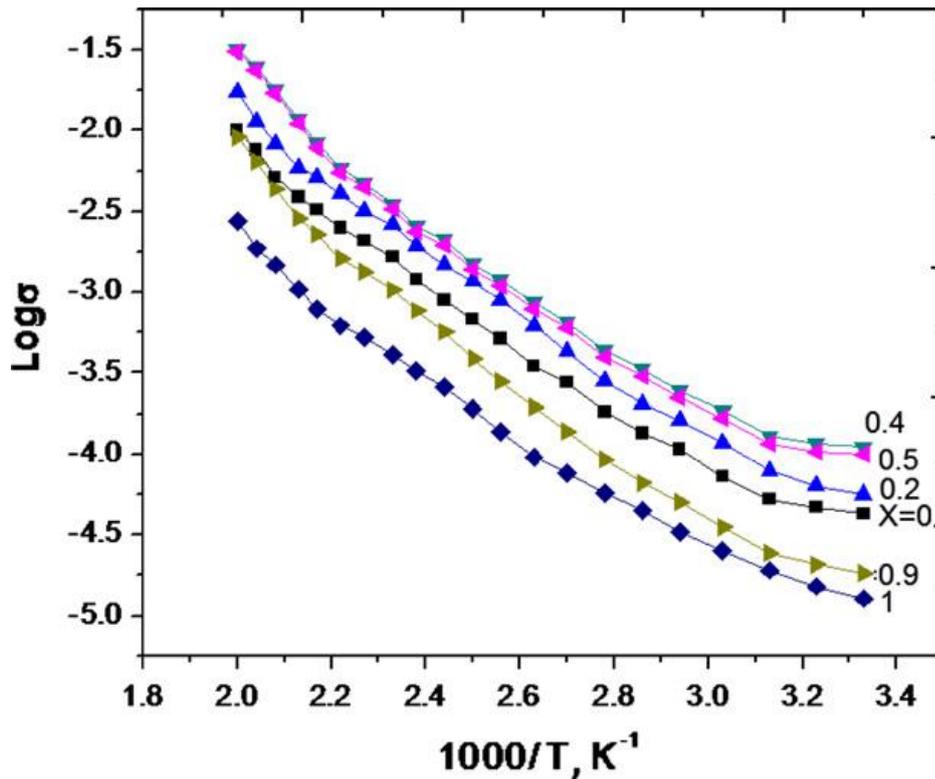


Figura 22: Dependência da variação da condutividade elétrica em função da temperatura para filmes de $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ depositados por spray-pirólise, com a concentração de cobre e índio variando para $(1-x)$ e (x) respectivamente, sendo $0 < x < 1$ (Deshmukh, et. al. 2012).

O estudo realizado por Deshmukh, et. al. 2012 através do efeito Hall para identificação dos portadores, mostraram que os portadores do tipo n foram detectados para os filmes de $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$, quando x variou de 0 e 0,4 e portadores do tipo p para valores de x maior que 0,4. Estes atribuíram o fato, a deficiência de selênio para filmes com maior concentração de cobre e menor concentração de índio e um aumento do selênio para os filmes com maior concentração de índio do que cobre, já que o teor de selênio nos filmes é maior para aqueles que possuem elevada concentração de índio.

A caracterização elétrica do disseleneto de cobre e índio, depositados por spray-pirólise em substrato de vidro, no intervalo de temperatura de 150 a 300 °C; com a razão molar de de cobre e índio igual a $([\text{Cu}] / [\text{In}] = 1)$, e a razão molar de selênio e índio sendo de $([\text{Se}] / [\text{In}] = 4)$, foi realizada por Mahmoud, et. al. 2013.

A Figura 23 mostra a variação da condutividade elétrica em função da temperatura.

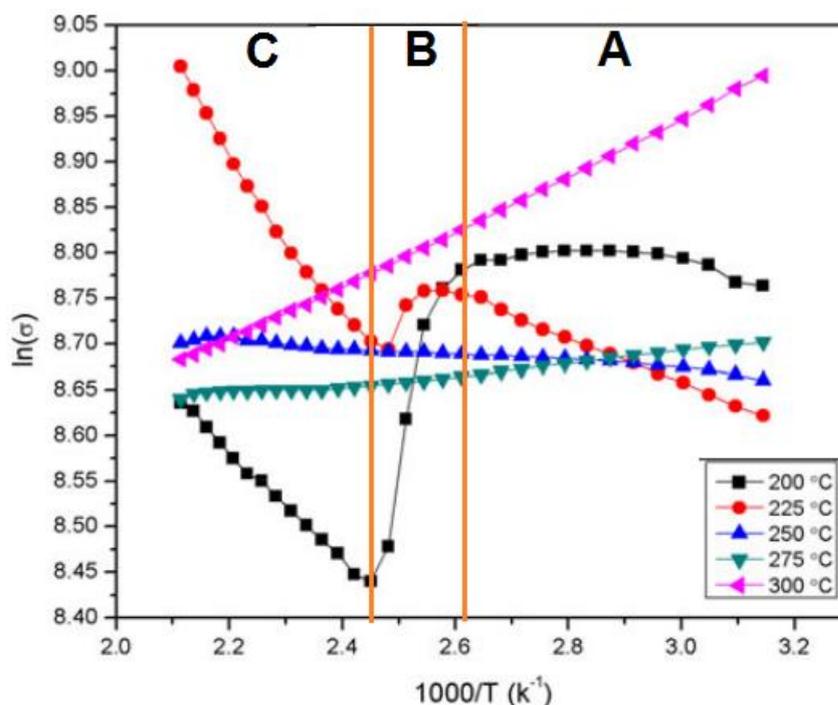


Figura 23: Dependência da variação da condutividade elétrica em função da temperatura para filmes de CuInSe_2 depositados por spray-pirólise, no intervalo de temperatura de deposição de 150 a 300 °C; com a razão molar de de cobre e índio igual a $([\text{Cu}] / [\text{In}] = 1)$ e a razão molar de selênio e índio sendo de $([\text{Se}] / [\text{In}] = 4)$ (Mahmound, et. al. 2013).

Os autores relatam que para amostras preparadas a 200 e 225 ° C se pode observar que existe um indício de comportamento de um semiconductor extrínseco. Isso devido as três regiões que surgem, já que apresenta diversas impurezas ativas. O gráfico nestas duas temperaturas revela três regiões características A, B, C. A região A corresponde a condutividade devido a presença de impurezas no semiconductor, pois nesta existe a ionização das impurezas. A condutividade nesta região depende menos da temperatura e da mobilidade.

Na região B, os autores relatam que todas as impurezas são ionizadas, porém, esta ainda não representa uma característica intrínseca devido aparecer um trecho que mostra a depressão característica de temperatura de transição para o regime de condução intrínseca. Nesta região a concentração de portadores é aproximadamente constante e igual a concentração de impurezas ionizadas. A condutividade elétrica nesta região depende da temperatura e da mobilidade dos portadores, como a vibração térmica faz reduzir a mobilidade percebe-se a perda da condutividade, criando o vale visto no gráfico.

Na região C o comportamento de semicondutor intrínseco é evidenciado, pois a concentração de portadores de carga é igual a concentração de portadores intrínsecos, sendo a temperatura suficientemente alta.

A 250 °C o comportamento é de semicondutor apresentando apenas uma inclinação que pode ser devido à diminuição do efeito das fases de impurezas que foram encontrados nas amostras depositadas em temperaturas mais baixas. Nas temperaturas de deposição de 275 e 300 °C o material adquiriu um comportamento metálico, devido ao aumento do tamanho dos cristalitos em função do aumento da temperatura de deposição. Possivelmente isto se deu em função da degeneração dos portadores no filme CIS devido a defeitos na estrutura cristalina e ou aumento da razão cobre e índio. Este comportamento é devido a diminuição da banda proibida destas amostras.

Shah et. al. (2009) analisaram a variação da condutividade elétrica em relação a temperatura. Os filmes foram depositados em substratos de vidro pela técnica de deposição de evaporação, com proporção estequiométrica de 1:1:2, em uma ampola de quartzo, em diferentes temperaturas. As amostras foram aquecidas sem iluminação no intervalo de 300 a 400 K, enquanto a resistência foi medida continuamente. A Figura 24 mostra o aumento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura, caracterizando todos os filmes como semicondutores.

A energia de ativação foi calculada para as três temperaturas de deposição 150, 250 e 300 °C e após o tratamento térmico, sendo de 154, 80 e 67 meV, respectivamente. A diminuição da energia de ativação para os filmes após o tratamento térmico e filmes de maior temperatura de deposição foi atribuída pelos autores ao fato de que com esses processos ocorre um aumento no tamanho dos grãos, melhorando a cristalinidade. Assim o resultado da caracterização elétrica dos filmes depositados em diferentes temperaturas de substratos revelou valores de resistividade na faixa de 0,15 a 20 Ω .cm.

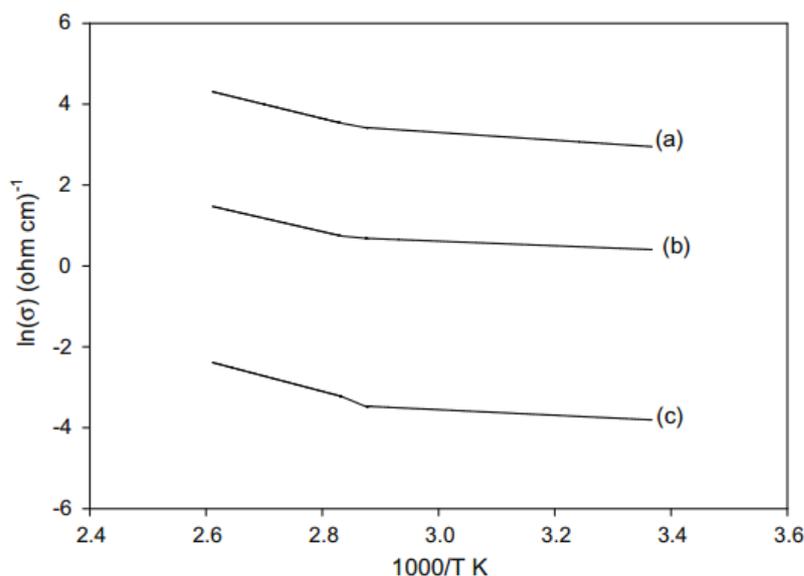


Figura 24: Dependência da variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida para filmes de CuInSe_2 depositados por evaporação, em função da variação da temperatura de substrato, sendo a) $T_s = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ b) $T_s = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ c) $T_s = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ (Shah, et. al. 2009).

2.4 Técnicas de deposição

As técnicas de deposição de filmes de CIS para fabricação de células solares usando métodos à vácuo como a pulverização catódica (sputtering) e evaporação resultam em filmes com qualidade e, propiciam a produção de células de alta eficiência de conversão. Por serem técnicas que empregam o vácuo, geram desvantagens na sua utilização como o elevado custo dos equipamentos, das matérias primas e lentidão no processo de fabricação. No entanto, métodos sem a utilização do vácuo como o spray-pirólise e a deposição por eletrodeposição, possuem um baixo custo na sua utilização e produção de células fotovoltaicas de alto desempenho. Assim despertam o interesse dos grupos de pesquisas altamente interessados em células solares com baixo custo (Matsuyoshi, H. 2011 e Samantilleke, A.P. et. al., 2011).

2.4.1 Spray-pirólise

O método de deposição de filmes por spray-pirólise é uma variante dos processos de deposição química a partir da fase vapor, denominado CVD (*Chemical Vapor Deposition*), onde os filmes são formados pela reação química de espécies na superfície do substrato aquecido, geralmente envolve temperaturas de aproximadamente 400 °C (Ferreira, 2008).

A técnica de spray-pirólise consiste em incidir uma solução aquosa (cloretos, acetatos, nitratos, etc), contendo cátions solúveis do composto de interesse, sobre um substrato pré-aquecido. O spray quando entra em contato com o substrato aquecido ocorre vaporização dos compostos voláteis e consequente decomposição térmica na superfície do substrato formando um filme fino (Ohring, M., 1991).

Na Figura 25 é apresentada uma ilustração simplificada desta técnica de deposição. Os principais parâmetros de deposição envolvidos nesta técnica são o tipo de sal a ser utilizado, a concentração (C (M)), o fluxo da solução precursora (Φ_s (mL/min)), o tipo e a temperatura do substrato (T_s (°C)), a distância entre o bico atomizador e o substrato (d (cm)) e o tempo de deposição (t (min)).

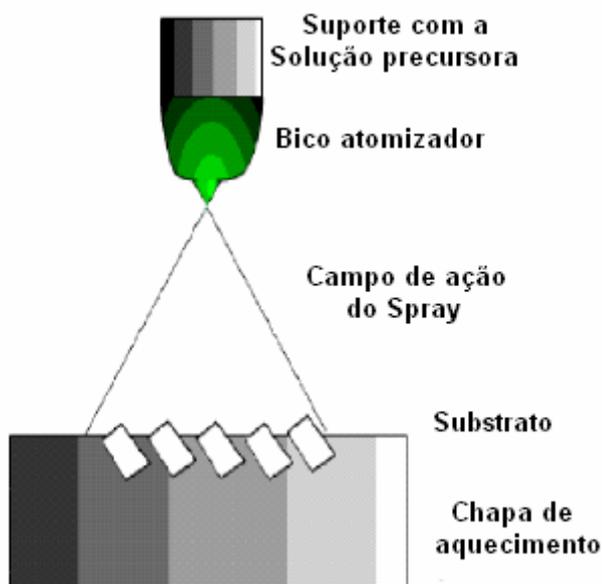


Figura 25: Esquema do sistema de deposição pelo método de spray-pirólise (Guimarães, V. F., 2009).

A deposição de spray-pirólise mecânico por gás pressurizado (DSP) é um processo integrado, que consiste de três passos consecutivos: atomização do

líquido em forma de gotas, viagem das gotas com a atomização do gás e deposição das gotas para a reforma tridimensional (Patil, B.B. et.al., 2007).

Destaca-se também por ser considerada simples e de baixo custo de energia, é empregada com bastante eficiência em relação às técnicas que empregam vácuo. Sua aplicação estende-se a nível industrial, onde é empregada para recobrir grandes áreas superficiais (Viana, C., 2001).

No capítulo 5 está todo o processo detalhado da utilização desse tipo de sistema de deposição.

Deshmukh, et. al. 2012, produziram filmes de disseleneto de cobre índio usando o método de spray-pirólise. Os parâmetros importantes para a deposição de filmes de CuInSe_2 foram a temperatura do substrato, o fluxo da solução precursora e o tempo durante o qual o processo de deposição foi realizado. Os sais precursores utilizados foram: cloreto de cobre, dióxido de selênio e tricloreto de índio

Primeiramente, a deposição foi realizada mantendo o fluxo e o tempo de deposição constante, variando-se a temperatura do substrato. Assim constataram que substratos submetidos a temperaturas baixas, os filmes demonstram não uniformidade e porosidade e apresentam baixa aderência, isso se deve a decomposição incompleta das gotículas pulverizadas, resultando na precipitação na interface filme/substrato levando à fácil desprendimento. A uma temperatura de deposição de cerca de 400°C , a energia térmica é suficiente para decompor as gotículas na superfície do substrato, levando à espessura uniforme. Para temperaturas superiores ocorre rápida evaporação causando depósitos mais finos, não uniformes e trincados.

Posteriormente, estes autores variaram o fluxo da solução precursora, mantendo constantes os outros parâmetros. Os filmes tiveram um crescimento de sua espessura até um fluxo de solução de $5\text{mL}/\text{min}$, para deposições acima deste valor sua espessura diminui devido ao fato que nem todas as moléculas presentes nas gotículas pulverizadas terão tempo suficiente para se decompor no substrato permanecendo como precipitados.

Em um terceiro momento, o fluxo da solução precursora e a temperatura de substrato foram mantidos constantes em $5\text{mL}/\text{min}$ e 400°C , alternando o tempo de deposição. A espessura dos filmes foi crescendo quase linearmente até um tempo de 8 min, ocorrendo então uma saturação. Isso pode estar relacionado com o fato de que a superfície do filme está completa depois de um certo tempo de deposição, não

aceitando mais nucleações sobre o filme.

Estes autores reportam que os melhores resultados foram obtidos para os seguinte conjunto de parâmetros: temperatura de substrato 400 °C , tempo 8 min, fluxo da solução precursora 5 mL/min, a distância entre o bico atomizador e o substrato de 30 cm e a pressão do gás de arraste de 1,2 kgf/m². Fisicamente, os filmes CuInSe₂ ficaram fortemente aderidos à superfície do substrato, com uma cor castanho chocolate.

Apesar de se tratar de uma técnica simples se comparada a outras existentes na atualidade, apresenta certas dificuldades e tem como principal desvantagem a alta dependência do operador, pois mínimos detalhes na operação do sistema, como controle do fluxo e temperatura do substrato, podem interferir nas propriedades dos filmes obtidos.

2.4.2 Pulverização catódica (Sputtering)

A pulverização catódica também chamada de sputtering é um método de deposição física em fase vapor (PVD). Este método consiste no desprendimento e ejeção do material de partida, de uma superfície sólida ou líquida, devido ao impacto de íons com transferência de momento. Os íons que bombardeiam o alvo são geralmente de Argônio (o gás bombeado para o interior da câmara) em baixa pressão, na faixa de 1 a 100 mTorr. Os íons (positivos) são produzidos através de uma descarga luminescente e bombardeiam o alvo (potencial negativo). Assim, os átomos são lançados, na forma de vapor, e depositados sobre o substrato, conforme mostra a Figura 26 (Ohring, 1991).

O “sputteryield” (S) definido como o número de átomos ou moléculas ejetados a partir da superfície do alvo por íon incidente, é o parâmetro mais importante desta técnica. Outros parâmetros relevantes nesta técnica são: estado de polarização entre alvo e substrato; pressão e gás de trabalho; temperatura de substrato e distância entre alvo e substrato (Ohring, 1991).

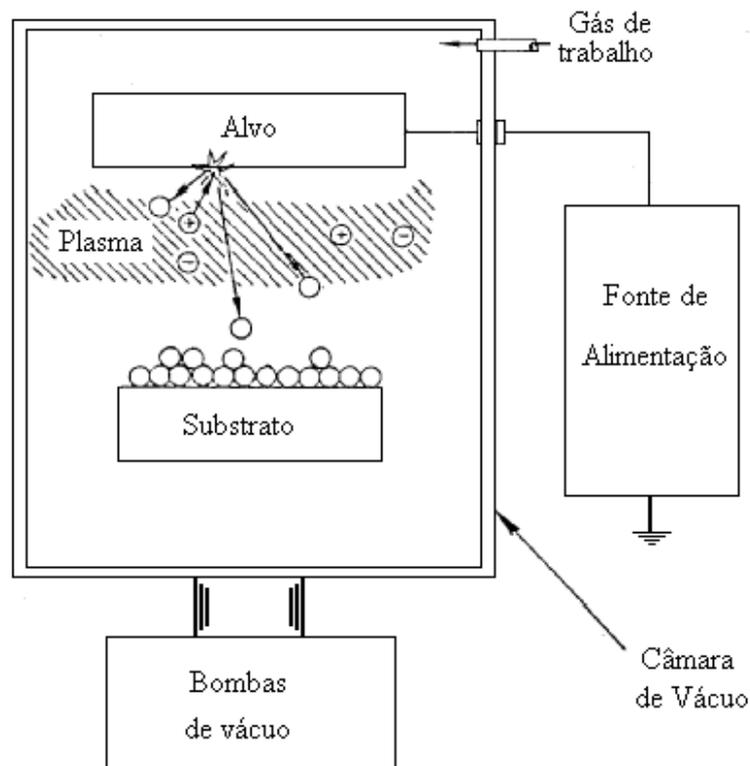


Figura 26: Figura esquemática do sistema de deposição por Pulverização Catódica adaptada de (www.tzm.de/.../aufbautechnik/sputtern.htm - adaptado).

A pulverização catódica se caracteriza por oferecer uma deposição uniforme sobre grandes áreas pela utilização de alvos de diâmetro grande, ter controle preciso da espessura do filme, ter controle da cobertura de degrau e estrutura de grão e por possibilidade de fazer deposição de multi-camadas com a utilização de alvos múltiplos. Mas o equipamento utilizado nesse tipo de deposição apresenta um custo elevado e, além disso, é necessário ter cuidado, pois alguns materiais se degradam por causa do bombardeamento de alta energia.

O processo de pulverização catódica (sputtering) como destacado anteriormente, consiste no arrancamento de átomos ou moléculas da superfície de um sólido pelo bombardeamento mecânico de íons energéticos gerados por uma descarga elétrica em um gás inerte confinado em uma câmara a baixa pressão. As variações desse processo são mencionados a seguir (Yang et. al. 2008).

- ✓ **MAGNETRON SPUTTERING:** é uma técnica alternativa derivada da pulverização catódica (sputtering) onde são introduzidos ímãs ao sistema, como objetivo de formar campos magnéticos com a finalidade de aumentar a ionização de forma considerável. O campo magnético gerado pelos ímãs aumenta a taxa de deposição dos átomos no substrato.

- ✓ SPUTTERING REATIVO: O chamado sputtering reativo é realizado pela inserção de um gás reativo na câmara de vácuo, geralmente misturado ao gás inerte de trabalho, durante a deposição a partir de um alvo metálico. Segundo Martins (2010), os gases reativos mais utilizados são O_2 , N_2 , compostos orgânicos de baixo peso molecular e H_2S , para a formação de óxidos, nitretos, carbetos e sulfetos, ou alguma combinação. Dependendo do fluxo do gás reativo adicionado a câmara, pode ser formada uma solução sólida do elemento reativo no filme metálico, um composto com estequiometria definida ou uma mistura dos dois.

O trabalho realizado por Yang et. al.(2008) fez a caracterização dos filmes de $CuInSe_2$, depositados sobre substratos de vidro utilizando Magnetron Sputtering, com fluxos de cobre e índio e evaporação molecular de selênio, sendo a concentração de cobre variada e a faixa de temperatura de deposição foi de 350 a 500 °C, com uma taxa de deposição de 10 a 50 nm/min. Esta técnica é uma variação da técnica de pulverização catódica. Os autores relatam que a microestrutura (morfologia , tamanho de grão e defeitos) dos filmes de $CuInSe_2$ dependem da composição estequiométrica e da temperatura de deposição.

2.4.3 Evaporação

A deposição por evaporação é uma das técnicas do processo de deposição física por vapor (PVD) e consiste basicamente no aquecimento do material de partida (vaporização) através de resistência elétrica, radiação, feixe de elétrons ou pulsos de laser, etc. As variações desta técnica estão relacionadas com a forma pela qual a energia é fornecida ao material fonte e em relação ao tipo de reação que ocorre na câmara. As deposições são realizadas em vácuo na faixa de 10^{-6} a 10^{-10} Torr em regime de fluxo molecular, onde os átomos evaporados são projetados contra um substrato praticamente sem colisões (Panchal et. al. 2009).

A quantidade de átomos que atingem uma dada área em uma unidade de tempo é denominada taxa de evaporação, sendo controlada, sobre tudo, pela temperatura de aquecimento da fonte, que pode atingir valores superiores à temperatura de fusão do material. O material fonte escolhido geralmente possui pureza de 99,999%. A Figura 27 apresenta um esquema do sistema de deposição por evaporação através de feixe de elétrons.

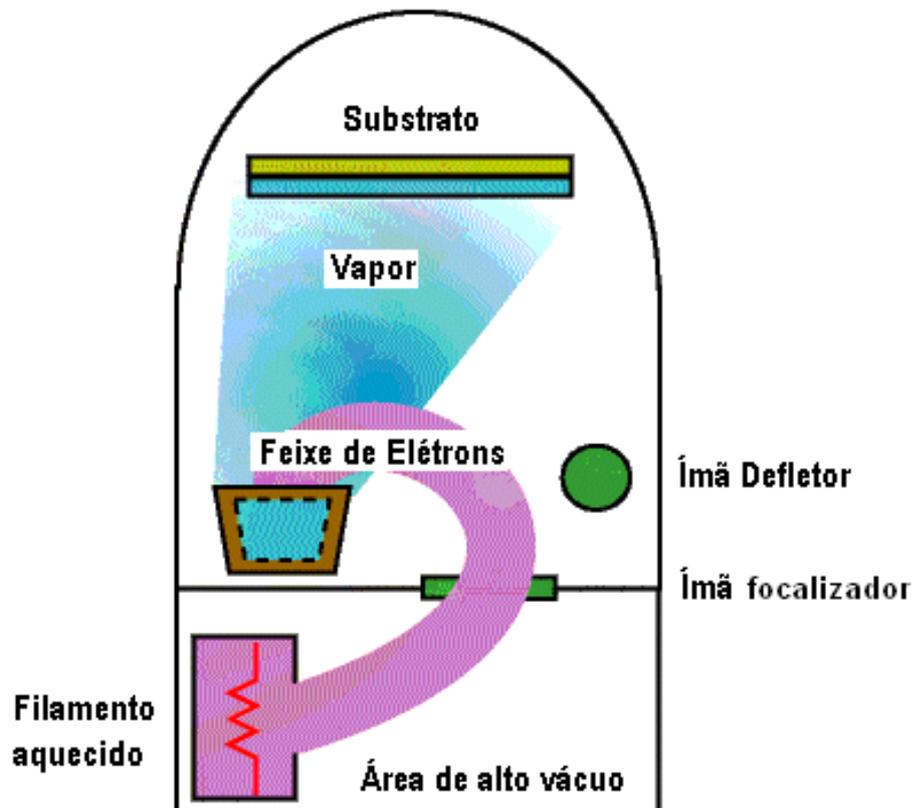


Figura 27: Figura esquemática do sistema de deposição por evaporação, através de feixe de elétrons (<http://www.tungsten.com/ebeam.gif> – adaptado).

O trabalho realizado por Panchal et. al. (2009) mostra a caracterização estrutural e ótica dos filmes de disseleneto de cobre índio, depositados sobre substrato de vidro por evaporação térmica em proporções estequiométricas de 1:1:2 com excesso de selênio, em diferentes temperaturas (300 a 573 K), com uma pressão de 10^{-2} mbar. Os autores relatam que as propriedades dos filmes são afetadas pelos parâmetros de deposição.

2.4.4 Eletrodeposição

Algumas reações químicas se realizam de forma espontânea, em determinadas condições que podem ser usadas para produzir energia elétrica como a pilha por exemplo. Outras requerem energia externa para que possam ocorrer, como a energia elétrica. Esse processo é denominado de eletrólise, sendo a eletrodeposição um exemplo de aplicação (Lima, F. A. S. 2010).

Os materiais semicondutores, entre eles o disseleneto de cobre e índio podem ser depositados em substratos metálicos através da técnica de eletrodeposição, sendo um método relativamente simples e barato. A

eletrodeposição é um processo eletroquímico que ocorre na interface entre um material condutor (eletrodo) e uma solução condutora iônica (eletrólito). Esse processo eletroquímico é consequência da aplicação de um potencial elétrico e da consequente passagem da corrente elétrica através da interface eletrodo/eletrólito. Assim a eletrodeposição ou deposição eletrolítica denomina-se como a técnica de fabricação de amostras que consiste em provocar, mediante a passagem de corrente elétrica, a redução sobre um substrato, denominado eletrodo de trabalho (ET), de determinados elementos presentes no eletrólito. A Figura 28 mostra uma célula eletroquímica ou cuba eletrolítica (Lima, F. A. S. 2010).

No processo de eletrólise a corrente elétrica produz uma reação química, que ocorre dentro de um eletrólito (soluções iônicas) onde há o movimento de íons. Os eletrólitos podem ser soluções líquidas, sais fundidos ou mesmo sólidos. Além do eletrólito, no sistema eletroquímico, temos, ainda, os eletrodos, que são no mínimo dois, e podem ser: metais, semicondutores e líquidos.

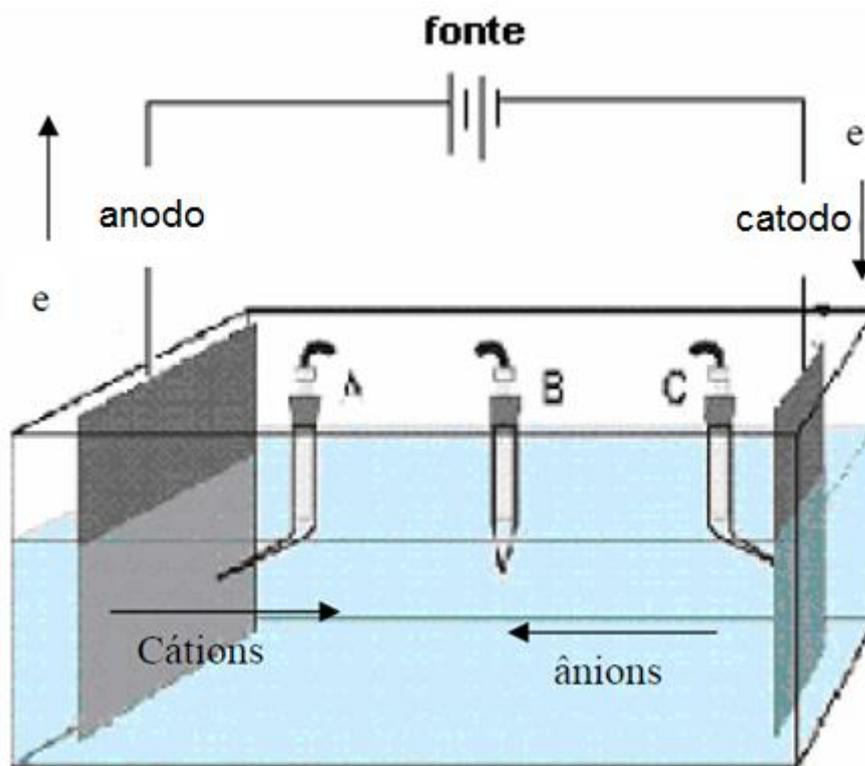


Figura 28: Figura esquemática do sistema de uma célula eletroquímica ou cuba eletrolítica para deposição de filmes por eletrodeposição (Miguel, Q. G. S. S. 2003 - adaptado).

A cuba eletrolítica é composta por uma solução ou eletrólito de um sal ácido e dois eletrodos. O eletrodo conectado ao positivo de uma fonte de tensão se

denomina anodo. Ele pode ser um material inerte à solução ou um metal de onde se produzirá a oxidação. O eletrodo conectado ao negativo da fonte se denomina catodo. Os elétrons fluem do anodo ao positivo da fonte produzindo um cátion do metal na solução. Os elétrons atingem o catodo através do negativo da fonte, neutralizando as cargas positivas dos íons metálicos (cátions) na solução e transformando estes íons em átomos do metal. Logo estes átomos são atraídos pelo catodo sendo removidos da solução. Este movimento de ânions e cátions traduz-se em uma corrente através da solução, fechando o circuito elétrico. A energia elétrica proporcionada pela fonte causa a reação química (eletrolise) na solução (Miguel, Q. G. S. S. 2003).

A eletrodeposição pode ser realizada de duas formas:

- Eletrodeposição galvanostática: nesse modo a fonte externa fornece uma corrente elétrica mantida constante para o sistema durante o processo de deposição.
- Eletrodeposição potencioestática: a fonte fornece uma diferença de potencial que é mantida constante entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo durante o processo de deposição. Um eletrodo de referência constituído por uma ponte salina em contato com a solução pode ser usado (Miguel, Q. G. S. S. 2003).

O modo potencioestático é mais preciso pois é possível se aplicar o potencial exato de redução no eletrodo de trabalho obtendo-se filmes de boa qualidade. Nesse caso é necessário um potencioestato e uma montagem experimental com três eletrodos. Já modo gavanostático pode-se estabelecer uma corrente entre eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo usando-se apenas uma simples fonte de corrente (Miguel, Q. G. S. S. 2003).

Li, Y. et. al. (2012) analisaram a deposição filmes de disseleneto de cobre e índio por eletrodeposição. Uma cuba eletrolítica de três eletrodos padrão foi usado, que compreende um contra-eletrodo Pt e Ag / AgCl de referência. O substrato foi suspenso verticalmente no eletrólito durante o crescimento do filme e removida para análise em várias etapas de crescimento.

A corrente foi controlada durante a deposição do filme. Uma série de filmes da CIS foram eletrodepositados em substrato de vidro revestido por Mo e SnO₂, sendo a área exposta com tamanho aproximado de 5 cm², variando os parâmetros de

deposição, que segundo os autores controlam a composição e o tipo de condutividade dos filmes . Os parâmetros da solução: eletrólito de suporte, faixa de pH e temperatura da solução foram mantidos constantes. As variáveis investigadas foram o potencial de deposição, tempo de deposição e a concentração de [Cu]:[In]:[Se].

Segundo os autores o tipo de substrato a ser utilizado é importante para um resultado satisfatório, pois o mesmo interfere na redução sofrida pelo catodo onde temos a presença do substrato. Os parâmetros de deposição como a concentração de cobre, índio e selênio e potencial de deposição são essenciais para obtenção de filmes de CIS com propriedades eletrônicas satisfatórias em um tempo de deposição curto.

Esta revisão bibliográfica demonstrou a importância que vem sendo dada a pesquisa na área de filmes de disseleneto de cobre índio. Além disto, a aplicação do método de deposição de filmes por spray-pirólise para a obtenção de filmes de CIS como forma alternativa para a sua produção, reforça a importância do tema desta dissertação.

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

3.1 – Metodologia

A metodologia de obtenção e caracterização de filmes de disseleneto de cobre índio por spray-pirólise é apresentada no fluxograma da Figura 29. A fim de compreender os procedimentos que foram utilizados para realizar as caracterizações elétrica, ótica, morfológica e estrutural.

A deposição do filme CIS foi realizada pela técnica de spray-pirólise em substratos de vidro. Os parâmetros de deposição como temperatura de substrato, tempo de deposição, fluxo e concentração da solução precursora foram definidos conforme as características requeridas dos filmes. Os ajustes dos parâmetros de deposição visaram principalmente à obtenção de filmes com boa aderência ao substrato, homogeneidade na espessura e absorção adequada.

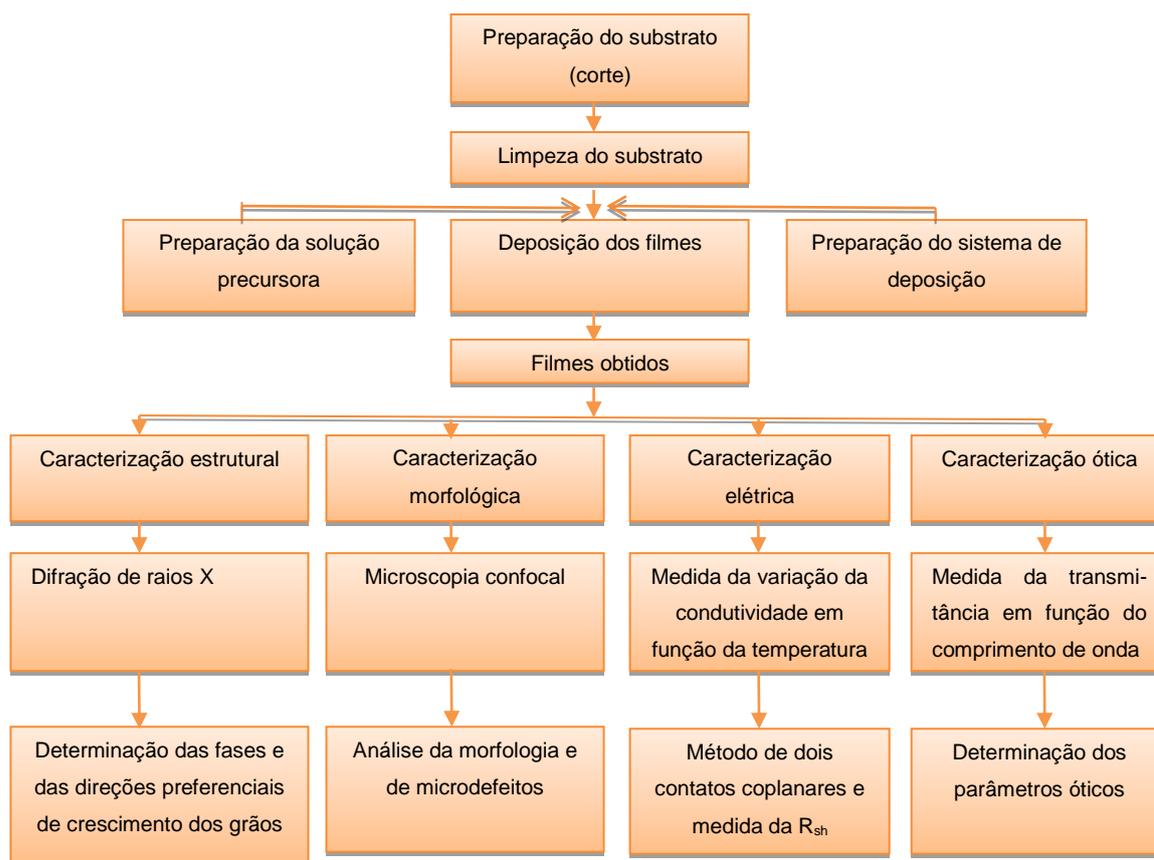


Figura 29: Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes CIS.

3.1.1 Preparação e limpeza dos substratos

Foram utilizados substratos laminares de vidro cortados em formato retangular. As lâminas foram cortadas utilizando-se um diamante de corte, para definir a dimensão adequada dos substratos. Após o corte os substratos de vidro passaram por uma limpeza antes da deposição a fim de eliminar impurezas do material. As lâminas foram preparadas de acordo com a sequência de procedimentos a seguir:

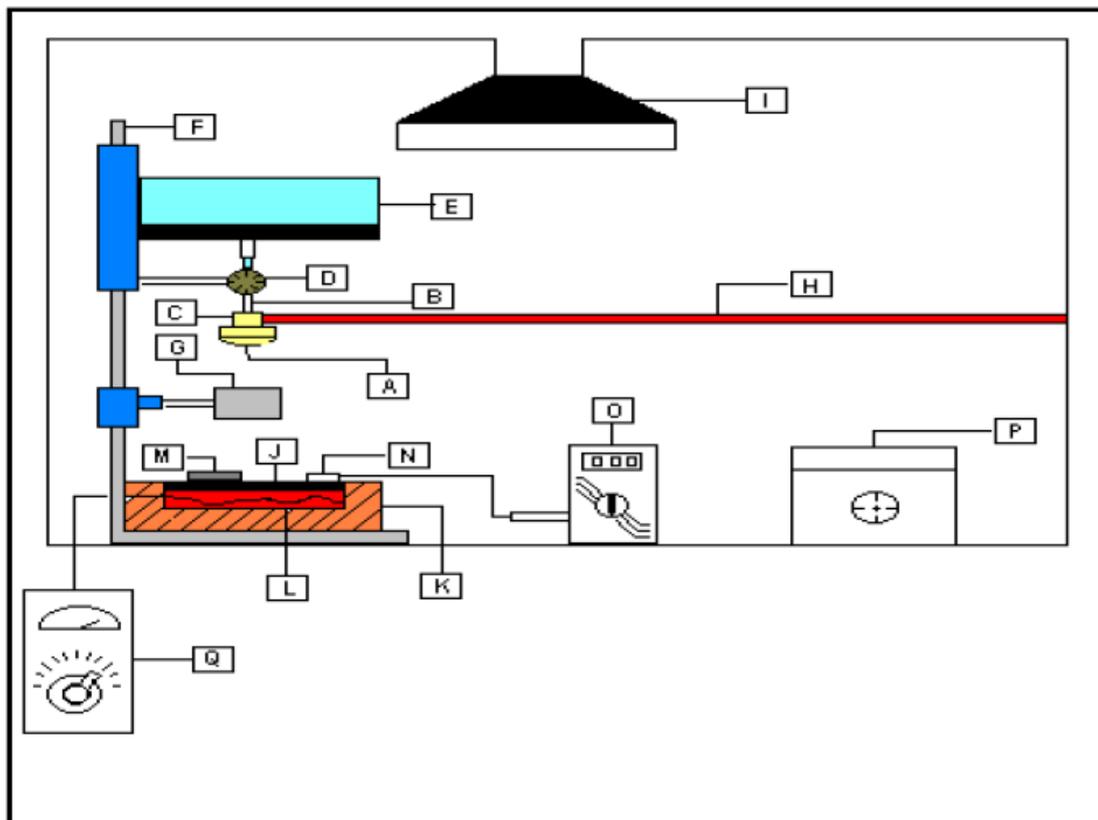
- Lavagem com água corrente deionizada e detergente neutro;
- Em um recipiente apropriado, as lâminas serão submetidas a fervura em água deionizada durante 15 min.;
- Após o término do tempo de fervura, as lâminas são resfriadas e colocadas em álcool etílico e levadas ao aparelho de limpeza por ultra-som durante 15 min.;
- A secagem das lâminas foi feita por sopro de ar comprimido filtrado ou nitrogênio gasoso comercial.

3.1.2 – Preparação da solução precursora

Na preparação da solução precursora para a produção de filmes disseleneto de cobre índio, foram misturados com água deionizada, sais de: cloreto de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), com 99% de pureza, tricloreto de índio ($\text{InCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), com 98% de pureza e dióxido de selênio (SeO_2). Para a deposição foram utilizados 200 mL de solução. Todos os produtos foram adquiridos da Sigma Aldrich do Brasil.

3.1.3 – Deposição de filmes por spray-pirólise

Para o desenvolvimento da pesquisa, foi utilizado o sistema de deposição por spray-pirólise, disponível na Oficina de Filmes Finos/LAMAV/CCT/UENF para a produção dos filmes de disseleneto de cobre índio (CIS). A Figura 30 ilustra de forma esquemática os componentes do sistema de deposição por spray-pirólise. A descrição de cada componente é feita a seguir.



A e B – Bico atomizador	G – Obturador
C e H – Gás de arraste	I – Capela/exaustão
D – Controle do fluxo	J, K e L – Base aquecedora.
E – Recipiente de solução	M – Substratos
F – Suporte do sistema	N, O e Q – Controle de temperatura.

Figura 30: Sistema de deposição por spray-pirólise disponível na oficina de filmes do LAMAV/CCT/UENF (Guimarães, V. F., 2009).

Na Figura 30 pode-se perceber que no recipiente (E) é colocada a solução química contendo os elementos de interesse. A válvula (D) controla o fluxo de solução que é admitido pelo bico atomizador (A) através de uma entrada superior (B). Na sua outra entrada (C), o bico atomizador recebe o fluxo de gás de arraste, proveniente de uma linha de ar comprimido (H) obtido através de um compressor que possui um filtro de ar e é isento de lubrificação.

Após sair pela extremidade do bico atomizador, o fluxo da solução recebe o impacto de um fluxo cônico de ar em alta velocidade. A partir de então, forma-se um spray de forma cônica, composto por gotículas extremamente pequenas de solução que incide verticalmente sobre um substrato (M) aquecido sobre uma base

aquecedora (J).

Para aquecer e controlar a temperatura do substrato dispõe-se de um aquecedor especialmente projetado. Ele é formado de uma base de aço inoxidável que é aquecida por um resistor (L) de 1000 W de potência.

O isolamento térmico é feito por tijolos refratários (K), sendo todo o conjunto revestido por chapas de alumínio. Para que sejam evitados choques térmicos é feito um pré-aquecimento do substrato sobre a base aquecedora (P). E movendo-se o conjunto recipiente/válvula/bico atomizador ao longo do suporte (F) é possível controlar a distância entre o bico atomizador e o substrato.

Posicionando-se adequadamente o obturador (G) pode ser controlada a liberação ou interrupção do spray para o substrato. Por um termopar (N) do tipo Cromel-Alumel, ligado a um milivoltímetro digital (O) é feita a leitura da temperatura

Todo o processo de deposição de filmes finos ocorre no interior de uma capela química provida de um sistema de exaustão (I).

Para a determinação dos valores dos parâmetros de deposição do sistema, foram realizados ensaios de deposição, partindo-se de valores citados na literatura que busquem a melhor morfologia e propriedades requeridas para a deposição da solução precursora. A concentração de cobre e índio na solução precursora pode variar na proporção de 1-x e x respectivamente. Baseando-se nos resultados obtidos por Deshmukh, et. al. (2012), primeiramente o valor a ser atribuído a x foi de 0,4 variando-se assim outros parâmetros de deposição do filme. E posteriormente a estequiometria utilizada também foi alterada. Uma exposição destes parâmetros é relatada na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros para a deposição dos filmes CIS por Spray-Pirólise

Parâmetros	Valores
Distância bico atomizador e substrato (cm)	30
Fluxo da solução (mL/min)	1 e 2
Concentração da solução (M)	0,02
Pressão do gás de arraste (Kgf/cm ²)	1,5
Tempo de deposição (min)	5-30
Temperatura do substrato (°C)	250 – 400

3.2 – Caracterização dos filmes

3.2.1 – Caracterização estrutural e morfológica

A técnica de difração de raios X foi utilizada na caracterização estrutural, onde é empregado o método de pó. A radiação incidente é monocromática e o ângulo de incidência é variável, com isso pode-se identificar a estrutura cristalina e as fases presentes nos filmes, a orientação preferencial do crescimento dos grãos, bem como o tamanho dos cristalitos para a utilização de diferentes parâmetros de deposição. Para realização dessa caracterização foi utilizado o difratômetro de raios X (DRX), de marca SHIMADZU XRD-7000, que se encontra disponível no Laboratório de Materiais Avançados/CCT/UENF, utilizando os seguintes parâmetros de medida: radiação Cu-K α , comprimento de onda (1,54 Å), passo em θ (0,05), velocidade de varredura (1 $^{\circ}$.min $^{-1}$), tempo de contagem (3,0 s), 2 θ inicial(20 $^{\circ}$) e 2 θ final (80 $^{\circ}$).

O tamanho dos cristalitos D_{hkl} dos filmes foi calculado a partir da fórmula de Sherrer:

$$D_{hkl} = k \frac{\lambda}{B_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde k é uma constante com valor de 0,9, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (1,5406), B_{hkl} é a largura de pico a meia altura (FWHM) e θ é o ângulo de difração de Bragg do pico de maior altura.

A caracterização morfológica baseou-se na análise topográfica dos filmes de CIS depositados sobre os substratos de vidro. Esta análise foi realizada em um Microscópio Confocal (MC), modelo OLS400 da Olympus, disponível no LAMAV/CCT/UENF para determinar possíveis trincas e heterogeneidades dos filmes causados durante o processo de deposição e/ou tratamento térmico. A espessura dos filmes foi determinada através da análise de suas secções transversais.

3.2.2 – Caracterização elétrica

A caracterização elétrica foi realizada pela medida da variação da condutividade elétrica em função da temperatura, visando a determinação da energia de ativação do processo de condução elétrica dos filmes de CIS.

No semicondutor, a aplicação de um campo elétrico causa a movimentação dos portadores de cargas provocando um deslocamento de elétrons e lacunas em sentidos opostos. Assim as intensidades de corrente elétrica se somam. A condutividade elétrica σ nos semicondutores está fortemente relacionada com a temperatura, já que quanto maior for a temperatura maior será a condutividade elétrica, fato contrário ao que ocorre nos metais. Como pode ser observada na equação de Arrhenius (Smith, 1996).

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / KT) \Rightarrow \ln \sigma = \ln \sigma_0 - (E_a / K) \times (1/T) \quad (\text{Eq. 3.2})$$

σ = Condutividade elétrica a uma T

σ_0 = Condutividade intrínseca do material

E_a = Energia de ativação para transporte do elétron para a banda de condução

K = Constante de Boltzmann

T = Temperatura (K)

A resistividade elétrica dos filmes foi feita de modo indireto, a partir da determinação da resistência elétrica (R) e espessura do material, conforme a expressão a seguir, que relaciona a seção do formato do material e da medida na superfície do filme:

$$R = \frac{\rho \cdot L}{d \cdot b} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Onde R é a resistência elétrica, ρ é a resistividade elétrica, L é o comprimento, e d é a espessura e b é a largura.

Considerando que L = b, ou seja, de que o comprimento é igual à largura do filme, R passa a ser chamada de resistência da folha (R_{sh}), então a equação toma a forma:

$$R_{sh} = \frac{\rho}{d} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Sendo assim, se a espessura do filme é conhecida, a resistividade pode ser obtida pela expressão:

$$\rho = d \cdot R_{sh} (\Omega \cdot cm) \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Foi utilizado, o método de sonda de quatro pontas para medição da resistividade dos filmes, por ser útil para medidas de rotina que requerem rapidez e precisão nos resultados. Neste método, as sondas que monitoram a corrente e a tensão são contatos pontuais, montadas em um suporte com as pontas da sonda dispostas em linha, a uma distância equivalente umas das outras, como mostrado na Figura 31.

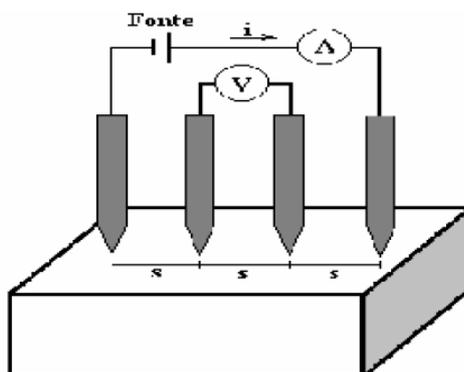


Figura 31: Quatro pontas para medir a resistividade dos filmes. A letra “S” representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida (Giroto, E.M., 2002).

O sistema utilizado para medição da resistividade dos filmes ligado as quatro pontas pontuais, foi montado a partir de um circuito elétrico composto por um amplificador operacional em configuração inversora, com a amostra sendo inserida na malha de realimentação. O circuito está disposto em uma caixa de medida contendo baterias para a alimentação um potenciômetro e conectores. Montagem disponível no LAMAV/UENF, ver Figura 32

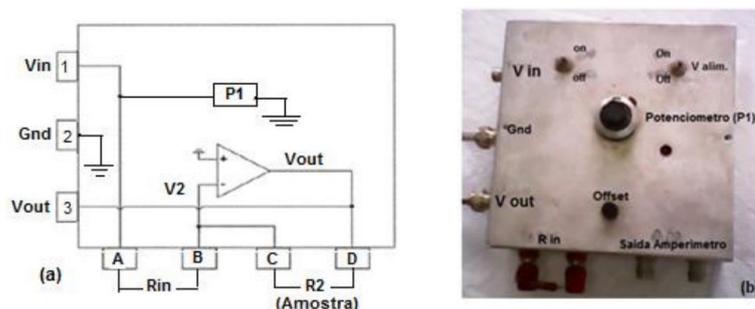


Figura 32: Circuito eletrônico da caixa de medida (a) que contém o amplificador operacional em configuração inversora e (b) caixa com sistema montado existente no LAMAV/UENF.

As medidas de variação da condutividade elétrica em função da temperatura, foram realizadas por meio da montagem de um circuito elétrico de medida, utilizando-se um ohmímetro, um termopar, fios de cobre, um multímetro em cada escala de temperatura, uma chapa aquecedora e cola de prata.

Para a execução das medidas, a amostra foi colocada sobre a chapa aquecedora, cuja temperatura foi controlada por meio de uma fonte AC, com uso de um termopar e um multímetro. A amostra foi então conectada ao circuito de medida por meio de dois contatos ôhmicos coplanares, que foram estabelecidos por meio dos fios de cobre aderidos ao filme pela cola de prata.

As medidas de resistência elétrica (R) foram realizadas em intervalos decrescentes de 25 °C partindo-se da temperatura inicial de 570°C até aproximadamente a temperatura de 175°C. Os valores obtidos foram transferidos para uma planilha onde com auxílio do software de tratamento de dados (OriginPro 8) foram constituídas as curvas de condutividade com o inverso da temperatura. A partir de então, é possível determinar a energia de ativação (coeficiente angular da reta) e o coeficiente linear da reta.

3.2.3 – Caracterização ótica

A caracterização ótica foi realizada pela avaliação da transmitância ótica dos filmes em função do comprimento de onda (λ) da radiação incidente (luz), visando a determinação dos parâmetros óticos. A medida do espectro de transmitância ótica dos filmes de disseleneto de cobre índio foi realizada pelo espectrofotômetro de feixe duplo. Sendo um passando pelo substrato de referência (sem o filme depositado) até o transdutor e o segundo feixe, ao mesmo tempo, passa através da amostra (substrato com o filme depositado) até o segundo transdutor. O modelo de espectrômetro utilizado foi o SPEKORD M500 UV-VIS disponível no LCQUI/CCT/UENF

Um espectrômetro é um instrumento que dispõe de um sistema ótico que provoca a dispersão da radiação eletromagnética incidente e, através dele, pode-se medir a radiação transmitida em um determinado comprimento de onda da faixa espectral. Um fotômetro destina-se a medir a intensidade da radiação transmitida em função do comprimento da onda de excitação. O conjunto de espectrômetro e fotômetro forma o espectrofotômetro, onde uma fonte de luz ultravioleta e uma fonte

de luz visível incidem em um espelho que reflete as ondas em uma fenda e posteriormente numa rede de difração, mais uma vez a luz passa por uma fenda, depois por um filtro e é refletida por um espelho num semi-espelho que divide igualmente a luz. Uma parte dela incide sobre a referência, depois numa lente e finalmente é detectada. Ao mesmo tempo, a outra parte incide a amostra, numa lente e no detector. A Figura 33 representa um esquema de um espectrofotômetro (Faria Filho, 2012).

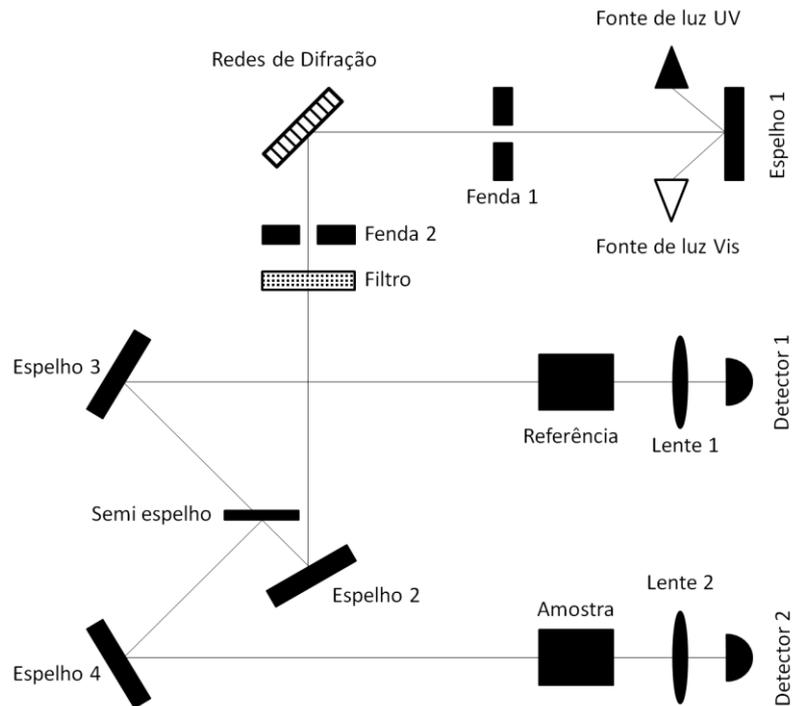


Figura 33: Representação de um espectrofotômetro de feixe duplo (Faria Filho, 2012).

Para o cálculo do “gap” ótico dos filmes foi utilizado o seguinte procedimento:

1. Primeiramente obteve-se o espectro de transmitância dos filmes, conforme exemplificado na Figura 34.

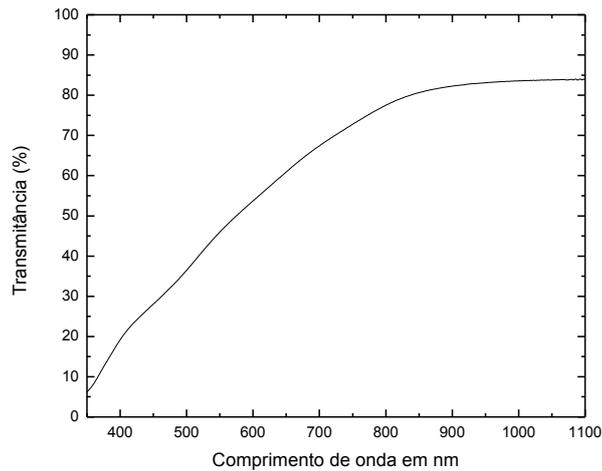


Figura 34: Exemplo de espectro de transmitância de um filme de CIS depositado por Spray-pirólise.

Sendo a transmitância (T) dada por:

$$I/I_0 = T = \exp(-\alpha x) \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Onde I é a intensidade da radiação incidente que passa pelo filme, I₀ é a intensidade da radiação emitida, sendo I/ I₀ a transmitância (T), α é o coeficiente de absorção e (x) a espessura do filme. Trabalhando a expressão a fim de determinar o coeficiente de absorção (α), tem-se:

$$T = \exp(-\alpha x) \quad (\text{Eq. 3.7})$$

$$\ln T = \ln(\exp(-\alpha x)) \quad (\text{Eq. 3.8})$$

$$-\alpha = 1/x (\ln T) \quad (\text{Eq. 3.9})$$

$$\alpha = 1/x (\ln 1/T) \quad (\text{Eq. 3.10})$$

2. Depois de obtidos os valores de α (coeficiente de absorção) foi traçada a curva de (αhv)² por hv. Através da extrapolação da curva obtem-se os valores dos “gaps” óticos dos filmes, conforme exemplificado na Figura 35.

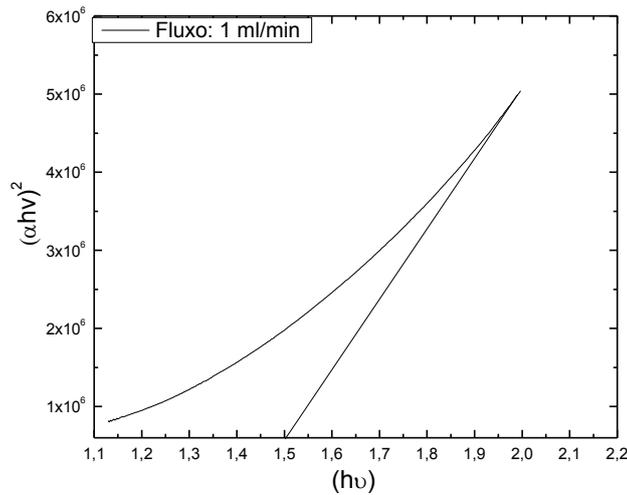


Figura 35: Exemplo de gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ para cálculo do “gap” ótico de um filme de CIS depositado por Spray-pirólise.

3.2.4 – Figura de mérito

Devido à necessidade de otimização das propriedades elétricas e óticas do material em análise é comum o uso de uma figura de mérito. Figura de mérito é uma expressão numérica usada para caracterizar o desempenho de materiais ou dispositivos em relação a outros do mesmo tipo. Portanto, ela relaciona os parâmetros mais significativos o desempenho do dispositivo em questão.

Na literatura foi encontrada uma figura de mérito para aplicação em óxido condutor transparente. Sendo:

$$F = \frac{1}{-R_{sh} \cdot \ln T} \quad (\text{Eq. 3.11})$$

Onde R_{sh} é a resistividade e T o valor da transmitância. Como um óxido condutor transparente deve exibir alta condutividade elétrica combinada à baixa absorção de luz visível (You, Y. Z. 2008) (Haacke, G. 1977), essa figura de mérito não se adequa para aplicação de filmes como camada absorvedora na conversão fotovoltaica, pois esse deve exibir baixa resistividade e alto coeficiente de absorção. Assim é proposta uma análise através da relação entre a resistividade e o coeficiente de absorção dos filmes, para cálculo da figura de mérito sendo:

$$F = \frac{\alpha}{\rho} \quad (\text{Eq. 3.12})$$

Onde α é o coeficiente de absorção e ρ é o valor de resistividade.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho serão apresentados e discutidos ordenadamente, em função dos parâmetros utilizados e modificados como temperatura de substrato, fluxo da solução precursora, tempo e estequiometria para a deposição dos filmes de disseleneto de cobre e índio. Os filmes foram caracterizados e os resultados estão apresentados nos próximos subitens.

4.1 Caracterização estrutural por difração de raios X.

Os difratogramas de raios X para os filmes de CIS depositados na temperatura de 300 e 350°C, fluxo 1mL/min e tempo de deposição 30 minutos e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, estão apresentados na Figura 36 (a e b) respectivamente.

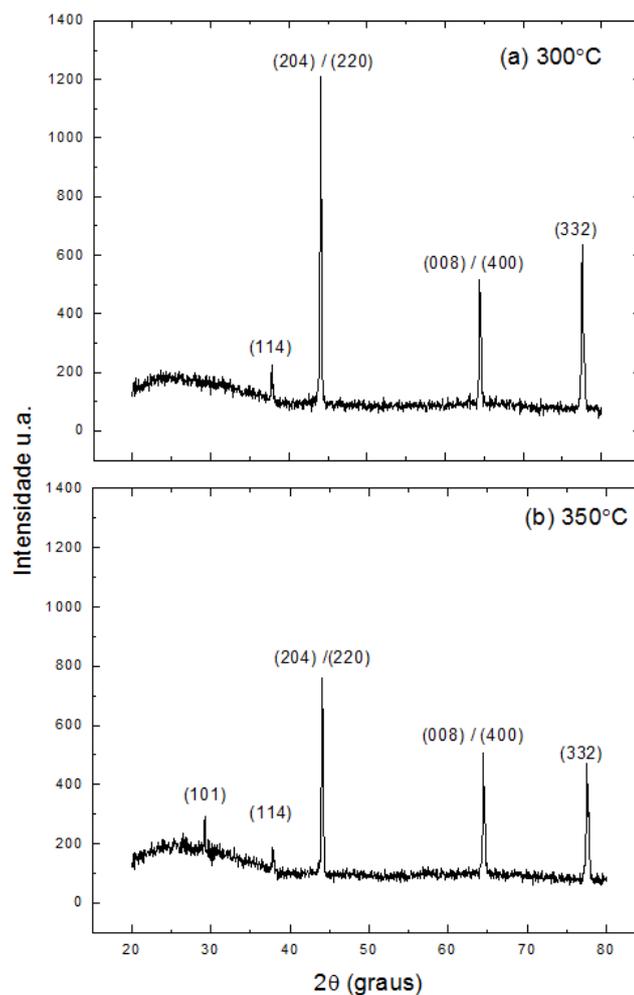


Figura 36: Difratogramas de raios X de filmes de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositados a (a)300 e (b) 350 °C, com fluxo de 1 mL/min e tempo de deposição 30 min.

A Figura 37 mostra os difratogramas de raios X para os filmes de CIS depositados na temperatura de 400°C, fluxo 1mL/min e tempo de deposição 10 minutos, variando a estequiometria utilizada na solução precursora.

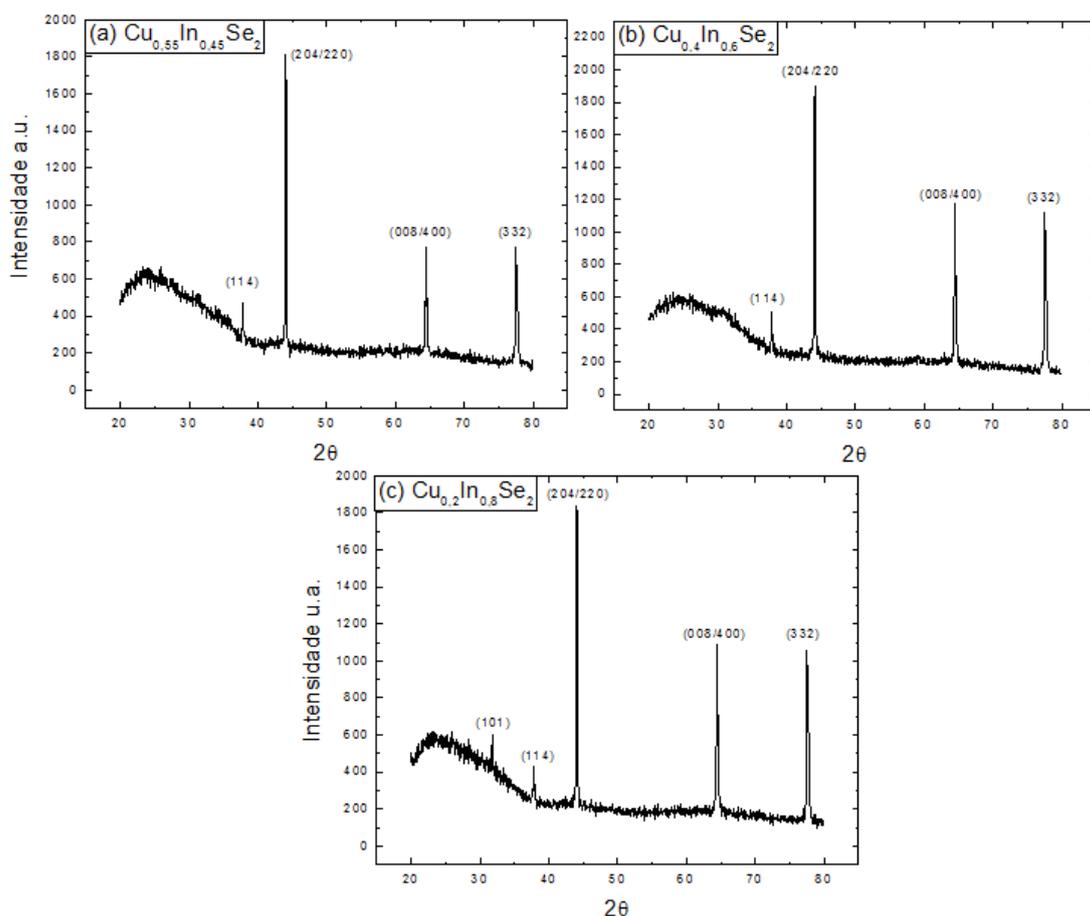


Figura 37: Difratogramas de raios X de filmes de CIS depositados a 400°C, com fluxo de 1mL/min e tempo de deposição 10 min, variando a estequiometria sendo: (a) $\text{Cu}_{0,55}\text{In}_{0,45}\text{Se}_2$, (b) $\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$ e (c) $\text{Cu}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{Se}_2$.

Os difratogramas de DRX, estabelecidos utilizando uma faixa de varredura de $2\theta = 20^\circ$ a 80° e com $\lambda = 1,5406$, foram analisados para identificar as fases presentes. As fases foram identificadas através dos arquivos JCDPS #88-0080, JCDPS #01-077-8902 e JCDPS #00-040-1487 que se encontram disponíveis nos anexos I, II e III.

Verifica-se que todas as amostras, independentemente da condição de preparação, são policristalinas e apresentam três picos principais em $2\theta = 44,1^\circ$; $64,4^\circ$ e $77,5^\circ$ que correspondem a (204)/(220); (008)/(400); (332) respectivamente. Os picos em $2\theta = 29,5^\circ$ e $37,8^\circ$, são referentes as fases CuSe e CuSe₂. O pico referente ao ângulo $2\theta = 29,5^\circ$ é observado nas Figuras 36 (b) e 37(c), possuindo

menor intensidade para a estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$. Já o pico correspondente ao ângulo $2\theta = 37,8^\circ$ pode ser observado em todos os difratogramas, possuindo intensidade aproximada para os filmes apresentados na Figura 35 (a,b e c) e menor intensidade para o filme depositado a 350°C com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$.

Pode-se observar, por meio das Figuras 36 e 37, que o pico de maior intensidade indexado com orientação preferencial foi o (204)/(220) referente a fase CuInSe_2 . Outros pesquisadores como Mahmoud e colaboradores (Mahmoud, et. al. 2013 - adaptado), Alaa e colaboradores (Alaa, et. al. 2008), Samantilleke e colaboradores (Samantilleke, et. al. 2011) entre outros relataram que o pico mais intenso nos filmes foi o (112) e o segundo maior pico é de orientação (204/220) os dois referentes a fase CuInSe_2 . Já para Deshmukh e seus colaboradores (Deshmukh, et.al. 2012) o pico de maior intensidade foi de orientação (111) referente a fase de CuSe .

Por meio dos difratogramas apresentados na Figura 36 (a e b) é perceptível que os picos diminuem com o aumento da temperatura de deposição, mas a orientação do principal pico permanece a mesma em ambas as amostras analisadas. Essa redução no tamanho dos picos provavelmente ocorre devido a uma diminuição na espessura dos mesmos, devido ao fato de que na amostra depositada em uma temperatura mais elevada o volume de solução incidente sobre o substrato é menor.

Os filmes depositados com diferentes estequiometria não apresentam grandes diferenças na intensidade dos picos e independente da estequiometria utilizada o pico principal permanece o de orientação (204/220).

4.1.1 Análise do tamanho de cristalitos

Foram realizados cálculos do tamanho de cristalito utilizando a fórmula de Sherrer apresentada no item 3.2.1 para os picos de maior intensidade dos filmes de CIS (204/220) depositados em diferentes temperaturas de substrato e para variadas estequiometrias da solução precursora.

A Figura 38 mostra a gaussiana dos filmes depositados nas temperaturas de substrato de 300 e 350°C com fluxo de $1\text{mL}/\text{min}$, tempo de deposição 30 minutos e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$. Os valores encontrados para o tamanho de cristalito foram de $41,5$ e $43,5$ nm para filmes depositados com temperatura de substrato de 300°C e de 350°C , respectivamente.

As gaussianas dos filmes depositados nas temperaturas de substrato de 400°C com fluxo de 1mL/min, tempo de deposição 10 minutos e variando a estequiometria, são apresentadas na Figura 39. O tamanho dos cristalitos foram de 40,5nm para o filme com estequiometria $\text{Cu}_{0,55}\text{In}_{0,45}\text{Se}_2$, de 41,2 nm para estequiometria $\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$ e 42,4 nm para filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{Se}_2$. Observa-se que o tamanho de cristalito dos filmes praticamente não se alterou para variação de parâmetros de deposição adotada.

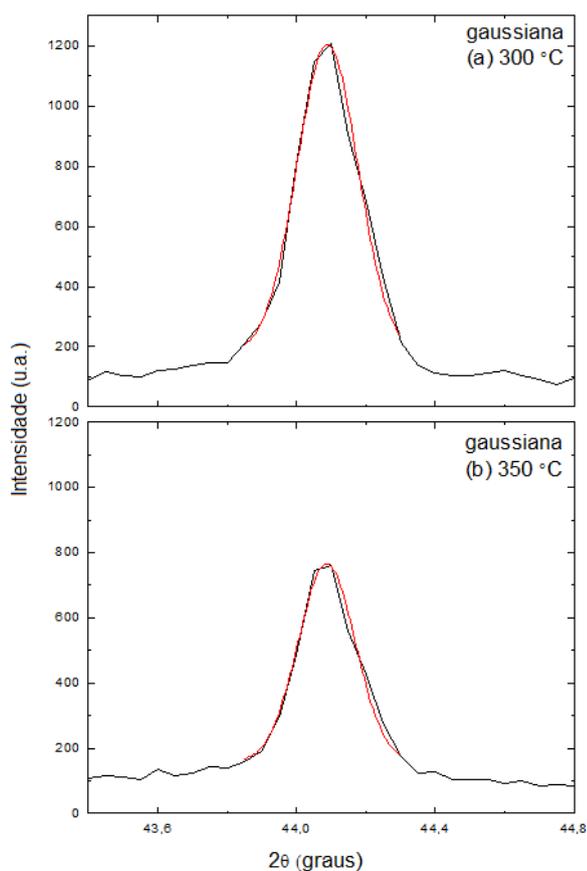


Figura 38: Curvas gaussianas traçadas no pico de maior intensidade dos difratogramas de raios X dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$ depositados a 300 e 350°C, fluxo de 1 mL/min e tempo de deposição 30 minutos.

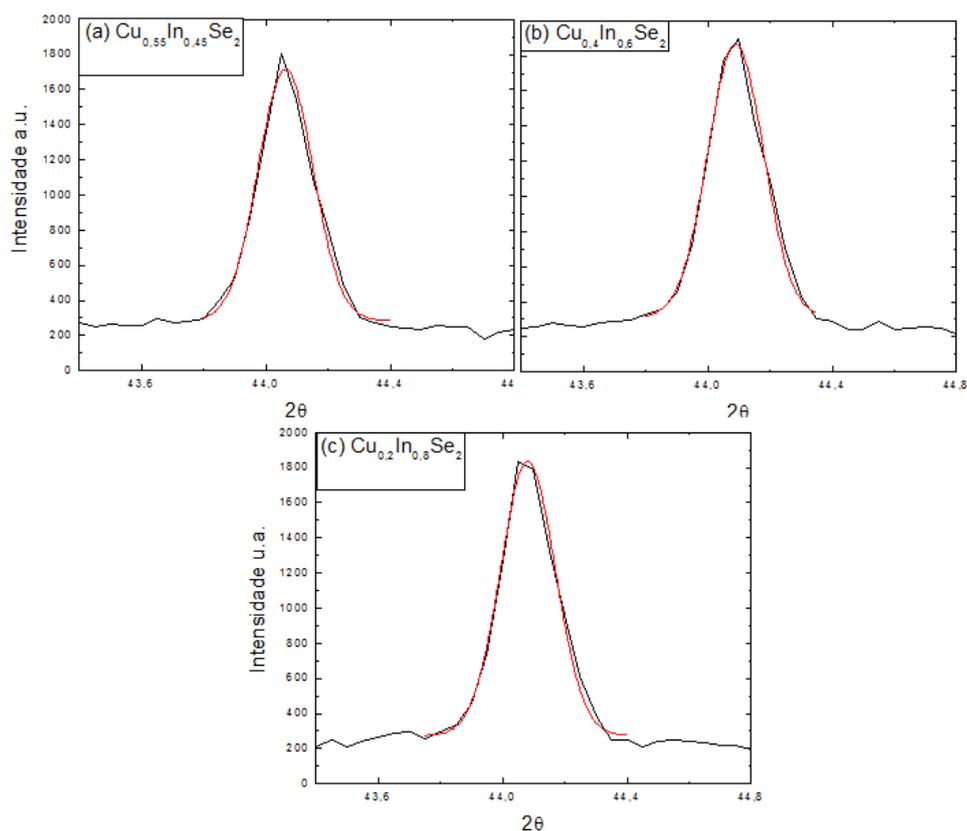


Figura 39: Curvas gaussianas traçadas no pico de maior intensidade dos difratogramas de raios X dos filmes de CIS depositados a 400°C, fluxo de 1 mL/min e tempo de deposição 10 minutos e variação de estequiometria sendo: (a) $\text{Cu}_{0,55}\text{In}_{0,45}\text{Se}_2$, (b) $\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$ e (c) $\text{Cu}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{Se}_2$.

Na pesquisa realizada por Shah et. al. (2009) para menor temperatura de substrato de 150°C teve-se um cristalito de 32 nm e para a maior temperatura de substrato de 300°C seu tamanho foi de 36 nm, após o tratamento térmico realizado a 300°C por uma hora, houve um aumento no tamanho, sendo este de 38nm para a temperatura de 150°C e de 52nm para temperatura de 300°C, logo em seu trabalho não ocorreu uma grande variação do tamanho de cristalito em função da diferença de temperatura de substrato, somente após o tratamento térmico.

Para Deshmukh, et.al. 2012 os valores encontrados para o tamanho de cristalito foram de 57 nm para a estequiometria de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e de 41,2 nm para CuInSe_2 . Assim sendo, pode-se considerar que os valores para o tamanho de cristalitos obtidos no presente trabalho estão na mesma faixa dos valores relatados na literatura para filmes CIS depositados por spray-pirólise.

4.2 Caracterização morfológica

Na caracterização morfológica foi empregada a técnica de Microscopia de Varredura a Laser (Confocal) em filmes de CIS, sendo investigada sua dependência com a temperatura de substrato, fluxo da solução precursora, tempo de deposição e estequiometria.

4.2.1 Efeito da temperatura de substrato na morfologia dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$

A caracterização morfológica foi realizada para verificar os aspectos gerais das superfícies dos filmes de CIS. Para todos os filmes analisados por microscopia confocal em 3D foram empregados aumentos de 216X e para as imagens de topo foram 216 e 1075X.

As Figuras 40 a 42 mostram as micrografias 3D e de topo dos filmes de CIS depositados em substrato de vidro pela técnica de spray-pirólise, onde variou-se a temperatura de deposição entre 250 a 400°C, mantendo fixo o fluxo da solução de 1mL/min, tempo de deposição de 30 min e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$. As imagens de microscopia confocal mostram que foram produzidos filmes contínuos e sem trincas, sendo este um resultado compatível com os obtidos por Meglali, et. al. (2013), onde os filmes de CIS foram depositados pela técnica de eletrodeposição.

As análises da morfologia dos filmes por microscopia revelaram que de um modo geral as amostras apresentam-se sem trincas em toda a superfície. Observa-se também que toda a superfície possui um aspecto uniforme, sendo notada superfícies mais uniformes para maior temperatura de deposição.

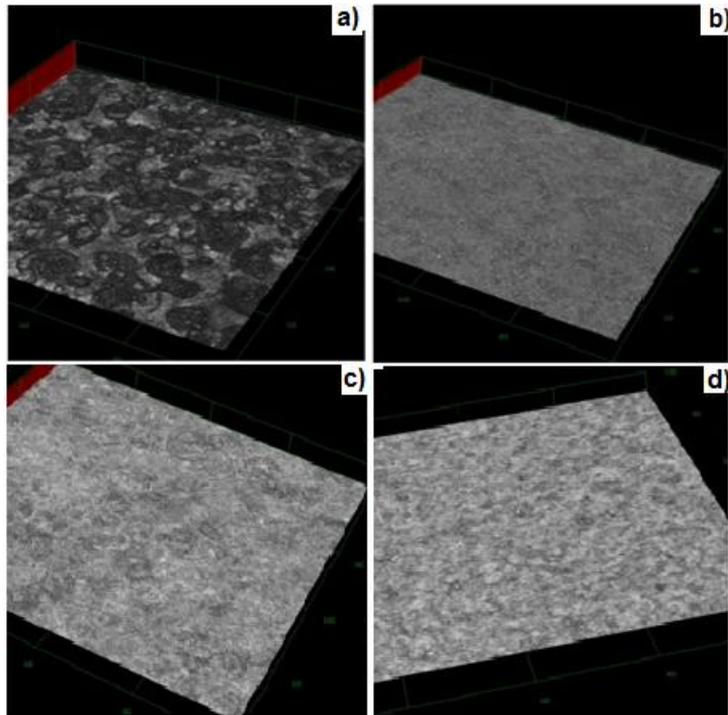


Figura 40: Micrografia 3D com aumento de 216X obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície do filme de CIS depositado, com fluxo da solução de 1mL/min e tempo de deposição 30 min de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, variando a temperatura de substrato sendo (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C e (d) 400°C.

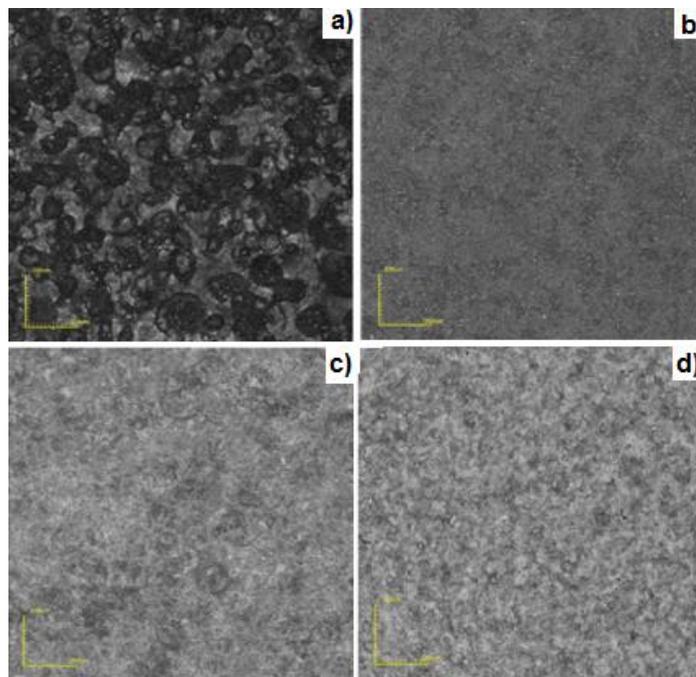


Figura 41: Micrografias de topo com aumento de 216X, obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CIS, fluxo da solução de 1mL/min e tempo de deposição 30 min de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, variando-se a temperatura de substrato sendo (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C e (d) 400°C.

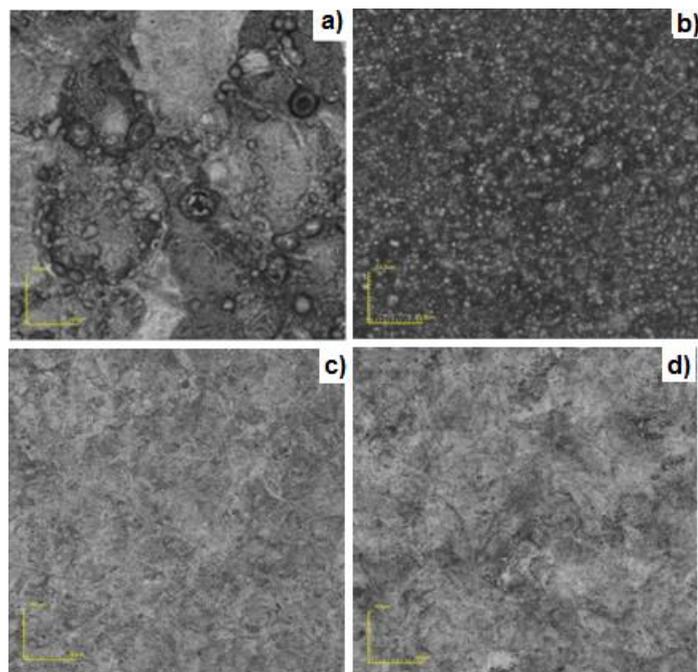


Figura 42: Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CIS, fluxo da solução de 1mL/min e tempo de deposição 30 min de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, variando-se a temperatura de substrato sendo (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C e (d) 400°C.

Como observado nas Figuras 40 a 42 a temperatura de deposição influenciou a morfologia dos filmes, pode-se observar que o filme com menor temperatura de substrato sendo de 250°C é o menos uniforme, já o filme depositado a temperatura de 400°C apresenta-se homogêneo, com uma superfície mais homogênea. Verifica-se também que a morfologia apresenta aspecto liso e mais uniforme devido ao aumento da decomposição térmica das gotículas da solução precursora em uma maior temperatura. Sendo o filme depositado a 400°C o de melhor morfologia dentre os quais foram depositados variando-se a temperatura de substrato.

4.2.2 Efeito do fluxo de solução na morfologia dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$

Nas Figuras 43 e 44 são apresentadas as micrografias para amostras onde manteve-se temperatura de deposição constante de 400°C, tempo de deposição de 15 min e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e variando-se somente o fluxo de 1mL/min a 2mL/min.

Pelas análises da morfologia das amostras pode-se observar que os filmes com maior fluxo de deposição apresentam uma superfície menos homogênea, comparada com o filme de menor fluxo, sendo que esse por sua vez apresenta-se

mais uniforme. Deve-se ressaltar que todos os filmes analisados não apresentam trincas e são aderentes ao substrato. Tal característica pode estar relacionada com o menor volume de solução que chega ao substrato quando se diminui o fluxo.

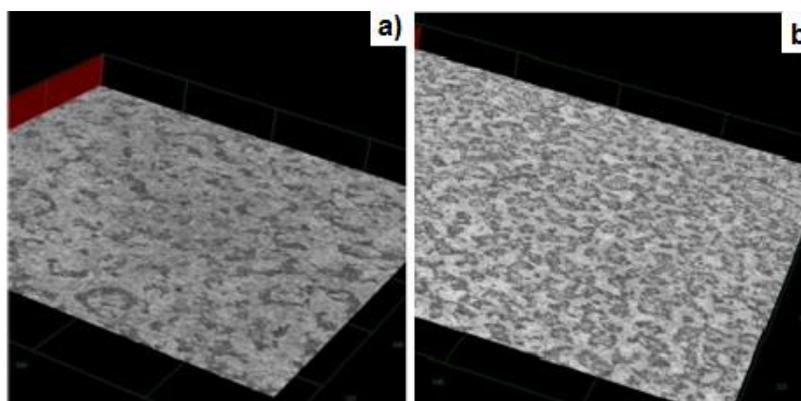


Figura 43: Micrografias 3D obtidas com aumento de 216X, por microscopia confocal da morfologia da superfície do filme de CIS depositado a 400°C, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, tempo de deposição 15 min e com fluxo da solução variando em: (a) 1mL/min e (b) 2mL/min.

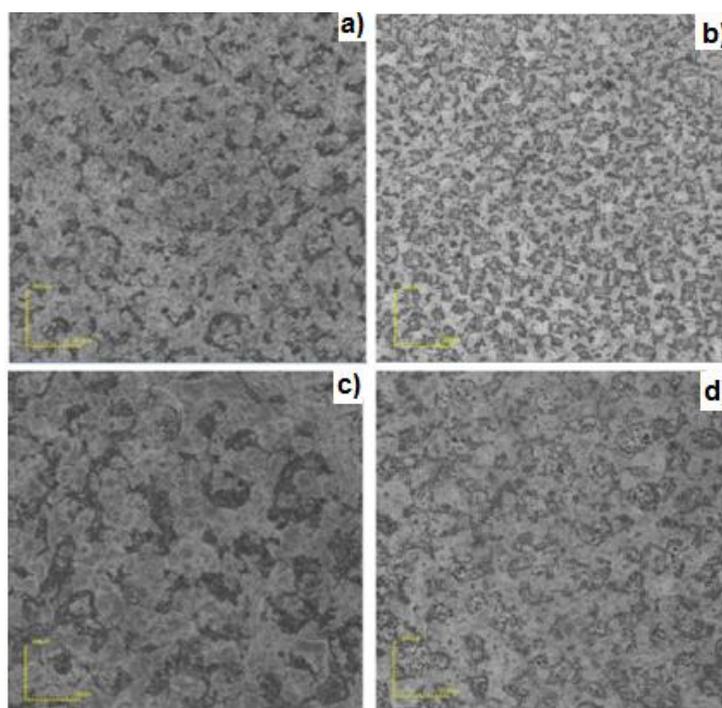


Figura 44: Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CIS depositados a 400°C, com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, tempo de deposição 15 min e o fluxo da solução variando em (a) e (c) 1mL/min e (b) e (d) 2mL/min e, com aumento de (a) e (b) 216X, (c) e (d) 1075X.

4.2.3 Efeito do tempo de deposição na morfologia dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$.

Nas Figuras 45 a 47 podem-se observar micrografias 3D e de topo dos filmes de CIS depositados com fluxo de deposição de 1 mL/min e temperatura de deposição de 400°C, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e tempo de 5,10 e 20 min. As micrografias correspondentes aos tempos de 15 e 30 min, já foram apresentadas anteriormente no item 4.2.1 Figuras 40, 41 e 42 (d) e no item 4.2.2 Figuras 43 (a) e 44 (a) e (b).

As micrografias mostram que a morfologia das amostras demonstra-se de uma forma geral uniforme e aderente ao substrato independente do tempo de deposição. O filme depositado com o tempo de 10 min com micrografia de topo apresentada na Figuras 44 e 45 (b), mostra um aspecto mais liso em relação aos outros filmes de 5, 15, 20 e 30 min.

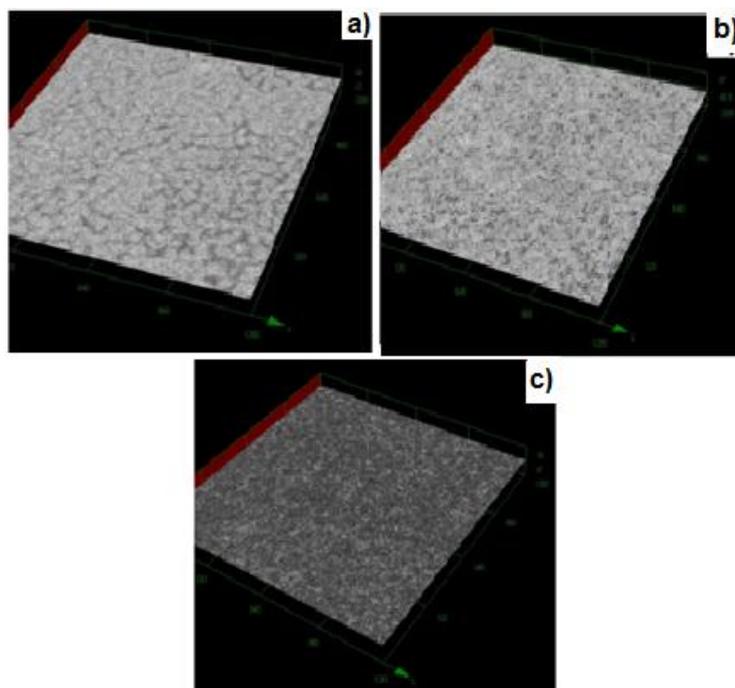


Figura 45: Micrografias 3D obtidas com aumento de 216X por microscopia confocal, da morfologia da superfície de filmes de CIS depositados a 400°C, com fluxo da solução de 1mL/min, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e tempo de deposição variando em: (a) 5min, (b) 10min e (c) 20min.

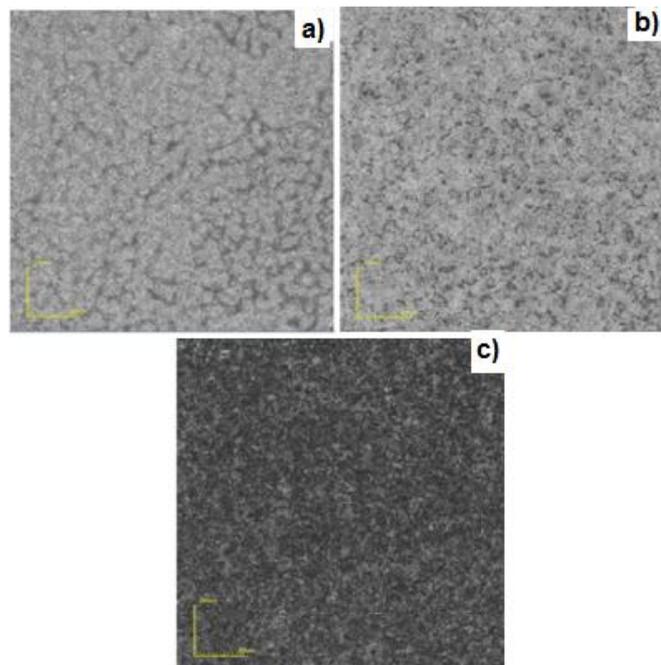


Figura 46: Micrografias de topo obtidas com aumento de 216X por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CIS depositados a 400°C, com fluxo da solução de 1mL/min, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e tempo de deposição variando em: (a) 5 min, (b) 10min e (c) 20min.

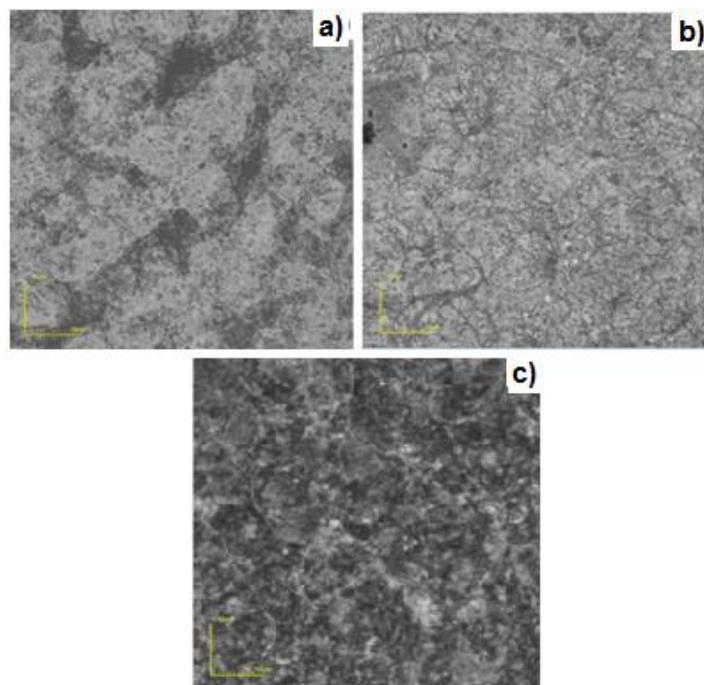


Figura 47: Micrografias de topo obtidas com aumento de 1075X por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CIS depositados a 400°C, com fluxo da solução de 1mL/min, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e tempo de deposição variando em: (a) 5 min, (b) 10min e (c) 20min.

4.2.4 Efeito da estequiometria de deposição na morfologia dos filmes de CIS.

Pelas análises realizadas através das micrografias 3D e de topo, dos filmes de CIS com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ quando mudou-se a temperatura de substrato e tempo de deposição, pode-se concluir que os melhores parâmetros para deposição com alterações de estequiometria são: fluxo de deposição de 1 mL/min, temperatura de deposição de 400°C e tempo de 10 min. Mantendo esses parâmetros fixos variou-se a relação cobre e índio na solução precursora. As micrografias desses filmes são mostradas nas Figuras 48 a 50.

A morfologia dos filmes analisadas por microscopia mostram que de um modo geral as amostras apresentam-se sem trincas em toda a superfície e aderentes ao substrato. Observa-se também que toda a superfície possui um aspecto uniforme, independente da estequiometria utilizada.

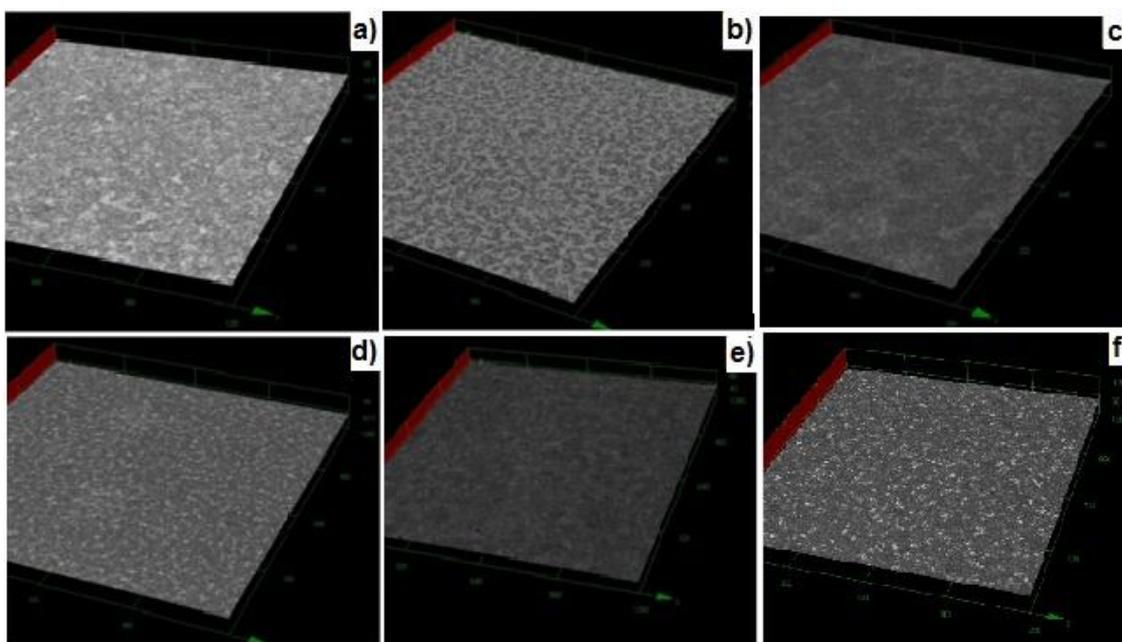


Figura 48: Micrografias 3D obtidas com aumento de 216X por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CIS depositados a 400°C, com fluxo da solução de 1mL/min, tempo de deposição 10min e estequiometria variando em: (a) $\text{Cu}_{0,55}\text{In}_{0,45}\text{Se}_2$, (b) $\text{Cu}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{Se}_2$, (c) $\text{Cu}_{0,45}\text{In}_{0,55}\text{Se}_2$, (d) $\text{Cu}_{0,40}\text{In}_{0,60}\text{Se}_2$, (e) $\text{Cu}_{0,30}\text{In}_{0,70}\text{Se}_2$ e (f) $\text{Cu}_{0,20}\text{In}_{0,80}\text{Se}_2$.

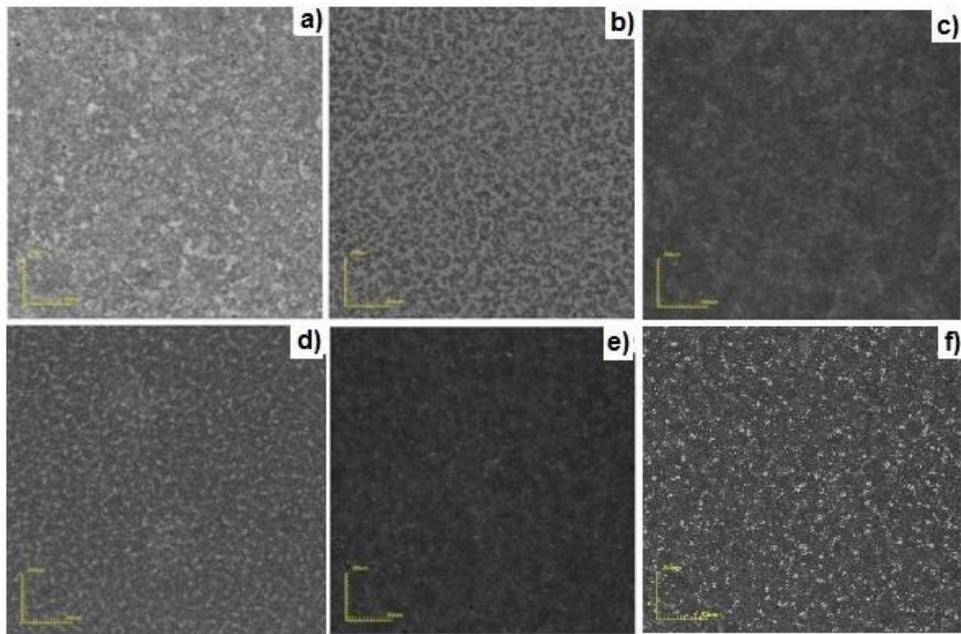


Figura 49: Micrografias de topo obtidas com aumento de 216X por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CIS depositados a 400°C, com fluxo da solução de 1mL/min, tempo de deposição 10 min e estequiometria variando em: (a) $\text{Cu}_{0,55}\text{In}_{0,45}\text{Se}_2$, (b) $\text{Cu}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{Se}_2$, (c) $\text{Cu}_{0,45}\text{In}_{0,55}\text{Se}_2$, (d) $\text{Cu}_{0,40}\text{In}_{0,60}\text{Se}_2$, (e) $\text{Cu}_{0,30}\text{In}_{0,70}\text{Se}_2$ e (f) $\text{Cu}_{0,20}\text{In}_{0,80}\text{Se}_2$.

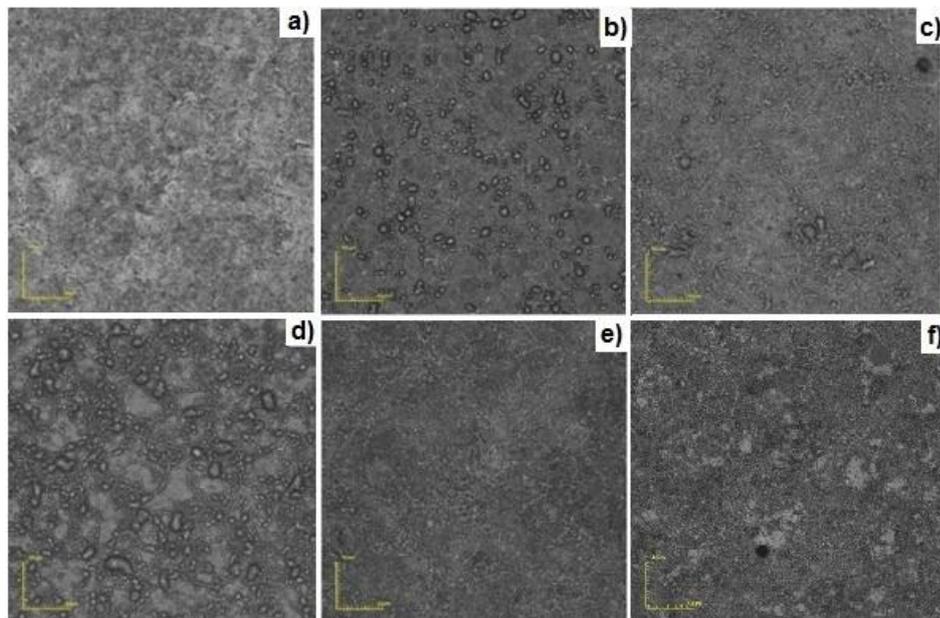


Figura 50: Micrografias de topo obtidas com aumento de 1075X por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CIS depositados a 400°C, com fluxo da solução de 1mL/min, tempo de deposição 10 min e estequiometria variando em: (a) $\text{Cu}_{0,55}\text{In}_{0,45}\text{Se}_2$, (b) $\text{Cu}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{Se}_2$, (c) $\text{Cu}_{0,45}\text{In}_{0,55}\text{Se}_2$, (d) $\text{Cu}_{0,40}\text{In}_{0,60}\text{Se}_2$, (e) $\text{Cu}_{0,30}\text{In}_{0,70}\text{Se}_2$ e (f) $\text{Cu}_{0,20}\text{In}_{0,80}\text{Se}_2$.

De forma geral pode-se observar nos itens 4.2.1–4 que os filmes apresentaram-se sem trincas e com aspecto regular, porém pode-se perceber que os parâmetros de deposição interferem na morfologia dos filmes. Principalmente a temperatura de deposição, já que o filme depositado com menor temperatura à 250°C apresenta uma morfologia de qualidade ruim, já o filme de maior temperatura de substrato à 400°C mostrou-se um filme com um aspecto mais liso, uniforme e homogêneo.

O trabalho realizado por Mahmoud, et. al. (2013), onde foram estudados filmes de disseleneto de cobre e índio depositados por spray-pirólise, mostram micrografias obtidas por microscópio de força atômica, esses apresentam superfície uniforme e sem trincas independentes do parâmetro de deposição e relatam também que para temperaturas maiores houve uma redução na rugosidade da superfície dos filmes. No estudo de filmes de CIS depositados por spray-pirólise realizado por Deshmukh, et. al. (2012), onde se variou a estequiometria da solução precursora pelas micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura, vê-se que as morfologias das superfícies de todos os filmes são semelhantes e uniformes sem trincas independentemente da estequiometria utilizada.

4.2.5 Efeito da temperatura, tempo, fluxo e estequiometria de deposição, na espessura dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.

As espessuras dos filmes de disseleneto de cobre e índio (CIS) foram obtidas pela análise das secções transversais dos filmes utilizando-se o microscópio Confocal, conforme é exemplificado pela Figura 51 que corresponde a seção transversal do filme depositado com fluxo de 1mL/min, tempo de 30 min e temperatura de deposição variando entre 250 a 400°C.

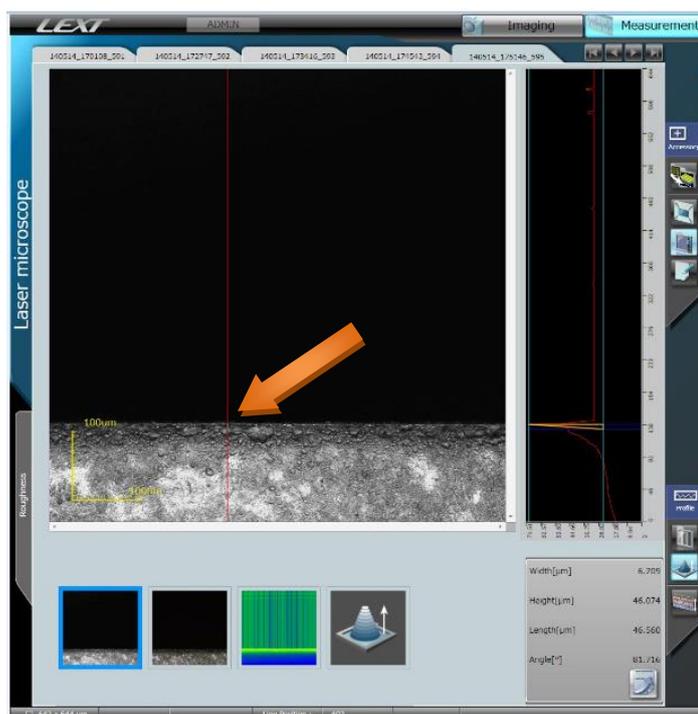


Figura 51: Micrografia obtida por microscopia confocal da secção transversal de filme depositado com fluxo da solução de 1mL/min, tempo de deposição 30 min, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e com temperatura de substrato de 250°C .

4.2.5.1 Influência da variação da temperatura de substrato e tempo de deposição na espessura dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$.

As espessuras e taxas de deposição das amostras determinadas por meio das micrografias da secção transversal dos filmes depositados com fluxo de 1mL/min, tempo de deposição de 30 min, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e temperatura de deposição variando entre 250° a 400°C , são relacionadas na Tabela 2.

Tabela 2: Espessuras de filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ variando temperatura de substrato.

Temperatura de substrato ($^\circ\text{C}$)	Tempo de Deposição (min)	Fluxo da solução (mL/min)	Espessura dos filmes (μm)	Taxa de deposição ($\mu\text{m}/\text{min}$)
250	30	1	13,78	0,46
300			10,02	0,34
350			8,77	0,29
400			6,71	0,22

A Tabela 3 mostra a espessura dos filmes depositados a 400°C, fluxo de 1mL/min, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e tempo de deposição variando entre 5 a 30 min.

Tabela 3: Espessuras dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, variando tempo de deposição.

Temperatura de substrato (°C)	Tempo de Deposição (min)	Fluxo da solução (mL/min)	Espessura dos filmes (μm)	Taxa de deposição ($\mu\text{m}/\text{min}$)
400	5	1	1,88	0,38
	10		2,52	0,25
	15		3,69	0,24
	20		4,40	0,22
	30		6,71	0,22

A microestrutura dos filmes e suas espessuras são afetadas pela variação dos parâmetros como temperatura e tempo característicos da técnica de deposição de spray-pirólise.

Assim ao analisar as Tabelas 2 e 3 constata-se variação na espessura dos filmes. Por isso é possível averiguar uma diminuição da espessura e taxa de deposição com o aumento da temperatura de substrato, e um aumento na espessura com a elevação do tempo de deposição. Pode-se definir uma tendência de variação da espessura com as mudanças na temperatura de substrato e tempo de deposição, como pode ser visto nos gráficos da Figura 52. No entanto, observou-se uma tendência de saturação na taxa de deposição para filmes depositados a 400°C, com fluxo 1mL/min para tempos de deposição superiores a 10 minutos.

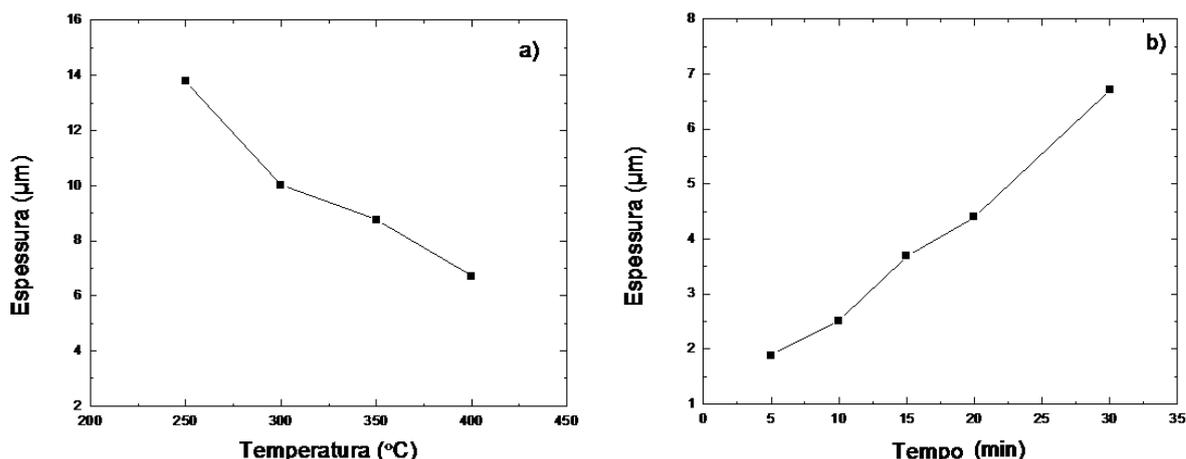


Figura 52: Espessuras dos filmes de CIS sendo (a) filmes depositados com fluxo de 1mL/min, tempo 30min e temperatura de substrato (T_s) variando entre 250°C a 400°C e (b) filmes depositados com fluxo de 1mL/min, temperatura de substrato (T_s) 400°C, estequiometria $Cu_{0,6}In_{0,4}Se_2$ e tempo variando entre 5 a 30 min.

4.2.5.2 Influência do fluxo da solução precursora dos filmes com estequiometria $Cu_{0,6}In_{0,4}Se_2$.

As espessuras das amostras determinadas por meio das micrografias da secção transversal dos filmes depositados com fluxo de 1 e 2mL/min, tempo de deposição de 15 min, temperatura de deposição de 400°C e estequiometria $Cu_{0,6}In_{0,4}Se_2$, são relacionadas na Tabela 4. O tamanho das espessuras aumenta com a elevação do fluxo da solução precursora.

Tabela 4 : Espessuras dos filmes com estequiometria $Cu_{0,6}In_{0,4}Se_2$, variando o fluxo.

Temperatura de substrato (°C)	Tempo de Deposição (min)	Fluxo da solução (mL/min)		Espessura dos filmes (µm)		Taxa de deposição (µm/min)	
		1	2	3,6	6,7	0,24	0,45
400	15	1	2	3,6	6,7	0,24	0,45

4.2.5.3 Influência da variação de estequiometria na espessura dos filmes.

Na Tabela 5 são apresentadas as espessuras dos filmes depositados com mesma temperatura de deposição de 400°C, fluxo de 1 mL/min, tempo de deposição de 10min em função a concentração de cobre e índio na solução. Para os

filmes que possuem concentração de In maior ou igual a 0,55 observa-se uma saturação na espessura dos filmes em torno de 2,55 μm .

Tabela 5: Espessura dos filmes de CIS variando estequiometria

Estequiometria	Espessura dos filmes (μm)	Taxa de deposição ($\mu\text{m}/\text{min}$)
$\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,45}\text{Se}_2$	2,52	0,25
$\text{Cu}_{0,55}\text{In}_{0,45}\text{Se}_2$	1,5	0,15
$\text{Cu}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{Se}_2$	1,8	0,18
$\text{Cu}_{0,45}\text{In}_{0,55}\text{Se}_2$	2,5	0,25
$\text{Cu}_{0,40}\text{In}_{0,60}\text{Se}_2$	2,5	0,25
$\text{Cu}_{0,30}\text{In}_{0,70}\text{Se}_2$	2,6	0,26
$\text{Cu}_{0,20}\text{In}_{0,80}\text{Se}_2$	2,7	0,27

Através de micrografias da seção transversal obtidas por microscopia confocal foi investigada a influência da temperatura de substrato, fluxo da deposição, tempo de deposição e estequiometria na espessura do filme de CIS, como pode ser observado nas Tabelas 2 a 5. A dependência encontrada denota um comportamento que pode ser esperado ao se considerar as características da técnica de spray-pirólise. Com relação ao fluxo de solução observou-se um aumento na espessura do filme com a elevação do fluxo, já que se tem maior quantidade de material atingindo o substrato.

No trabalho realizado por Meglali et. al. (2013), foram depositados filmes de disseleneto de cobre índio utilizando a técnica de eletrodeposição com tempo de deposição de 30 minutos. Os autores relatam uma taxa de deposição média de 0,032 $\mu\text{m}/\text{min}$, com espessura de 0,88 a 0,99 μm . Shah, et. al. 2009, relatam para filmes depositados pela técnica de evaporação uma taxa média de 0,054 $\mu\text{m}/\text{min}$, com espessuras de 0,12 a 0,30 μm . Portanto, a técnica de spray-pirólise propicia a deposição de filmes de CIS com taxas bem mais elevadas.

4.3 Propriedades elétricas dos filmes de CIS.

O valor da energia de ativação do processo de condução elétrica dos filmes foi obtido medindo-se a variação da condutividade elétrica em função da temperatura. As amostras foram produzidas sobre substrato de vidro, variando-se os parâmetros de deposição como: temperatura de substrato, tempo de deposição e estequiometria, com o intuito de estimar-se a condutividade elétrica e a energia de ativação do processo de condução.

4.3.1 Variação da condutividade elétrica em função da temperatura de substrato dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.

Na Figura 53 são apresentadas as curvas de representação linear da variação da condutividade elétrica em função ao inverso da temperatura dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução precursora de 1 mL/min, tempo de deposição de 30 min, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, e temperatura de substrato variando entre 250 a 400°C. Estes filmes apresentam características similares na condutividade elétrica, já que, a condutividade teve pequenas alterações com o aumento da temperatura de deposição. O filme que apresentou maior condutividade elétrica em relação à variação da temperatura de deposição foi o filme com temperatura de 350°C. As energias de ativação para o processo de condução dos filmes são apresentadas na Tabela 6.

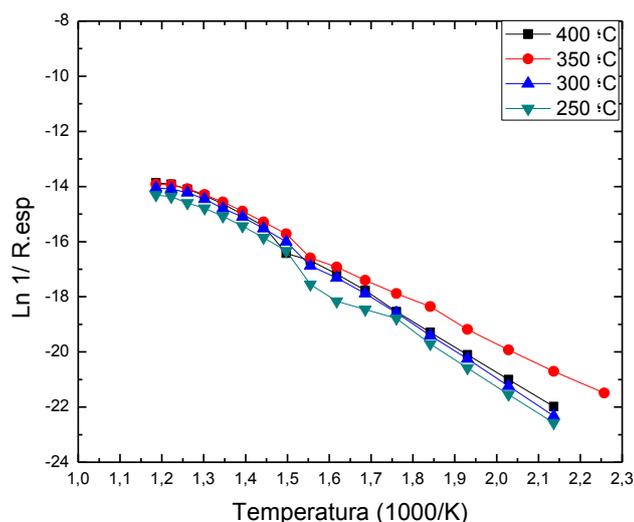


Figura 53: Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositados com fluxo da solução precursora de 1 mL/min, tempo de deposição 30 minutos nas temperaturas de substrato de 250 a 400 °C.

Tabela 6: Energias de ativação para filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ variando temperatura de substrato.

Temperatura de substrato (°C)	Tempo de Deposição (min)	Fluxo da solução (mL/min)	Energia de ativação (eV)	Coefficiente de regressão linear (R)
250	30	1	0,78	0,99327
300			0,77	0,99937
350			0,65	0,99776
400			0,76	0,99471

Por meio dos valores da energia de ativação dos filmes apresentado na Tabela 6, pode-se observar pouca variação do seu valor com o aumento da temperatura de substrato.

4.3.2 Variação da condutividade elétrica em função do fluxo da solução precursora dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.

Para analisar a influência do fluxo da solução precursora, este foi variado em 1 e 2 mL/min mantendo temperatura, tempo e estequiometria constante em 400°C, 15 min e $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ respectivamente. A Figura 54 apresenta as curvas de representação linear da variação da condutividade elétrica em função ao inverso da temperatura.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 54, os filmes depositados com fluxo de 2 mL/min obtiveram maior condutividade elétrica do que a amostra de fluxo de 1 mL/min. As energias de ativação para os filmes de disseleneto de cobre e índio são apresentadas na Tabela 7. No filme depositado com fluxo de 2 mL/min observa-se uma significativa redução no valor da energia de ativação que passa a ser de 0,30 eV.

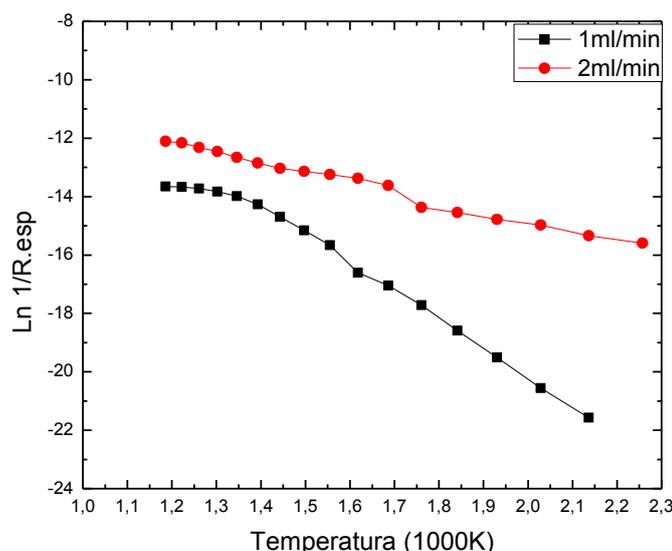


Figura 54: Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, depositados com fluxo da solução precursora de 1 e 2 mL/min, tempo de deposição 30 minutos na temperatura de substrato de 400 °C.

Tabela 7: Energias de ativação para filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$.

Temperatura de substrato (°C)	Tempo de Deposição (min)	Fluxo da solução (mL/min)		Energia de ativação (eV)		Coeficiente de regressão linear (R)	
		1	2	0,72	0,30	0,98755	0,99855
400	15	1	2	0,72	0,30	0,98755	0,99855

4.3.3 Variação da condutividade elétrica em função do tempo de deposição dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.

As curvas de representação linear da variação da condutividade elétrica em função ao inverso da temperatura dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução precursora de 1 mL/min, temperatura de substrato de 400°C, e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e tempo de deposição variando entre 5 a 30 min, são apresentadas na Figura 55.

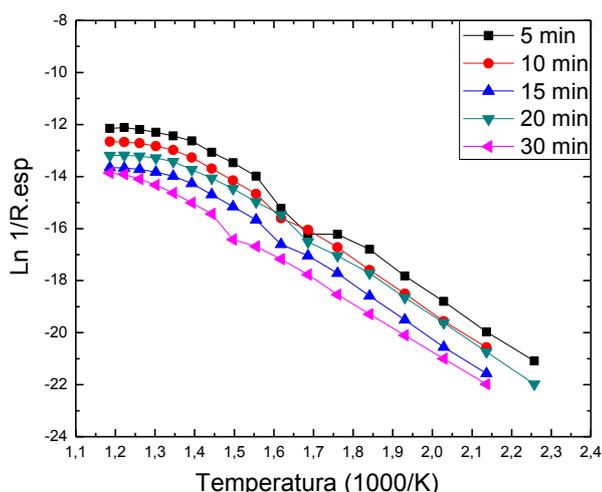


Figura 55: Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, depositados com fluxo da solução precursora de 1mL/min, temperatura de substrato de 400 °C, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e tempo de deposição variando entre 5 a 30 min.

Pela análise do gráfico da Figura 55 pode-se constatar que os filmes independentes do tempo de deposição utilizados aumentam sua condutividade com a elevação de temperatura, característica essa de própria de materiais semicondutores.

Os filmes apresentam características similares na condutividade elétrica, já que, a condutividade teve pequenas alterações com o aumento da temperatura de deposição. Tendo o filme depositado com tempo de 5 min apresentando maior condutividade. As energias de ativação para os filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Energias de ativação para filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ em relação ao tempo de deposição.

Temperatura de substrato (°C)	Tempo de Deposição (min)	Fluxo da solução (mL/min)	Energia de ativação (eV)	Coefficiente de regressão linear (R)
400	5	1	0,76	0,98886
	10		0,74	0,98917
	15		0,72	0,98755
	20		0,75	0,99766
	30		0,76	0,99471

Os valores da energia de ativação dos filmes depositados com mesmo fluxo, estequiometria e temperatura de deposição variando-se o tempo de deposição apresentaram pouca flutuação entre seus valores, tendo um valor médio de 0,75 eV.

4.3.4 Variação da condutividade elétrica em função da estequiometria dos filmes de CIS.

Na Figura 56 são apresentadas as curvas de representação linear da variação da condutividade elétrica em função ao inverso da temperatura dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução precursora de 1 mL/min, tempo de deposição de 10 min e temperatura de 400°C, onde variou-se a concentração de cobre e índio presentes na solução precursora.

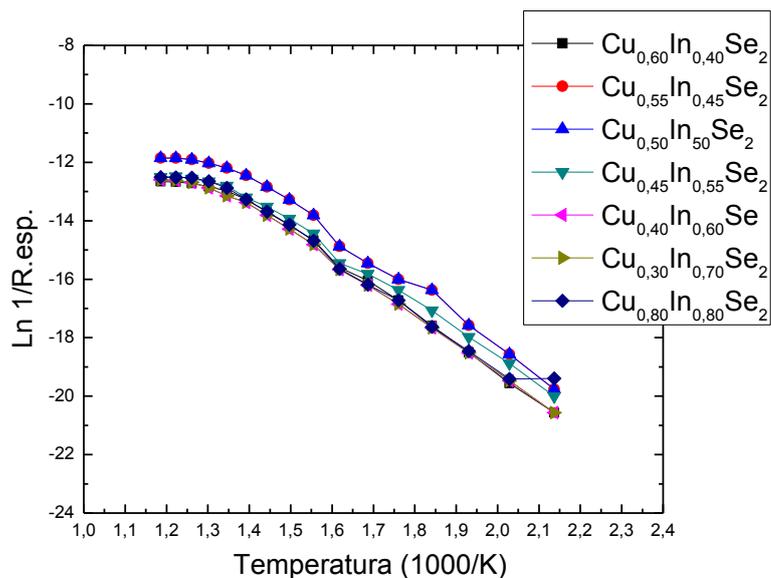


Figura 56: Gráfico da variação condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de CIS depositados com fluxo da solução precursora de 1mL/min, temperatura de substrato de 400 °C e tempo de deposição de 10min, em função da estequiometria dos filmes.

Na Tabela 9 são apresentadas as energias de ativação dos filmes de CIS depositados com fluxo, tempo e temperatura de deposição respectivamente de 1mL/min, 10min e 400°C. Pode-se observar pouca variação do seu valor com o aumento da concentração de índio presente na solução com um valor médio de 0,74 eV.

Tabela 9: Energias de ativação para filmes de CIS, depositados com temperatura de substrato de 400 °C, tempo 10 min e fluxo 1 mL/min variando a estequiometria.

Estequiometria	Energia de ativação (eV)	Coefficiente de regressão linear (R)
$\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$	0,74	0,98917
$\text{Cu}_{0,55}\text{In}_{0,45}\text{Se}_2$	0,76	0,99601
$\text{Cu}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{Se}_2$	0,75	0,99857
$\text{Cu}_{0,45}\text{In}_{0,55}\text{Se}_2$	0,74	0,99712
$\text{Cu}_{0,40}\text{In}_{0,60}\text{Se}_2$	0,75	0,99910
$\text{Cu}_{0,30}\text{In}_{0,70}\text{Se}_2$	0,73	0,98987
$\text{Cu}_{0,20}\text{In}_{0,80}\text{Se}_2$	0,72	0,99945

As energias de ativação obtidas na pesquisa realizada por Deshmukh, et. al. (2012), onde os filmes foram produzidos pela técnica de spray-pirólise, quando variaram a estequiometria dos filmes, mostraram uma energia de ativação de 0,38 eV para filme com maior concentração de cobre, sendo este compatível com o valor de energia de ativação do filme deste trabalho, depositado com fluxo de 2mL/min e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ com um valor de 0,30 eV como apresentado na Tabela 7. E apresentando também um valor de 0,52 eV para o filme de menor concentração de cobre.

Pela análise dos gráficos apresentados nas Figuras 53 a 56 observa-se que os filmes independentes dos parâmetros de deposição utilizados apresentaram características de filmes semicondutores, já que, aumentaram sua condutividade com a elevação da temperatura e que suas energias de ativação apresentaram um valor médio de 0,74 eV.

Observando os gráficos apresentados nas Figuras 53 a 56, pode-se notar uma tendência de região de exaustão ou saturação dos filmes, que representaria a temperatura de transição para o regime de condução intrínseca. Mas analisando o valor do coeficiente R^2 da regressão linear pode-se comprovar que em todos os filmes após ser feito o ajuste linear ele tende a um, como pode ser observado nas tabelas 6 a 9. Não sendo por isso necessário o cálculo de duas energias de ativação uma em baixa e outra em alta temperatura.

4.3.5 Resistência de Folha

4.3.5.1 Variação da resistência de folha em função da temperatura de substrato dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.

Na Figura 57 estão apresentados os valores da resistência de folha (R_{sh}) dos filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$. Neste gráfico é possível visualizar a variação nos valores de resistência de folha em função da temperatura de substrato, sendo possível identificar uma elevada variação nos valores de resistência de folha. Verifica-se que os valores de resistência de folha dos filmes aumentam com a elevação da temperatura de deposição. No entanto pode-se constatar uma pequena variação nos valores da resistividade elétrica dos filmes que apresentou um valor médio de 1,44 $\text{K}\Omega\text{m}$.

Nas temperaturas de deposição mais elevadas uma maior quantidade de solvente pode evaporar rapidamente antes de atingir a superfície do substrato fazendo com que uma menor quantidade de solução chegue ao substrato. Os valores da resistência de folha e resistividade elétrica estão relacionados na Tabela 10.

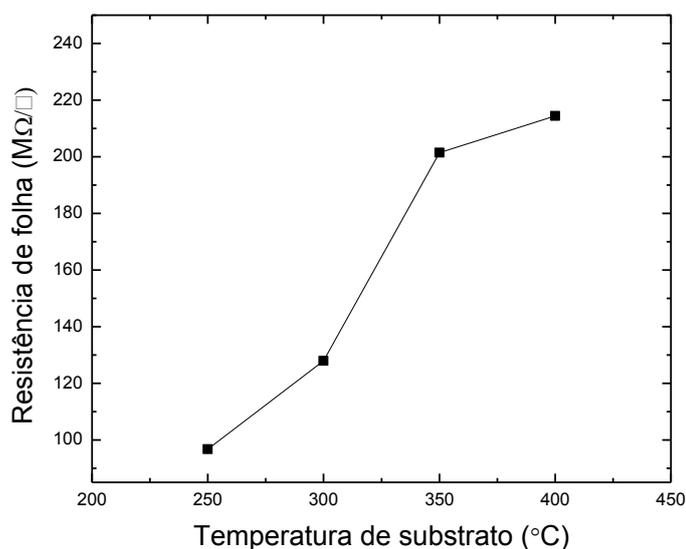


Figura 57: Resistência de folha (Rsh) para filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositados a 250, 300, 350 e 400 °C, fluxo da solução precursora de 1 ml/min e tempo de deposição 30 minutos.

Tabela 10: Resistência de folha e resistividade dos filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ variando a temperatura de substrato.

Temperatura de substrato (°C)	Tempo de Deposição (min)	Fluxo da solução (mL/min)	Espessura dos filmes (μm)	Resistência de folha ($\text{M}\Omega/\square$)	Resistividade ($\text{K}\Omega\text{m}$)
250	30	1	13,78	96,7	1,32
300			10,02	127,9	1,27
350			8,77	201,4	1,75
400			6,71	214,4	1,43

4.3.5.2 Variação da resistência de folha em função do fluxo da solução precursora dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.

Na Tabela 11 estão apresentados os valores da resistência de folha (Rsh) dos filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, tempo de deposição de 15 min, temperatura de substrato de 400°C e fluxo variando entre 1 e 2 mL/min. A resistividade elétrica dos filmes está relacionada com a espessura dos mesmos, assim seus resultados podem ser afetados pelos parâmetros de deposição como o fluxo de deposição, já que este está diretamente relacionado com a espessura dos filmes depositados pela técnica de spray-pirólise. Observa-se que o filme com menor fluxo, apresenta uma maior resistência de folha, mas apresenta menor resistividade.

Tabela 11: Resistência de folha e resistividade dos filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ variando fluxo da solução precursora.

Temperatura de substrato ($^\circ\text{C}$)	Tempo de Deposição (min)	Fluxo da solução (mL/min)		Espessura dos filmes (μm)		Resistência de folha ($\text{M}\Omega/\square$)		Resistividade ($\text{K}\Omega\text{m}$)	
		1	2	3,6	6,7	259,6	238,3	0,93	1,60
400	15	1	2	3,6	6,7	259,6	238,3	0,93	1,60

4.3.5.3 Variação da resistência de folha em função do tempo de deposição para os filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.

Na Figura 58 é apresentado o gráfico da variação da resistência de folha com o tempo de deposição, para os filmes depositados com fluxo de 1 mL/min, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ temperatura de 400°C e tempo variando de 5 a 30 min. Como pode-se observar os filmes depositados com tempo 5, 10 e 15 min apresentam valores mais elevados de resistência de folha, para os tempos de deposição de 20 e 30 min percebe-se forte redução da mesma.

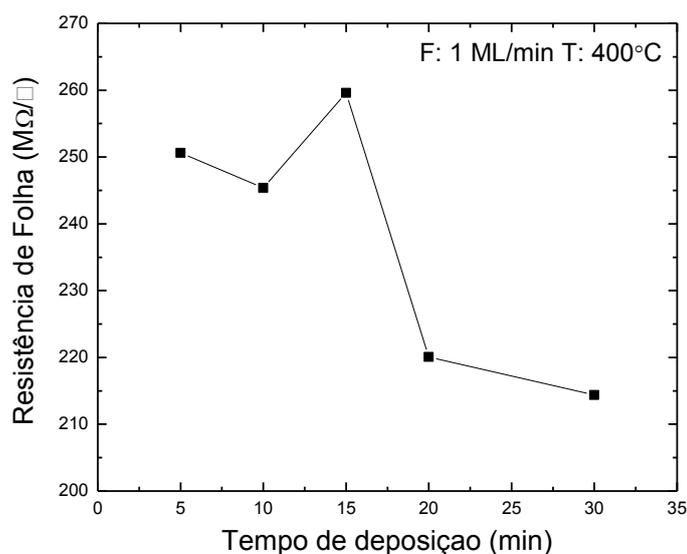


Figura 58: Gráfico de valores de resistência de folha (Rsh) para filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, temperatura de substrato $400\text{ }^\circ\text{C}$, fluxo da solução precursora de 1 mL/min e tempo de deposição variando de 5 a 30 minutos.

Na Tabela 12 são apresentados os valores da resistência de folha e resistividade. Pela Tabela pode-se notar que quanto maior foi o tempo de deposição, mais elevada é a resistividade dos filmes.

Tabela 12: Resistência de folha e resistividade dos filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ variando o tempo de deposição.

Temperatura de substrato ($^\circ\text{C}$)	Tempo de Deposição (min)	Fluxo da solução (mL/min)	Espessura dos filmes (μm)	Resistência de folha ($\text{M}\Omega/\square$)	Resistividade ($\text{K}\Omega\text{m}$)
400	5	1	1,88	250,6	0,45
	10		2,52	245,4	0,61
	15		3,69	259,6	0,93
	20		4,40	220,09	0,97
	30		6,71	214,36	1,43

4.3.5.4 Variação da resistência de folha em função da estequiometria da solução precursora.

A resistividade de filmes também depende da estequiometria utilizada na solução precursora. Na Tabela 13 é apresentada a resistência de folha e resistividade dos filmes de CIS depositados com fluxo de 1 mL/min, tempo de deposição de 10 min e temperatura de substrato de 400°C, variando a estequiometria utilizada.

Tabela 13: Resistência de folha dos filmes de CIS, variando a estequiometria da solução precursora.

Estequiometria	Espessura dos filmes (µm)	Resistência de folha (MΩ/□)	Resistividade (KΩm)
$\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$	2,5	245,4	0,61
$\text{Cu}_{0,55}\text{In}_{0,45}\text{Se}_2$	1,5	90,4	0,14
$\text{Cu}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{Se}_2$	1,8	87,3	0,16
$\text{Cu}_{0,45}\text{In}_{0,55}\text{Se}_2$	2,5	79,3	0,20
$\text{Cu}_{0,40}\text{In}_{0,60}\text{Se}_2$	2,5	71,4	0,18
$\text{Cu}_{0,30}\text{In}_{0,70}\text{Se}_2$	2,6	67,7	0,17
$\text{Cu}_{0,20}\text{In}_{0,80}\text{Se}_2$	2,7	54,5	0,13

Pelos valores relatados na Tabela 13, observa-se que o filme de estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,45}\text{Se}_2$ apresenta maior resistividade elétrica e resistência de folha, já para os filmes com concentração de In maiores ou iguais 0,45 ocorre uma forte redução nesse valor, ocorrendo nessa faixa uma flutuação dos valores de resistividade elétrica e uma redução da resistência de folha com o aumento da concentração de índio, sendo o filme de estequiometria $\text{Cu}_{0,20}\text{In}_{0,80}\text{Se}_2$ obtendo menor valor de resistência de folha e resistividade. Contudo pode-se concluir que a resistência de folha está relacionada com as mudanças realizadas nos parâmetros de deposição como: temperatura, fluxo, tempo e estequiometria utilizados.

Para Alaa, et. al. (2008) que produziram filmes pela técnica de spray-pirólise, quando os filmes foram depositados em diferentes temperaturas de substrato, apresentaram um aumento na resistividade para maiores temperaturas de

deposição. As resistividades dos filmes possuem um valor entre $2,1 \times 10^{-4}$ e $1,5 \times 10^3 \Omega\text{m}$. Os resultados de resistividades obtidos para os filmes apresentados no presente trabalho estão dentro da faixa de valores.

4.4 Caracterização ótica

A transmitância foi a propriedade ótica medida nos filmes de disseleneto de cobre e índio. Os espectros foram obtidos na faixa de comprimentos de onda entre 350 a 1100 nm. Para análise do coeficiente de absorção foram considerados valores de transmitância ótica para um valor intermediário na região do espectro do visível, com comprimento de onda de 550 nm.

4.4.1 Variação da transmitância em função da temperatura de substrato dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$.

Inicialmente foi estudada a influência da temperatura de deposição na variação da transmitância ótica para filmes depositados com fluxo de 1 mL/min tempo de deposição de 30 min, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e variando a temperatura de deposição entre 250 a 400°C. As curvas de transmitância são apresentadas na Figura 59.

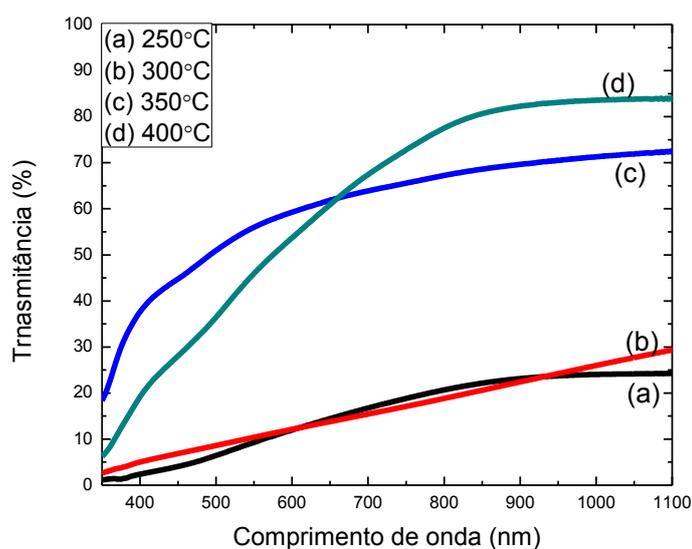


Figura 59: Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes depositados durante 30 min, fluxo de solução de 1 mL/min, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e temperatura de deposição entre 250 a 400°C.

As transmitâncias óticas dos filmes depositados aumentaram com o aumento da temperatura de substrato (temperatura de deposição), conforme pode ser visto na Figura 59. Este fato está relacionado a um decréscimo na espessura do filme, já que a quantidade de partículas que chegam ao substrato diminui com o progressivo aumento da temperatura de deposição. Pois em temperaturas mais elevadas o número de partículas que se desprendem do substrato por evaporação torna-se maior. Este fato também foi observado por Mahmoud, et. al. (2013), que depositaram filmes por spray-pirólise.

Na região do espectro do visível, com comprimento de onda de 550 nm, o filme que apresenta maior valor de transmitância foi o filme depositado a 350°C em torno de 56%. Por outro lado o filme depositado com temperatura de substrato de 250°C apresentou menor transmitância com valor de 9%.

4.4.2 Variação da transmitância em função do fluxo de deposição dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.

Modificando o parâmetro de deposição, fluxo da solução precursora de 1 para 2 mL/min e mantendo a temperatura de 400°C, tempo de deposição de 15 min e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, observa-se na Figura 60 uma maior transmitância ótica para os filmes depositados com fluxo de 1 mL/min.

Este fato que é atribuído ao aumento da espessura do filme depositado com maior fluxo, já que a quantidade de partículas que chegam ao substrato é maior com o aumento do fluxo de deposição. Na região do espectro do visível, considerando o comprimento de onda de 550 nm, o filme que apresenta maior valor de transmitância foi o filme depositado com o fluxo de 1 mL/min em torno de 63%, já o filme depositado com maior fluxo de 2 mL/min apresentou menor transmitância em torno de 48%.

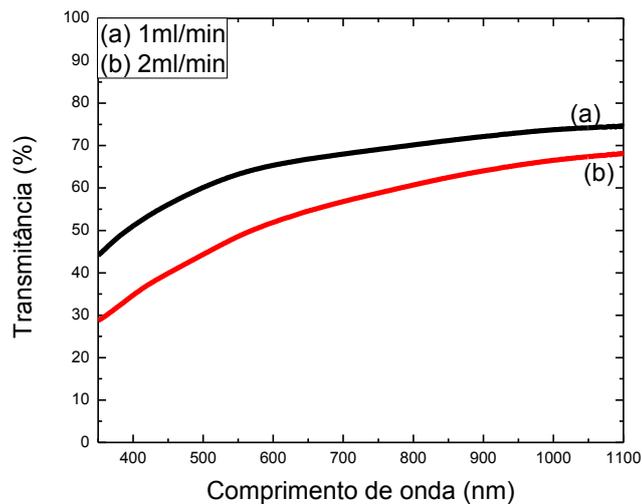


Figura 60: Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, depositados durante 15 min e fluxo de solução de 1 e 2 mL/min, temperatura de deposição de 400°C .

4.4.3 Variação da transmitância em função do tempo de deposição dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$.

Na Figura 61 são apresentados os espectros de transmitância dos filmes depositados com temperatura de deposição de 400°C , fluxo da solução de 1mL/min, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$. tempo de deposição variando entre 5 a 30 min.

As transmitâncias óticas dos filmes depositados diminuíram com o aumento do tempo de deposição conforme pode ser visto na Figura 61. Este fato está relacionado a um aumento na espessura dos filmes, já que a quantidade de partículas que chegam ao substrato aumenta com o progressivo aumento do tempo de deposição.

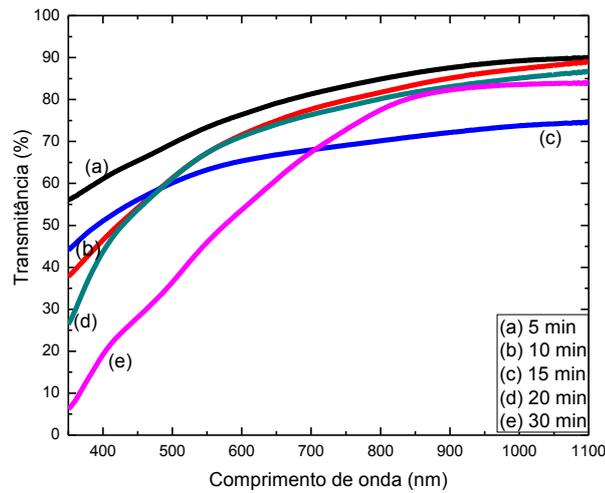


Figura 61: Variação da transmissância ótica em função do comprimento de onda para filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$. Filmes depositados com temperatura de 400°C , fluxo de solução de $1\text{mL}/\text{min}$ e tempo variando entre 5 a 30 min.

4.4.4 Variação da transmissância em função da estequiometria dos filmes de CIS.

Os espectros de transmissância dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução precursora de $1\text{ mL}/\text{min}$, tempo de deposição de 10 min e temperatura de 400°C , variando-se a concentração de cobre e índio presentes na solução precursora, são apresentados na Figura 62.

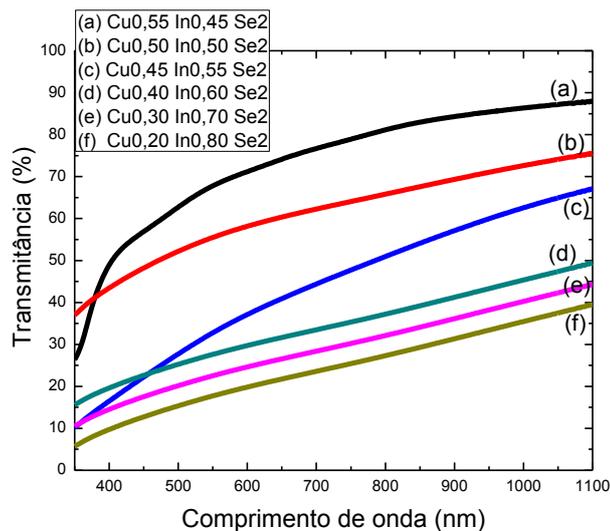


Figura 62: Variação da transmissância ótica em função do comprimento de onda para filmes depositados com temperatura de 400°C , fluxo de solução de $1\text{mL}/\text{min}$ e tempo de 10min variando a concentração de cobre e índio.

Modificando a concentração de cobre e índio dos filmes de CIS, observa-se uma redução na transmitância ótica na região do visível para os filmes depositados com maior concentração de índio. Essa redução pode estar relacionada com o aumento de portadores livres com o aumento da concentração de índio. Contrariando o que ocorreu no estudo feito por Alaa, et. al. 2008, que também analisou filmes depositados por spray-pirólise onde variou a concentração de cobre e índio em seu trabalho os filmes com maior concentração de cobre obtiveram menor transmitância, fato que foi atribuído a maior concentração da fase de Cu_{2-x}Se .

4.5 Cálculo do “gap” ótico

O gap de energia de um semiconductor é definido como a diferença entre o nível máximo de energia da banda de valência e o nível mínimo de energia da banda de condução (Tauc, J. (1974)). Foram analisados a relação entre o valor de gap ótico dos filmes de disseleneto de cobre e índio em relação as modificações realizadas nos parâmetros de deposição como: temperatura de substrato, tempo de deposição, fluxo e estequiometria.

4.5.1 Variação do gap ótico em função da temperatura de substrato dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.

Os filmes foram depositados com fluxo de 1 mL/min, tempo de 30 min, estequiometria de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e modificando a temperatura de substrato entre 250 a 400°C. A Figura 63 mostra que o “gap” ótico dos filmes variou com o aumento da temperatura de deposição. Porém, o “gap” dos filmes pode ter aumentado devido a uma melhora estrutural, ou seja, menor quantidade de defeitos, sendo os estes responsáveis por estados intermediários de energia entre as bandas de valência e de condução ou banda proibida. Contudo, filmes mais espessos apresentaram valores menores de “gap” ótico.

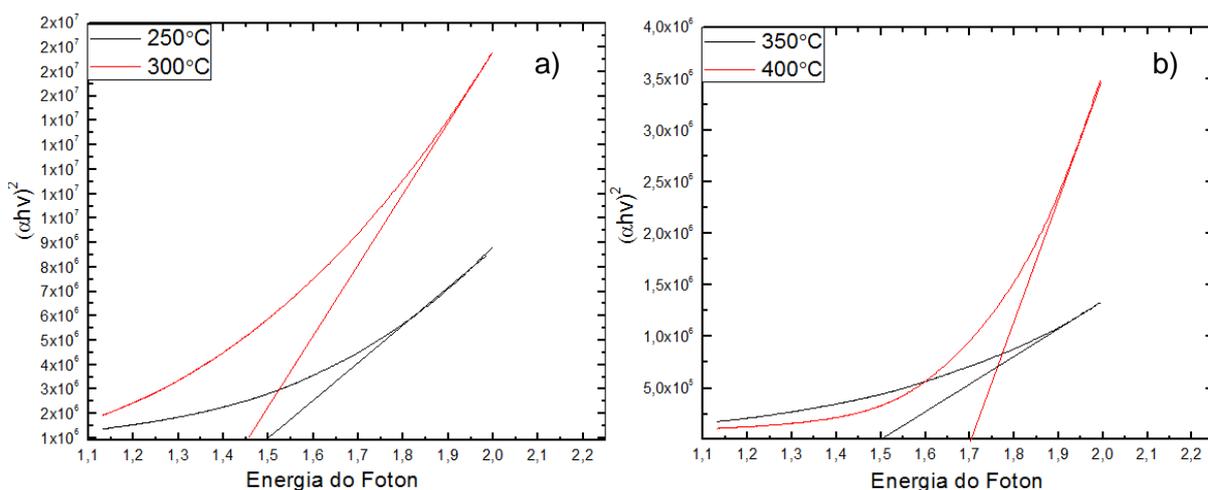


Figura 63: Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ para cálculo do “gap” ótico dos filmes. Quando os estes foram depositados com fluxo de 1mL/min tempo de 30 min, estequiometria de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ temperatura de deposição variando sendo (a) 250 e 300°C e (b) 350 e 400°C.

A Tabela 14 apresenta os valores dos “gaps” óticos dos filmes. Os “gaps” foram calculados a partir da extrapolação da curva de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$. Conforme já mencionado há uma variação no “gap” ótico com o aumento da temperatura de deposição. Mas, os valores dos gaps encontrados também foram relatados por Deshmukh, et. al. 2012, que obteve valores entre 1,15 a 2,10 eV. No trabalho realizado por Mahmoud, et. al. 2013, quando os filmes foram depositados por spray-pirólise variando a temperatura de substrato entre 200 a 300°C relatam gaps entre 0,98 para maior temperatura e 1,30 para menor temperatura.

Tabela 14: Tabela apresentando os valores dos “gaps” ótico para filmes de estequiometria de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositados em diferentes temperaturas de deposição.

Temperatura de deposição (°C)	Gap ótico (eV)
250	1,50
300	1,45
350	1,50
400	1,70

4.5.2 Variação do gap ótico em função do fluxo da solução precursora dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$.

Analisando-se “gaps” óticos dos filmes que foram depositados com fluxo da solução entre 1 a 2 mL/min e mantendo a temperatura de 400°C, tempo de deposição de 15 min e estequiometria de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$. A Figura 64 mostra que o “gap” ótico dos filmes variou com o aumento do fluxo de deposição.

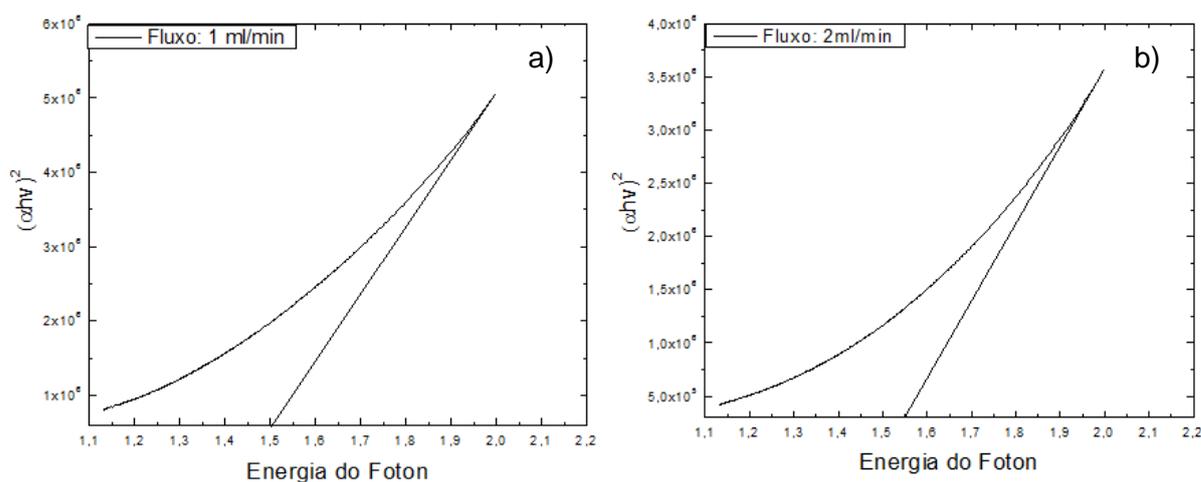


Figura 64: Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ para cálculo do “gap” ótico de filmes de CIS. Quando os filmes foram depositados com tempo de 15 min, estequiometria de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e temperatura de deposição 400°C variando o fluxo de deposição sendo (a) 1 mL/min e (b) 2 mL/min.

A Tabela 15 apresenta os valores dos “gaps” óticos dos filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$. Os “gaps” foram calculados a partir das curvas $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ apresentadas na Figura 64. Com a variação do fluxo de deposição adotada não ocorreu alteração significativa no “gap” ótico.

Tabela 15: Tabela apresentando os valores dos “gaps” ótico para filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositados em diferentes fluxos de deposição.

Fluxo da solução precursora	Gap ótico
1 mL/min	1,50 eV
2 mL/min	1,55 eV

4.5.3 Variação do gap ótico em função do tempo de deposição dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$.

As curvas de extrapolação de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução precursora de 1 mL/min, temperatura de substrato

de 400°C, estequiometria de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e tempo de deposição variando entre 5 a 30 min, são apresentadas na Figura 65.

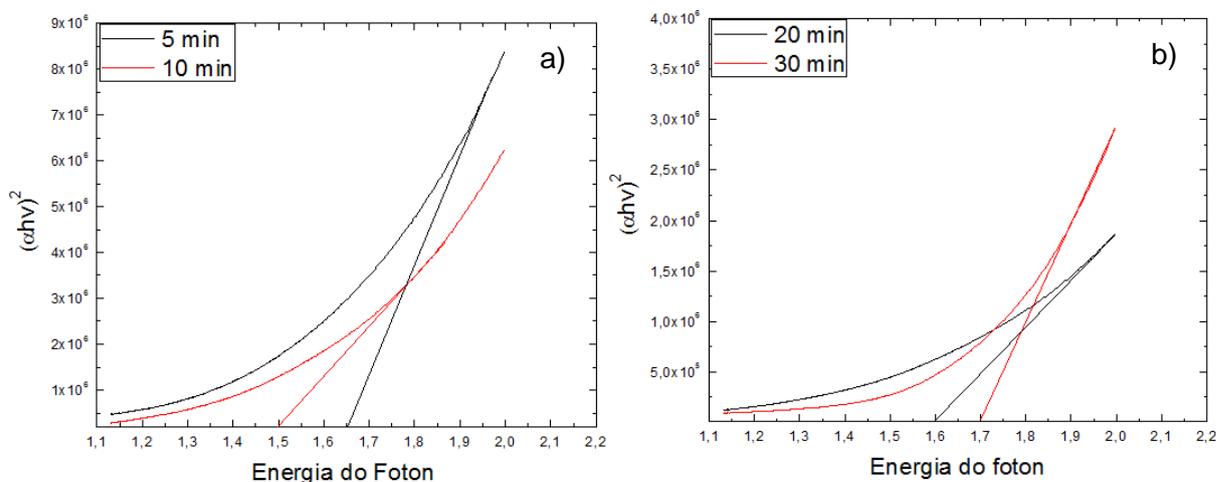


Figura 65: Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ para cálculo do “gap” ótico de filmes de CIS. Quando os filmes foram depositados com fluxo de 1mL/min temperatura de 400°C, estequiometria de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ tempo variando entre 5 a 30 min.

Os valores dos “gaps” óticos dos filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ são apresentados na Tabela 16. Com a variação do tempo de deposição houve alteração no “gap” ótico, sendo os filmes depositados com os tempos de 10 e 15 min apresentados menor valor de “gap”.

Tabela 16: Tabela apresentando os valores dos “gaps” ótico para filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositados em diferentes tempos de deposição.

Tempo de deposição (min)	Gap ótico (eV)
5	1,65
10	1,50
15	1,50
20	1,60
30	1,70

4.5.4 Variação do “gap” ótico em função da estequiometria dos filmes de CIS.

Na Figura 66 são apresentadas as curvas de extrapolação de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução precursora de 1 mL/min, tempo de deposição de 1 min e temperatura de 400°C, onde variou-se a concentração de cobre e índio presentes na solução precursora.

Analisando as extrapolações das curvas pode-se observar uma redução no valor do “gap” ótico com o aumento da concentração de índio presente na solução precursora, sendo o menor valor de “gap” do filme de estequiometria de $\text{Cu}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{Se}_2$, com um valor de 1,40 eV. Os valores dos “gaps” óticos dos filmes de CIS são apresentados na Tabela 17.

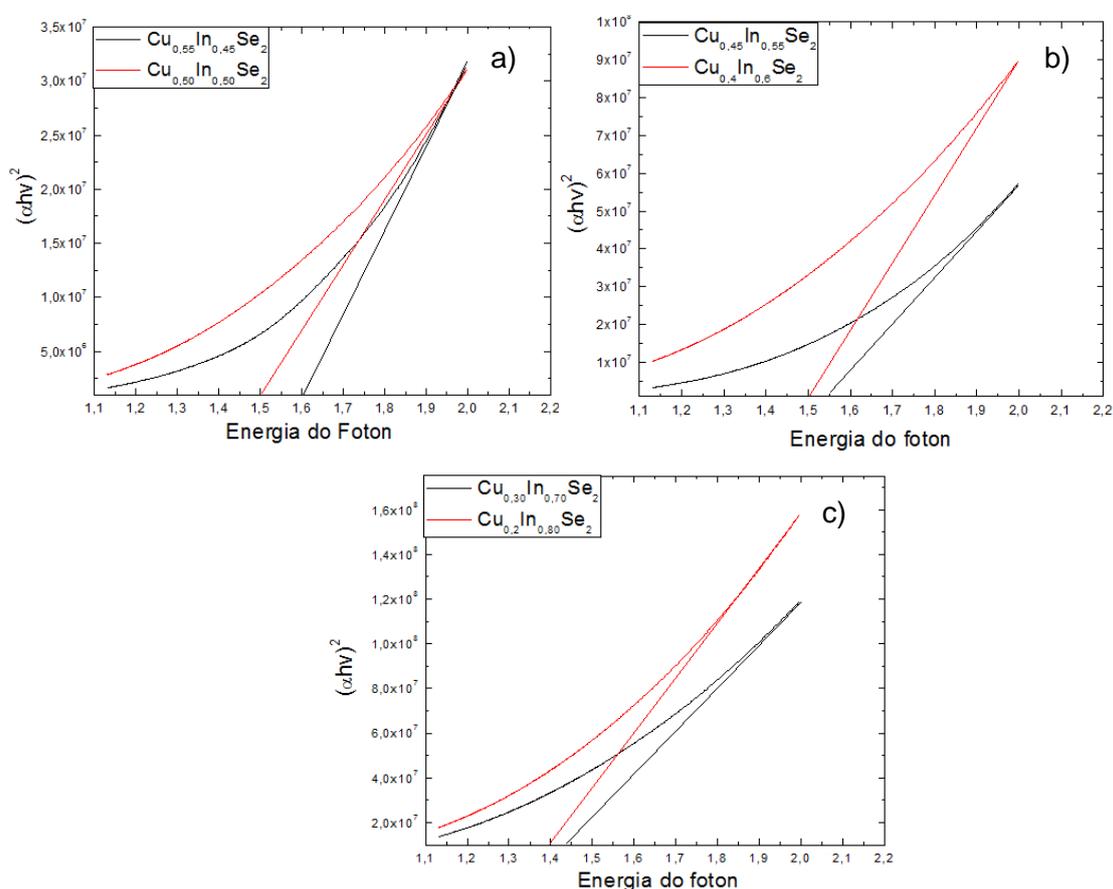


Figura 66: Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ para cálculo do “gap” ótico de filmes de CIS. Os filmes foram depositados com fluxo de 1mL/min, temperatura de 400°C tempo variando a concentração de cobre e índio sendo: (a) $\text{Cu}_{0,55}\text{In}_{0,45}\text{Se}_2$ e $\text{Cu}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{Se}_2$ (b) $\text{Cu}_{0,45}\text{In}_{0,55}\text{Se}_2$ e $\text{Cu}_{0,40}\text{In}_{0,60}\text{Se}_2$ (c) $\text{Cu}_{0,30}\text{In}_{0,70}\text{Se}_2$ e $\text{Cu}_{0,20}\text{In}_{0,80}\text{Se}_2$.

Tabela 17: Tabela apresentando os valores dos “gaps” ótico para filmes de CIS depositados em diferentes estequiometrias de deposição.

Estequiometria	Gap ótico(eV)
$\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$	1,50
$\text{Cu}_{0,55}\text{In}_{0,45}\text{Se}_2$	1,60
$\text{Cu}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{Se}_2$	1,50
$\text{Cu}_{0,45}\text{In}_{0,55}\text{Se}_2$	1,55
$\text{Cu}_{0,40}\text{In}_{0,60}\text{Se}_2$	1,50
$\text{Cu}_{0,30}\text{In}_{0,70}\text{Se}_2$	1,45
$\text{Cu}_{0,20}\text{In}_{0,80}\text{Se}_2$	1,40

De forma geral pode-se perceber que as alterações realizadas nos parâmetros de deposição alteraram os valores dos gaps óticos, mas não ocorrendo uma grande variação desses valores entre os filmes, já que os valores ficaram numa faixa de 1,4 a 1,7 eV. No estudo realizado por Deshmukh, et. al. 2012, onde foram analisados filmes depositados por spray-pirólise e com diferentes estequiometrias, foi obtido uma faixa de valores de gaps de 1,5 a 2.0 eV. Alaa, et. al. 2008, também produziram filmes por spray-pirólise variando a concentração de cobre e índio na solução precursora, os autores relataram um valor de gap 0,92 a 1,25 eV, o menor valor de gap foi atribuído ao filme com maior concentração de cobre.

4.6 Coeficiente de absorção

Com a modificação dos parâmetros de deposição (temperatura, tempo e fluxo), ocorreu variação nos valores do coeficiente de absorção, como pode ser observado nas Tabelas 18 e 19. No entanto, se deve ressaltar que não foi atingida a ordem de grandeza de 10^4 esperada para semicondutores a serem aplicados como camada absorvedora. Como esta é uma característica dependente também da composição química do filme, foi realizada uma variação estequiométrica, ver Tabela 20.

Tabela 18: Tabela apresentando os valores dos coeficientes de absorção para filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositados em diferentes temperaturas de substrato.

Temperatura de substrato (°C)	Fluxo (mL/min)	Coefficiente de absorção (cm^{-1})
250	1	$1,73 \times 10^3$
300		$1,55 \times 10^3$
350		$1,42 \times 10^3$
400		$1,30 \times 10^3$

Tabela 19: Tabela apresentando os valores dos coeficientes de absorção para filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositados em diferentes tempos.

Temperatura de substrato (°C)	Fluxo (mL/min)	Tempo de deposição (min)	Coefficiente de absorção (cm^{-1})
400	1	5	$1,58 \times 10^3$
		10	$1,78 \times 10^3$
		15	$1,64 \times 10^3$
		20	$1,48 \times 10^3$
		30	$1,30 \times 10^3$

Analisando as Tabelas 18 e 19, pode-se perceber para os filmes onde foram realizadas variações de temperatura de substrato tem-se maior coeficiente de absorção com a temperatura de 250°C e para os diferentes tempos de deposição o filme com tempo de 10 min possui maior coeficiente de absorção.

A Figura 67 mostra as curvas do coeficiente de absorção (α) versus energia do fóton, dos filmes depositados com fluxo da solução precursora de 1 mL/min, tempo de deposição de 10 min e temperatura de 400°C , onde variou-se a concentração de cobre e índio presentes na solução precursora.. Pode-se perceber pela figura que o coeficiente de absorção aumentou para maiores concentrações de índio, ver Tabela 20.

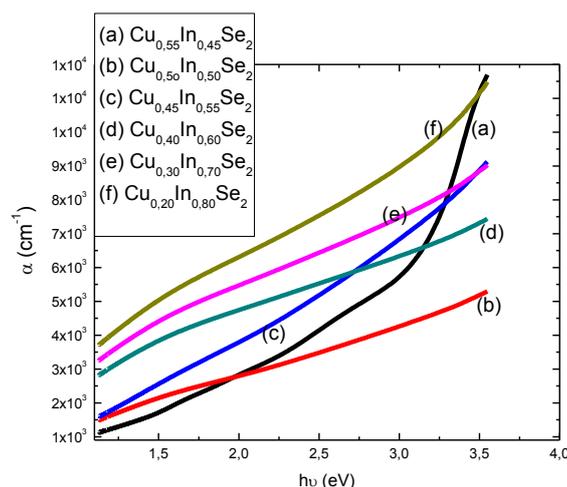


Figura 67: Gráfico de (α) versus $(h\nu)$ para demonstrar coeficiente de absorção de filmes de CIS. Os filmes foram depositados com fluxo de 1mL/min, temperatura de 400°C, tempo 10 min e variando a concentração de cobre e índio.

Tabela 20: Coeficiente de absorção dos filmes depositados com fluxo de 1mL/min, temperatura de 400°C, tempo 10 min e variando a concentração de cobre e índio.

Estequiometria	Coeficiente de absorção (cm^{-1})
$\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$	$1,8 \times 10^3$
$\text{Cu}_{0,55}\text{In}_{0,45}\text{Se}_2$	$3,4 \times 10^3$
$\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Se}_2$	$3,1 \times 10^3$
$\text{Cu}_{0,45}\text{In}_{0,55}\text{Se}_2$	$4,4 \times 10^3$
$\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$	$5,1 \times 10^3$
$\text{Cu}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$	$5,9 \times 10^3$
$\text{Cu}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{Se}_2$	$6,8 \times 10^3$

Observa-se que as alterações realizadas na estequiometria dos filmes alteraram os valores dos coeficientes de absorção, mas não se alcançou o valor esperado na ordem de 10^4 , já que os valores ficaram na ordem de 10^3 . No estudo realizado por Deshmukh, et. al. 2012, onde foram analisados filmes depositados por spray-pirólise e com diferentes estequiometrias, foi obtido uma faixa de valores com ordem de grandeza de 10^4 . Alaa, et. al. 2008, também produziram filmes por spray-pirólise variando a concentração de cobre e índio na solução precursora, os autores relataram um valor também com ordem de grandeza de 10^4 . O fato do coeficiente de absorção não ter alcançado o valor desejado, pode estar relacionado

ao fato dos filmes do presente estudo não apresentarem o principal pico do difratograma de raios X apresentado na literatura sendo este (112), já que o principal pico apresentado pelos filmes foi (204/220). O baixo coeficiente de absorção pode estar relacionado também com a reflectância, que nos cálculos realizados para obtenção do mesmo não foi considerada, sendo este fato relevante, já que os filmes apresentam-se com um aspecto espelhado principalmente os que possuem maior concentração de cobre.

4.7 Figura de mérito

Com a modificação dos parâmetros de deposição (temperatura, tempo, fluxo e estequiometria), ocorreu variação nos valores da resistividade dos filmes. Mas os menores valores de resistividade e maiores coeficientes de absorção são apresentados pelos filmes que sofreram mudanças na estequiometria, assim sendo, esta discussão será focada nestes filmes, já que a resistividade e coeficiente de absorção são as principais características requeridas para camadas absorvedoras para conversão fotovoltaica.

O coeficiente de absorção utilizado foi para $\lambda = 550\text{nm}$. A Tabela 21 apresenta os valores encontrados para a figura de mérito (F), calculada a partir da equação 3.12, assim como valor da resistividade e coeficiente de absorção dos filmes de CIS como depositados.

Tabela 21: Figura de mérito dos filmes de CIS depositados com fluxo 1 mL/min, tempo de deposição 10 minutos, temperatura de 400°C variando a estequiometria.

Estequiometria	Resistividade (K Ω m)	Coeficiente de absorção (cm ⁻¹)	Figura de mérito
Cu _{0,60} In _{0,40} Se ₂	0,61	1,6 x10 ³	2,62 x10 ¹
Cu _{0,55} In _{0,45} Se ₂	0,14	3,4 x10 ³	2,42 x10 ¹
Cu _{0,50} In _{0,50} Se ₂	0,16	3,1 x10 ³	1,94 x10 ¹
Cu _{0,45} In _{0,55} Se ₂	0,20	4,4 x10 ³	2,20 x10 ¹
Cu _{0,40} In _{0,60} Se ₂	0,18	5,1 x10 ³	2,83 x10 ¹
Cu _{0,30} In _{0,70} Se ₂	0,17	5,9 x10 ³	3,47 x10 ¹
Cu _{0,20} In _{0,80} Se ₂	0,13	6,8 x10 ³	5,23 x10 ¹

Para esta faixa de deposição é observado que o aumento da concentração de índio na solução precursora, afeta de modo considerável a resistividade e coeficiente de absorção dos filmes, obtendo valores mais baixos para resistividade e maior absorção. Sendo que o filme depositado utilizando a estequiometria $\text{Cu}_{0,20}\text{In}_{0,80}\text{Se}_2$, apresentou menor transmitância conseqüentemente maior coeficiente de absorção, menor resistividade e maior valor de figura de mérito.

Na Figura 68 é possível visualizar por meios gráficos os efeitos da diferença de concentração de cobre e índio na solução precursora sobre a resistividade e coeficiente de absorção dos filmes de CIS produzidos. Pode-se observar que a resistividade dos filmes cai quando se tem maior concentração de índio, e o coeficiente de absorção ótica do filme aumenta.

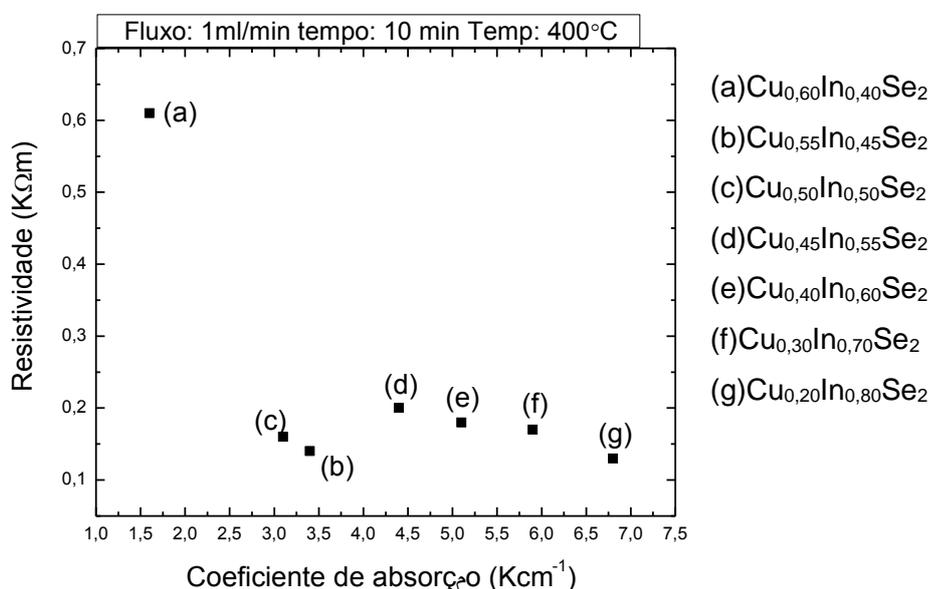


Figura 68: Gráfico da resistividade versus coeficiente de absorção de $\lambda = 550\text{nm}$ dos filmes de CIS depositados a 400°C , fluxo da solução precursora 1 mL/min e tempo de deposição 10 min, variando a estequiometria.

Através da análise da figura de mérito pode-se observar que o filme que contempla as melhores propriedades elétricas e óticas em conjunto é o filme de estequiometria $\text{Cu}_{0,20}\text{In}_{0,80}\text{Se}_2$. Além de possuir o mais elevado coeficiente de absorção, o mesmo apresenta a menor resistividade elétrica.

Utilizando a equação 3.11, para cálculo da figura de mérito de óxidos condutores transparente pose-se observar na Tabela 22, que essa equação não é a mais adequada para os cálculo referente a camada absorvedora, já que o filme que apresenta maior figura de mérito nesse caso é aquele com menor coeficiente de

absorção e maior resistividade. Por isso foi sugerido um novo procedimento para cálculo da figura de mérito.

Tabela 22: Figura de mérito dos filmes de CIS depositados com fluxo 1 mL/min, tempo de deposição 10 minutos, temperatura de 400°C variando a estequiometria.

Estequiometria	Rsh (MΩ/□)	Transmitância (%)	Ftc
$\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$	245,4	88	$3,18 \times 10^{-8}$
$\text{Cu}_{0,55}\text{In}_{0,45}\text{Se}_2$	90,4	67	$2,76 \times 10^{-8}$
$\text{Cu}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{Se}_2$	87,3	55	$1,92 \times 10^{-8}$
$\text{Cu}_{0,45}\text{In}_{0,55}\text{Se}_2$	79,3	33	$1,14 \times 10^{-8}$
$\text{Cu}_{0,40}\text{In}_{0,60}\text{Se}_2$	71,4	28	$1,09 \times 10^{-8}$
$\text{Cu}_{0,30}\text{In}_{0,70}\text{Se}_2$	67,7	23	$1,00 \times 10^{-8}$
$\text{Cu}_{0,20}\text{In}_{0,80}\text{Se}_2$	54,5	18	$1,07 \times 10^{-8}$

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste trabalho pode-se concluir, que a escolha dos parâmetros de deposição, como fluxo da solução precursora, tempo de deposição, temperatura de substrato e estequiometria são fatores que influenciam as propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e óticas dos filmes de CIS.

O pico de maior intensidade indexado com orientação preferencial foi o (204/220) referente a fase CuInSe_2 . A intensidade dos picos apresentados nos difratogramas diminui com o aumento da temperatura de deposição dos filmes. Provavelmente, isso ocorre devido a uma diminuição na espessura dos filmes.

As micrografias obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície dos filmes de CIS apresentam aspecto contínuo, homogêneo e sem trincas em todas as temperaturas de deposição – 250, 300, 350 e 400 °C, mesmo havendo variação do fluxo da solução precursora, tempo de deposição e estequiometria. Nota-se também que todos os filmes depositados apresentam características similares na condutividade elétrica, e com energia de ativação variando entre 0,30 a 0,78 eV. A resistência de folha dos filmes também é afetada pelos parâmetros de deposição. Aumentando a concentração de índio, obtem-se filmes com menor resistência de folha e menor resistividade.

A transmitância ótica e o coeficiente de absorção dos filmes são afetados pela temperatura de substrato, fluxo da solução precursora, tempo de deposição e principalmente a estequiometria utilizada na preparação da solução precursora. Assim pode-se concluir que com o aumento da concentração de índio a transmitância dos filmes é reduzida e ocorre uma elevação no coeficiente de absorção.

O filme depositado a 400°C com fluxo da solução precursora 1mL/min e tempo de deposição 10 minutos tem aspecto contínuo e sem trincas, sendo esta a condição mais propícia para a deposição de filmes de disseleneto de cobre e índio sobre substrato de vidro utilizando a técnica spray-pirólise, resultando em um coeficiente de absorção de $6,8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, menor resistência de folha com valor de 54,5 $\text{M}\Omega/\square$ e resistividade 0,17 $\text{K}\Omega\text{m}$.

Os resultados obtidos e apresentados neste trabalho demonstram que é possível por meio da técnica spray-pirólise produzir filmes de CIS usando uma solução de cloreto de cobre, tricloreto de índio e dióxido de selênio, para aplicação

como camada absorvedora em células solares. Ainda devem ser destacadas a simplicidade e eficiência da técnica de deposição.

SUGESTÕES

- Aprimorar as condições de deposição para aumentar o coeficiente de absorção ótica dos filmes para valores superiores a 10^4 .
- Fazer medições da refletância dos filmes em relação ao comprimento de onda.
- Realizar um estudo utilizando tratamento térmico para melhorar as propriedades dos filmes.
- Através do efeito Hall, realizar medidas para identificação se os filmes extrínsecos produzidos são do tipo p ou n e medir a mobilidade e a concentração dos portadores.
- Produzir e caracterizar junções p/n, baseadas em semicondutores derivados do disseleneto de cobre e índio, através da extração de curvas IxV no escuro e sob iluminação.

ANEXO I

Padrão de difratograma JCDPS #88-0080

Name and formula

Reference code: 01-088-0080
ICSD name: Copper Indium Selenide
Empirical formula: $\text{Cu}_{0,8}\text{In}_{2,4}\text{Se}_4$
Chemical formula: $\text{Cu}_{0,8}\text{In}_{2,4}\text{Se}_4$

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: I-42m
Space group number: 121

a (Å): 5,7539
b (Å): 5,7539
c (Å): 11,5190
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 5,59
Volume of cell (10⁶ pm³): 381,36
Z: 2,00

RIR: 11,11

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
ICSD Pattern
Calculated (C)
Quality:

Comments

ICSD collection code: 084346
Test from ICSD: At least one TF missing.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
Structure: Hanada, T., Yamana, A., Nakamura, Y., Nittono, O., Wada, T., *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **36**, L1494, (1997)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	5,75950	15,372	10,2
2	1	0	1	5,14745	17,213	0,1
3	1	1	0	4,06862	21,827	8,1
4	1	1	2	3,32309	26,806	100,0
5	1	0	3	3,19384	27,913	0,1
6	0	0	4	2,87695	31,061	0,3
7	2	0	2	2,57372	34,830	4,2
8	2	1	1	2,51132	35,725	0,1
9	1	1	4	2,35054	38,260	3,2
10	1	0	5	2,13759	42,245	0,1
11	2	0	4	2,03530	44,478	56,5
12	0	0	6	1,91817	47,354	1,8
13	3	0	1	1,89192	48,052	0,1
14	3	1	0	1,81954	50,092	1,3
15	1	1	6	1,73502	52,715	28,4
16	2	2	4	1,66155	55,240	0,1
17	2	0	6	1,59692	57,680	0,8
18	1	0	7	1,58214	58,270	0,1
19	3	2	1	1,58075	58,327	0,1
20	3	1	4	1,53822	60,102	1,3
21	3	0	5	1,47363	63,030	0,1
22	0	0	8	1,43848	64,755	5,7
23	2	2	6	1,39624	66,967	0,8
24	1	1	8	1,35738	69,151	0,5
25	3	1	6	1,32064	71,363	9,2
26	2	0	8	1,28761	73,488	0,1
27	4	2	2	1,25566	75,681	0,6
28	3	3	4	1,22695	77,778	0,3
29	2	2	8	1,17470	81,952	10,2
30	0	0	10	1,15118	84,001	0,2
31	3	1	8	1,12911	86,035	0,4
32	5	1	2	1,10738	88,151	4,7

ANEXO II

Padrão de difratograma JCDPS #01-077-8902

PDF Card No. : 01-077-8902 Quality:B													
Sub-File Name:		Inorganic, Alloy&Metal, ICSD Pattern											
Formula:		Cu Se											
Name:		Copper Selenide										I/Ic (RIR)= 5.48	
Crystal System:		Tetragonal				Space Group: P4/nmm(129)				Dmeas:			
Cell Parameters:		a=	3.6300	b=	3.6300	c=	5.2300						
		Alpha=	90.000	Beta=	90.000	Gamma=	90.000						
		Volume=	68.915	Z=	2								
Reference:		Ding Yi, Wang Yanli, Ni Jun Solid State Commun.149(2009)505.											
Radiation:		CuKalpha Wavelength= 1.54060											
2Theta range:		16.94 - 149.87											
Database comments: ANX: AX. Analysis: CuI Sel. Formula from original source: Cu Se. ICSD Collection Code: 162904. Hypothetical Structure: Structure calculated theoretically. Calculated Pattern Original Remarks: DFT calculation within LDA approximation with projector-augmented wave method (PWA). Charge distribution from tab. 1. Prototype: FeTe(beta). Minor Warning: No e. s. d reported/abstracted on the cell dimension. Wyckoff Sequence: c a (P4/NMMS). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.													
No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l	No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l
1	16.94	5.230	40.0	0	0	1	21	80.84	1.188	3.5	2	1	3
2	29.94	2.982	100.0	1	0	1	22	81.60	1.179	3.0	3	0	1
3	34.26	2.615	0.1	0	0	2	23	82.78	1.165	0.2	1	1	4
4	34.93	2.567	0.8	1	1	0	24	83.91	1.152	0.1	2	2	2
5	39.06	2.304	56.6	1	1	1	25	84.29	1.148	0.2	3	1	0
6	42.57	2.122	8.1	1	0	2	26	86.79	1.121	5.2	3	1	1
7	49.73	1.832	60.1	1	1	2	27	89.09	1.098	0.5	3	0	2
8	50.23	1.815	33.5	2	0	0	28	93.12	1.061	3.3	2	0	4
9	52.44	1.743	9.7	0	0	3	29	94.25	1.051	10.1	3	1	2
10	53.39	1.715	5.4	2	0	1	30	94.85	1.046	0.1	0	0	5
11	58.70	1.571	5.9	1	0	3	31	96.37	1.034	3.7	2	2	3
12	59.58	1.550	19.8	2	1	1	32	98.30	1.018	2.4	2	1	4
13	62.21	1.491	0.1	2	0	2	33	100.06	1.005	0.2	1	0	5
14	64.57	1.442	0.1	1	1	3	34	101.59	0.994	0.8	3	0	3
15	67.90	1.379	2.9	2	1	2	35	102.36	0.989	2.9	3	2	1
16	72.19	1.308	2.2	0	0	4	36	105.35	0.969	4.0	1	1	5
17	73.77	1.283	7.3	2	2	0	37	106.92	0.959	0.1	3	1	3
18	75.56	1.257	8.9	2	0	3	38	110.14	0.940	0.6	3	2	2
19	76.34	1.246	1.2	2	2	1	39	114.49	0.916	1.9	2	2	4
20	77.54	1.230	2.7	1	0	4	40	116.16	0.908	1.8	4	0	0
Note: 2theta are calculated with wavelength = 1.54056													

ANEXO III

Padrão de difratograma JCDPS #00-040-1487

PDF Card No. : 00-040-1487 Quality:I													
Sub-File Name:		Inorganic, Alloy&Metal, Ceramic											
Formula:		Cu In Se2											
Name:		Copper Indium Selenide										I/Ic (RIR)= ---	
Crystal System:		Tetragonal			Space Group: I-42d(122)				Dmeas:				
Cell Parameters:		a= 5.7820		b= 5.7820		c= 11.6190				Alpha= 90.000		Beta= 90.000	Gamma= 90.000
		Volume= 388.441		Z= 4									
Reference:		Suri, D., Nagpal, K., Chadha, G. J. Appl. Crystallogr.22(1989)578.											
Radiation:		CuKalpha			Wavelength= 1.54180								
2Theta range:		17.14 - 144.28											
Database comments: Additional Patterns: To replace 00-023-0209. Sample Preparation: Prepared by taking the exact stoichiometric proportions of the elements in evacuated and sealed quartz capsules. Due to high vapor pressure of selenium, the possible damage to the capsule at the maximum heating temperature was avoided by using a specially thickened quartz capsule. The capsule containing total charge of about 4-6 gm was heated up to 1150 C in a small rocking furnace. The rocking was done for about 6 hours to ensure the complete miscibility of the													
No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l	No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l
1	17.14	5.170	6.0	1	0	1	21	81.34	1.182	10.0	4	2	4
2	26.58	3.351	100.0	1	1	2	22	83.93	1.152	1.0	5	0	1
3	27.68	3.220	4.0	1	0	3	23	87.10	1.118	1.0	1	1	10
4	30.87	2.894	1.0	2	0	0	24	87.39	1.115	2.0	3	3	6
5	35.48	2.528	7.0	2	1	1	25	87.59	1.113	4.0	5	1	2
6	41.91	2.154	2.0	1	0	5	26	92.20	1.069	1.0	4	1	7
7	44.12	2.051	41.0	2	0	4	27	96.10	1.036	1.0	5	0	5
8	44.23	2.046	51.0	2	2	0	28	97.40	1.025	2.0	4	0	8
9	47.75	1.903	3.0	3	0	1	29	97.72	1.023	1.0	4	4	0
10	52.23	1.750	9.0	1	1	6	30	103.50	0.981	1.0	3	1	10
11	52.39	1.745	25.0	3	1	2	31	103.79	0.979	3.0	5	1	6
12	62.63	1.482	3.0	3	0	5	32	104.08	0.977	1.0	5	3	2
13	64.08	1.452	1.0	0	0	8	33	108.66	0.948	1.0	6	1	1
14	64.38	1.446	6.0	4	0	0	34	114.01	0.918	1.0	2	0	12
15	67.09	1.394	1.0	2	1	7	35	114.77	0.914	3.0	6	0	4
16	70.78	1.330	6.0	3	1	6	36	121.12	0.885	1.0	3	3	10
17	70.97	1.327	4.0	3	3	2	37	121.52	0.883	1.0	5	3	6
18	71.40	1.320	2.0	3	2	5	38	121.82	0.882	1.0	3	2	11
19	79.79	1.201	1.0	4	1	5	39	132.49	0.842	1.0	5	4	5
20	81.17	1.184	3.0	2	2	8	40	134.17	0.836	1.0	4	4	8
Note: 2theta are calculated with wavelength = 1.54059													

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alaa, A. A., Afify, H. H. (2008). Growth, microstructure, optical and electrical properties of sprayed CuInSe₂ polycrystalline films. *Materials Research Bulletin* 43: 1539–1548
- Benaicha, M., Benouattas, N., Benazzouz, C., Ouahab, L. (2009). Effect of bath temperature and annealing on the formation of CuInSe₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93: 262–266.
- Bougnot, J., Duchemin, S., Savelli, M, (1986), Chemical spray pyrolysis of CuInSe₂ thin films. *Solar Cells* 16: 221–236.
- Desmukh, L.P., Suryawanshi, R. V., Masumdar, E.U., Sharon M. (2012) Cu_{1-x}In_xSe₂ thin films: Deposition by spray pyrolysis and characteristics. *Solar Energy*, 86: 1910-1919.
- Fahrenbruch, M. B., Bube, R. H. (1983) *Fundamentals of solar cell and photovoltaic solar energy conversion*. Academic Press, New York.
- Falcão, V. D. (2005) *Fabricação de Células Solares de CdS/CdTe*. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais)-Rio de Janeiro-RJ, Instituto Militar de Engenharia, 120p.
- Faria Filho, F. M., (2012) *Compostos do sistema ternário SiO₂-Al₂O₃-GeO₂ dopados com Er para aplicação óptica*. Dissertação de mestrado – Goiânia – GO, Universidade Federal de Goiás – UFG.
- Ferreira, N. S. (2008) *Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio*. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Rio de Janeiro – RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 89p.
- Ghensev, A. (2006) *Materiais e Processos de Fabricação de Células Fotovoltaicas*. Monografia (Lato-Sensu em Fontes alternativas de energia)-Lavras-MG, Universidade Federal de Lavras, 150p.

Giroto, E. M., Santos, I. A. (2002) Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova*, 25:639-647.

Gorley, P. M., Khomyak, V. V., Vorobiev, Y. V., Hernández, J. G., Hoeley, P. P., Galochkina, O. O. (2008) Electronic properties of n and p CuInSe₂. *Solar Energy*, 82: 100-105.

Green, M. A., (2000) Photovoltaics: technology overview. *Energy Policy*. 28: 989-998.

Guimarães, V. F. (2009) Preparação e caracterização de catodos de cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio (LSCF) para pilhas PaCOS-TI. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual Norte Fluminense – UENF, 99p.

Haacke, G. (1977) Transparent conducting coatings. *Ann. Rev. Sci* 7: 73-93

Han, Z., Zhang, D., Chen, Q., Mei, T., Zhuang, S. (2013) One-pot rapid synthesis of chalcopyrite CuInSe₂ nanoparticles for low-cost thin film solar cell. *Powder Technology*, 249: 119-125.

Hergert, F., Hock, R., Schorr, S. (2006) Pentanary Chalcopyrite Compounds without Tetragonal deformation in the Heptanary system Cu(Al,Ga,In)(S, Se, Te)₂. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91: 44-46.

Jaffe, J. E., Zunger, A. (1983) Electronic Structure of the Ternary Chalcopyrite Semiconductors CuAlS₂, CuGaS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂ and CuInSe₂. *Physical Review*, 28: 5822-5847.

Kim, C.R., Seung, Y. H., Chih, H., Chang, T. J. L. (2010). Synthesis and characterization of CuInSe₂ thin films for photovoltaic cells by a solution – based deposition method. *Current Applied Physics*, 10: 383–S386.

Kodigala, S. R.(2010) Structural Properties of I–III–VI₂ Absorbers. *Thin Film Solar Cells*. Vol 35, p. 115 – 194.

Li, Y., Shaikh, S. S., Menezes, S. (2012). Film growth mechanism for electrodeposited copper indium selenide compounds. *Thin Solid Films*, 524: 20-25.

Lima, F. A. S. (2010) Eletrodeposição de filmes finos de CdTe para aplicação em células solares fotovoltaicas. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Ciências Físicas Aplicadas) – Fortaleza – CE, Universidade Estadual do Ceará.

Mahmoud, F. A., Boshta, M., Sayed, M. H. (2013) Correlation between sprayed CuInSe₂ thin films properties and deposition temperature. Mater Electron, 24: 448-451.

Manifacier, J. C., Gasiot, J., Fillard, J. P., (1976) A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film. Journal of Physics E: Scientific Instruments. Volume 9 Printed in Great Britain.

Marcelo, C. B. (2013) Produção de filmes finos de dióxido de vanádio por pulverização catódica. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Rio de Janeiro – RJ, Instituto Militar de Engenharia, 159p.

Matsuyoshi, H., Nakagiri, M., Ryo, T., Toyoda, N. (2011) Characterization of Superstrate type CuInS₂ Solar Cells Deposited by Spray Pyrolysis method. Thin Solid Films, 519: 7184-7188.

Meglali, O., Attaf, N., Bouraiou, J., Ainda, M.S., Medjahdi, G. (2013) Chemical bath composition effect on the properties of electrodeposited CuInSe₂ thin films. Journal of Alloys and Compounds 587:303–307.

Miguel, Q. G. S. S. (2003) Produção de filmes finos de CdTe por eletrodeposição. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Rio de Janeiro – RJ, Instituto Militar de Engenharia. 112 p.

Nascimento, C. A. (2004) Princípio de funcionamento da célula fotovoltaica. Monografia (Lato-Sensu em Fontes alternativas de energia) - Lavras-MG, Universidade Federal de Lavras, 30p.

Ohring, M. (1991) The Materials Science of Thin Films. vol. 3 e 4, 79 – 177. Academic Press, Inc.

Panchal, C. J., Kheraj, V. R., Ray, J. R., Desai, M. S. (2009) Growth, structural and optical properties of copper indium diselenide thin films deposited by thermal evaporation method. *Solar Energy*, 83: 753-760.

Patil, B. B., Pawar, S. H. (2007) Spray pyrolytic synthesis of samarium doped ceria ($\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$) films for solid oxide fuel cell applications. *Applied Surface Science*.253:4994–5002.

Razykov, T. e colaboradores, (2011), Solar photovoltaic electricity: current status and future prospects. *Solar Energy* 85: 1580-1608.

Rezende, S. M., (1996) *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. Recife – PE: Editora da Universidade Federal de Pernambuco, 530p.

Samantilleke, A.P., Sahal, M., Ortiz L., Cerqueira, M.F., Marí, B. (2011) Flexible CuInSe_2 photovoltaic fabricated by non-vacuum techniques. *Thin Solid Films*, 519: 7272-7275.

Shah, N. M., Ray, J. R., Patel, K. J. (2009) Structural, electrical, and optical properties of copper indium diselenide thin film prepared by thermal evaporation method. *Thin Solid Films*, 517: 3639-3644.

Smith, W.F. (1996) *Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*. Lisboa – Portugal: Editora Mc Graw – Hill, 892p.

Tauc, J. (1974) *Amorphous and liquid semiconductors*, New York: Plenum Press.

Viana, C. C. B. (2001) *Caracterização estrutural e ótica de filmes finos de Alumina dopados com Cério depositados por Spray-pirólise*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual Norte Fluminense – UENF, 71p.

Yang, L.C., Cheng, C.Y., Fang, J.S. (2008) Characterization of polycrystalline CuInSe_2 thin films deposited by sputtering and evaporation as a function of composition. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69: 435–440.

You, Y. Z., Choi, D. H., Jang, H. S., Lee, J. H., Kim, D. (2008) Electrical and optical study of ITO films on glass and polymer substrates prepared by DC magnetron

sputtering type negative metal ion beam deposition. *Materials Chemistry and Physics* 107: 444-448.

Zhaoxia, H., Dawei, Z., Qinmiao, C., Ting, M. (2013) One-pot, rapid synthesis of chalcopyrite CuInSe_2 nanoparticles for low-cost thin solar cell. *Powder Technology*, 249: 119-125.