

FILMES DE DISSELENETO DE COBRE E ÍNDIO DEPOSITADOS POR
SPRAY-PIRÓLISE PARA APLICAÇÃO EM CONVERSÃO
FOTOVOLTAICA DE ENERGIA

CARLA DE SOUZA MANHANINI

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

Agosto-2019

FILMES DE DISSELENETO DE COBRE E ÍNDIO DEPOSITADOS POR
SPRAY-PIRÓLISE PARA APLICAÇÃO EM CONVERSÃO
FOTOVOLTAICA DE ENERGIA

CARLA DE SOUZA MANHANINI

Tese 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 Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

Agosto-2019

FILMES DE DISSELENETO DE COBRE E ÍNDIO DEPOSITADOS POR
SPRAY-PIRÓLISE PARA APLICAÇÃO EM CONVERSÃO
FOTOVOLTAICA DE ENERGIA

CARLA DE SOUZA MANHANINI

Tese 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 Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Comissão examinadora:

Prof. Oséas Pereira Rocha (DSc. Eng. e Ciência dos Materiais) – Instituto Federal Fluminense-IFF.

Prof^a. Márcia Giardinieri de Azevedo (DSc. Eng. Química) - UENF/LAMAV.

Prof^a. Elaine Aparecida Santos Carvalho Costa (DSc. Eng. e Ciência dos Materiais) - 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.

A minha filha que mesmo tão pequenina me mostrou que posso vencer qualquer desafio por mais difícil e doloroso que ele possa parecer. 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 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. A minha filha que me mostra todos os dias o lado doce e inocente da vida.

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 de cada um de vocês ficou em mim, uma parte de seu conhecimento, de sua grande cultura e de sua vida. Em especial ao meu amigo Sandro pela ajuda 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, Eline Rasma e Águida Nery, vocês fizeram com que esses 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.

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

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

FILMES DE DISSELENETO DE COBRE E ÍNDIO DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE PARA APLICAÇÃO EM CONVERSÃO FOTOVOLTAICA DE ENERGIA

Carla de Souza Manhanini

19 de Agosto de 2019

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 automatizada, e preparados protótipos de homojunção de n-CIS/p-CIS. Investigaram-se os efeitos das condições de deposição como temperatura de substrato (T), tempo de deposição (t), fluxo (ϕ) e variação de estequiometria da solução precursora, assim como a determinação da curva característica (I x V) obtida em polarização direta. As micrografias da morfologia da superfície dos filmes indicaram que estes apresentam aspecto contínuo, homogêneo e sem trincas. A caracterização por difração de raios X mostrou que os picos mais intensos são (204/220), referentes a fase CuInSe_2 . O tamanho de cristalito variou entre 41,2 até 43,5 nm. Na caracterização elétrica os filmes apresentaram energia de ativação do processo de condução elétrica entre 0,68 a 0,89 eV. A resistência de folha apresentou ordem de grandeza de $10^9 \text{ G}\Omega/\square$ e a resistividade elétrica na temperatura ambiente variou de 4,1 a 15,2 $\text{K}\Omega\text{m}$. O maior coeficiente de absorção alcançado foi de $7,2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ e gap ótico variou de 1,4 a 1,6 eV. Por meio do cálculo do número de mérito obteve-se que a condição de deposição mais adequada para filmes visando à aplicação como camada absorvedora foi: $T=400 \text{ }^\circ\text{C}$, $\phi =1 \text{ mL/min}$, $t=10 \text{ min}$ e estequiometria de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$. Através das curvas características (I x V) dos protótipos de homojunção de n-CIS/p-CIS, observou-se elevada resistência em série de 6,8 a 9,0 $\text{K}\Omega$ e um fator de idealidade na faixa de 2,6 a 3,7, tendo o protótipo da homojunção n- $\text{Cu}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{Se}_2$ /p- $\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$ apresentado o melhor desempenho. Os filmes analisados neste trabalho apresentaram valores mais elevados para o coeficiente de absorção, mas ainda não alcançaram o valor de 10^4 . Também apresentaram maior rugosidade e resistência de folha quando comparados com os filmes de CIS depositados pela técnica de spray-pirólise não automatizada.

Palavras chaves: Homojunção, célula solar e disseleneto de cobre e índio

Abstract of the Thesis presented to CCT-UENF as part of the Requirements to obtain the Doctor in Engineering and Materials Science degree

COPPER AND INDIUM DISSELENET FILMS DEPOSED BY SPRAY PYROLYSIS FOR APPLICATION IN PHOTOVOLTAIC CONVERSION OF ENERGY

Carla de Souza Manhanini

August 19, 2019

Advisor: Herval Ramos Paes Junior

In the present work, $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ films were produced by the automated spray pyrolysis technique, and n-CIS / p-CIS homojunction prototypes were prepared. The effects of the deposition conditions such as substrate temperature (T), deposition time (t), flux (ϕ) and variation of the precursor solution stoichiometry were investigated, as well as the determination of the characteristic curve (IxV) obtained in direct polarization. The micrographs of the surface morphology of the films indicated that they are continuous, homogeneous and without cracking. The characterization by X-ray diffraction showed that the most intense peaks are (204/220), referring to the CuInSe_2 phase. The crystallite size ranged from 41.2 to 43.5 nm. In the electric characterization the films presented activation energy of the electric conduction process between 0.68 to 0.89 eV. The leaf resistance presented order of magnitude of $10^9 \text{ G}\Omega/\square$ and the electrical resistivity at room temperature ranged from 4.1 to 15.2 $\text{K}\Omega\text{m}$. The highest absorption coefficient achieved was $7.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ and the optical gap ranged from 1.4 to 1.6 eV. By calculating the merit number it was found that the most suitable deposition condition for films aiming at application as an absorbing layer was: $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $\phi = 1 \text{ mL /min}$, $t = 10 \text{ min}$ and stoichiometry of $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$. Through the characteristic curves (IxV) of the n-CIS / p-CIS homojunction prototypes, a high series resistance of 6.8 to 9.0 $\text{K}\Omega$ was observed and an ideality factor in the range of 2.6 to 3.7, with the n- $\text{Cu}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{Se}_2$ / p- $\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$ homojunction prototype showing the best performance. The films analyzed in this work presented higher values for the absorption coefficient, but have not yet reached the value of 10^4 . They also presented higher roughness and leaf resistance when compared to CIS films deposited by the non-automated spray pyrolysis technique.

Keywords: Homojunction, solar cell, copper and indium diselenide

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	21
1.1 Objetivo	23
1.2 Justificativa	24
1.3 Originalidade	24
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 Materiais Semicondutores	26
2.2 Células fotovoltaicas	29
2.3 Propriedades de materiais fotovoltaicos	33
2.3.1 Banda Proibida	33
2.3.2 Coeficiente de absorção	34
2.3.3 Propriedades elétricas	35
2.4 Energia fotovoltaica	35
2.5 Disseleneto de cobre e índio (CIS)	40
2.6 Dióxido de Estanho dopado com Flúor (FTO)	42
2.7 Propriedades de filmes de disseleneto de cobre índio.	44
2.7.1 Propriedades estruturais e morfológicas.	44
2.7.2 Propriedades óticas	57
2.7.3 Propriedades elétricas	65
2.8 Técnicas de deposição	72
2.8.1 Spray-pirólise.....	73
2.8.2 Pulverização catódica (Sputtering)	74
2.8.3 Evaporação	75
2.8.4 Eletrodeposição	76
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA	79
3.1 – Metodologia	79
3.1.1 Preparação e limpeza dos substratos	80
3.1.2 Preparação da solução precursora	80
3.1.3 Deposição de filmes por spray-pirólise automatizado	80
3.2 Caracterização dos filmes	85

3.2.1	Caracterização estrutural e morfológica	85
3.2.2	Caracterização elétrica	86
3.2.2.1	Extração de curva (I x V) _____	89
3.2.3	Caracterização ótica	93
3.2.4	Número de mérito	96
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO		97
4.1	Caracterização estrutural por difração de raios X.....	97
4.2	Caracterização morfológica	100
4.2.1	Efeito da temperatura de substrato na morfologia e espessura dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$	100
4.2.2	Influência do fluxo da solução precursora e tempo de deposição na morfologia e espessura dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$	102
4.2.3	Efeito da estequiometria de deposição na morfologia e espessura dos filmes de CIS.	103
4.3	Propriedades elétricas dos filmes de CIS.	106
4.3.1	Variação da condutividade elétrica em função da temperatura de substrato e resistividade elétrica na temperatura ambiente para filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$	107
4.3.2	Variação da condutividade elétrica e resistividade elétrica na temperatura ambiente em função do fluxo da solução precursora e tempo de deposição dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$	109
4.3.3	Variação da condutividade elétrica e resistividade elétrica na temperatura ambiente em função da estequiometria dos filmes de CIS.	111
4.4	Caracterização ótica dos filmes de CIS.....	114
4.4.1	Variação da transmitância em função da temperatura de substrato para filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$	114
4.4.3	Variação da transmitância em função da estequiometria dos filmes de CIS.	117
4.4.4	Coeficiente de absorção e Cálculo do “gap” ótico	118
4.4.4.1	Variação do coeficiente de absorção e gap ótico em função da temperatura de substrato para filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$ ____	118
4.4.4.3	Variação do coeficiente de absorção e “gap” ótico em função da estequiometria dos filmes de CIS _____	121

4.5 Número de mérito	124
4.6 Curva característica corrente-tensão (IxV) dos protótipos da homojunção de n-CIS/p-CIS.....	127
4.6.1 Curvas (IxV) sem iluminação do protótipo da homojunção de n-Cu _{0,6} In _{0,4} Se ₂ /p- Cu _{0,4} In _{0,6} Se ₂	128
4.6.2 Curvas (IxV) sem iluminação do protótipo da homojunção de n-Cu _{0,7} In _{0,3} Se ₂ /p- Cu _{0,4} In _{0,6} Se ₂	130
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	135
SUGESTÕES.....	137
Trabalhos publicados	138
ANEXO I.....	139
ANEXO II	140
ANEXO III.....	141
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Exemplo de uma estrutura cristalina	26
Figura 2: Materiais cristalinos - (a) isolante: possuem bandas ou totalmente preenchidas ou vazias e $\text{Gap} > 5 \text{ eV}$; (b) condutor: possui a banda de energia mais alta, banda de condução, parcialmente preenchida; (c) semicondutor com temperatura $T = 0\text{K}$; (d) semicondutor com temperatura $T > 0\text{K}$	28
Figura 3 - (a) Teoria de banda do semicondutor tipo p; (b) Teoria de banda do semicondutor tipo n.....	29
Figura 4: Esquema de uma junção p-n	30
Figura 5: Modelo funcional de uma célula fotovoltaica	32
Figura 6: Dependência da eficiência de conversão com o valor da banda proibida..	34
Figura 7: Balanço energético nacional 2017 (%)	36
Figura 8: Histórico de preços de células fotovoltaicas de silício em US \$ por watt. ...	38
Figura 9: Esquema representativo de uma célula unitária de um cristal de calcopirita	41
Figura 10: (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	42
Figura 11 - Célula unitária de uma estrutura cristalina de SnO_2 . As esferas maiores indicam átomos de oxigênio e as esferas menores indicam átomos de estanho.....	43
Figura 12 - Micrografias obtidas por MEV para filmes de CIS depositados por spin-coating, preparados a 220°C durante diferentes tempos de reação (a,b) 20 horas e (c,d) 40 horas	45
Figura 13: Micrografias obtidas por MEV para filmes de CIS depositados por spin-coating, preparada a 200°C para diferentes tempos de reação 20 horas	46
Figura 14 - Difractogramas de raios X de filmes de CIS depositados por spin-coating, preparada a 200°C	47
Figura 15 - Difractogramas de raios X de filmes de CIS depositados por spin-coating, preparada a 220°C	47
Figura 16 - Micrografias obtidas por MEV para filmes de CIS depositados por eletrodeposição, tratamento térmico em (a) 250°C e (b) 400°C	48

Figura 17: Difractogramas de raios X de filmes de CIS depositados por eletrodeposição (a) filme como depositado, e tratamento térmico durante 30 min nas temperaturas de (b) 250°C (c) 300°C (d) 350°C (e) 400°C (F) 450°C.	49
Figura 18 - Difractogramas de raios X dos filmes de CuInSe ₂ , depositados por evaporação em diferentes espessuras.....	51
Figura 19 - Relação entre FWHM e tamanho de cristalito e espessura de filmes finos CuInS ₂ depositados por evaporação em substrato de vidro	51
Figura 20: 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.....	52
Figura 21 - 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 Cu _{0,6} In _{0,4} Se ₂ , variando-se a temperatura de substrato sendo (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C e (d) 400°C.....	53
Figura 22 - Micrografias dos filmes de CIS depositados por evaporação por feixe de elétrons em vácuo a 3×10 ⁻⁴ Pa (a) espessura 150 nm (b) 200 nm e (c) 300 nm.	54
Figura 23 - Difractogramas de raios X de filmes de CIS de espessura a 200 nm depositados por evaporação de feixe de elétrons (a) filmes como depositados e (b) tratamento térmico a 573 K durante 3 horas.	55
Figura 24: Difractogramas de raios X de filmes de CIS depositados por evaporação em substrato de molibdênio para aplicação de heterojunção.	56
Figura 25: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para filmes de CIS depositada por evaporação em substrato de molibdênio nas temperaturas (a) 300, (b) 400 e (c) 500 °C.....	57
Figura 26: Curvas (αhν) ² versus (hν) dos filmes de CIS depositados por eletrodeposição, para o filme como depositado e por tratamento térmico em 250°C e a 400°C. As linhas de extrapolação denotam os E _g valores.	58
Figura 27: Variação do gap de energia dos filmes de CIS depositados por eletrodeposição em relação a temperatura de tratamento térmico.	58
Figura 28: : Espectros de transmitância e reflectância em função do comprimento de onda dos filmes finos CIS depositados por evaporação de feixe de elétrons em diferentes espessuras	59
Figura 29: Curvas (αhν) ² versus (hν) dos filmes de CIS depositados por evaporação de feixe de elétrons, para os filmes com diferentes espessuras. As linhas de extrapolação denotam os E _g valores.	60

Figura 30 - Filmes de CIS depositados por evaporação: (a) espectros de transmitância em diferentes espessuras (b) espectros de refletância em diferentes espessuras.....	61
Figura 31 - Filmes de CIS depositados por evaporação: (a) coeficiente de absorção em diferentes espessuras (b) Curvas $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ em diferentes espessuras.	61
Figura 32 - 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 $[\text{Se}] / [\text{Cu}+\text{In}]$	62
Figura 33 - Curvas $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ dos filmes de depositados por eletrodeposição, com diferentes concentrações da relação $[\text{Se}] / [\text{Cu}+\text{In}]$	63
Figura 34 - 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.	64
Figura 35 - 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°C e 300°C e (b) 350 e 400°C.	65
Figura 36 - Variação de (a) condutividade com temperatura e (b) $\ln(\sigma)$ vs $1000 / T$ de filmes finos CIS depositados por evaporação de feixe de elétrons com diferentes espessuras.....	66
Figura 37 - Variação da condutividade com a temperatura para várias taxas de carregamento.	67
Figura 38: 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.	69
Figura 39: Curva características de corrente versus voltagem da heterojunção CIS/ZnO.....	70
Figura 40: 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 $0 < x < 1$	71
Figura 41: Esquema do sistema de deposição pelo método de spray-pirólise	73
Figura 42 - Figura esquemática do sistema de deposição por Pulverização Catódica.	75

Figura 43 - Figura esquemática do sistema de deposição por evaporação, através de feixe de elétrons.....	76
Figura 44 - Figura esquemática do sistema de uma célula eletroquímica ou cuba eletrolítica para deposição de filmes por eletrodeposição.	77
Figura 45 - Metodologia empregada para produção e caracterização dos filmes de CIS.....	79
Figura 46: Esquema do controle de fluxo acionado por seringa	81
Figura 47 - Fotografia da parte eletromecânica do sistema spray-pirólise automático (SPA): (1),(2) e (3): motores de passo para deslocamento do atomizador nos eixos X,Y e Z, respectivamente; (4): Atomizador; (5): Chapa aquecedora; (6) válvula controladora de pressão para o gás de arraste; (7) suporte para instalação de pirômetro óptico e laser apontador.....	82
Figura 48 - Esquema exemplificando a instalação de dois acionadores de seringa no sistema de deposição de filmes por spray-pirólise.	83
Figura 49 - Esquema do protótipo da homojunção de CIS após a deposição por spray-pirólise.....	85
Figura 50: Esquema simplificado do sistema de caracterização elétrica	88
Figura 51: Estrutura da homojunção de n-CIS/p-CIS.	89
Figura 52 - Circuito equivalente de uma célula fotovoltaica sem iluminação e com corrente injetada.	90
Figura 53 - Circuito de amplificador operacional em configuração inversora utilizado para a medição da resistividade dos filmes de n-CIS/p-CIS.....	90
Figura 54 - (a) Sistema para obtenção das curvas (IxV) montado na oficina de filmes do LAMAV (b) câmara escura ainda aberta.	91
Figura 55: Representação de um espectrofotômetro de feixe duplo.....	94
Figura 56 - Exemplo de espectro de transmitância de um filme de CIS depositado por Spray-pirólise	94
Figura 57 - 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.....	95
Figura 58 - Difratoograma de raios X do filme de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositado a 400°C , com fluxo de 1 mL/min e tempo de deposição 10 min.....	97
Figura 59 - Difratoogramas de raios X de filmes de CIS depositados a 400°C , com fluxo de 2mL/min e tempo de deposição 15 min, variando a estequiometria sendo: (a) $\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$ e (b) $\text{Cu}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Se}_2$	98

Figura 60 - Micrografias de topo de 430 X, obtidas por microscopia confocal da morfologia dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de deposição 10 min com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, com diferentes temperaturas de substratos sendo: (a) 350, (b) 400, (c) 425 e (d) 450 °C.....	101
Figura 61 - Micrografias de topo com aumento de 430 X, obtidas por microscopia confocal da morfologia dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução 1 mL/min, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, tempo de 15 min, temperatura de substrato 400 °C e fluxo: (a) 1mL/min, (b) 2 mL/min.	102
Figura 62 - Micrografias de topo obtidas com aumento de 430X por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CIS depositados a 400°C, com fluxo da solução de 2mL/min, tempo de deposição 15 min e estequiometria variando em: (a) $\text{Cu}_0\text{In}_1\text{Se}_2$, (b) $\text{Cu}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{Se}_2$, (c) $\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$, (d) $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Se}_2$. (e) $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ (f) $\text{Cu}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{Se}_2$ e (g) $\text{Cu}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Se}_2$	104
Figura 63 - Gráfico da variação condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes CIS depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de 10 min com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, em diferentes temperatura de substrato.	107
Figura 64 - Gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de CIS depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de deposição 10 e 15 min e 2 mL/min com tempo de deposição de 15 min, mantendo constantes a temperatura de deposição 400°C e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$	109
Figura 65: Gráfico da variação condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de CIS depositados com fluxo da solução precursora de 2mL/min, temperatura de substrato de 400 °C e tempo de deposição de 15min, em função da estequiometria dos filmes.	111
Figura 66 - Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes depositados durante 10 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 350 a 450°C.	115
Figura 67 - Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de deposição 10 e 15 min e 2 mL/min com tempo de deposição de 15 min, mantendo constantes a temperatura de deposição 400°C e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$	116

Figura 68 - Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes depositados com temperatura de 400°C, fluxo de solução de 2mL/min e tempo de 15min variando a concentração de cobre e índio.	117
Figura 69 - Gráfico de (α) versus $(h\nu)$ para determinar coeficiente de absorção de filmes de CIS. Os filmes foram depositados com fluxo de 1mL/min, temperatura de 400°C, tempo de 10 min, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e variando temperatura de substrato.	119
Figura 70 - Gráfico de (α) versus $(h\nu)$ para determinar coeficiente de absorção de filmes de CIS. Os filmes foram depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de deposição 10 e 15 min e 2 mL/min com tempo de deposição de 15 min, mantendo constantes a temperatura de deposição 400°C e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$	120
Figura 71: Gráfico de (α) versus $(h\nu)$ para determinar 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.	122
Figura 72 - Gráfico da resistividade elétrica na temperatura ambiente versus coeficiente de absorção de $\lambda = 550\text{nm}$ dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução precursora 1 mL/min tempo de deposição 10 min, variando temperatura de substrato (a) 350 (b) 400 (c) 425 e (d) 450 °C.	126
Figura 73 - Gráfico da resistividade elétrica na temperatura ambiente versus coeficiente de absorção de $\lambda = 550\text{nm}$ dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de deposição 10 e 15 min e 2 mL/min com tempo de deposição de 15 min, mantendo constantes a temperatura de deposição 400°C e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$	126
Figura 74 - Gráfico da resistividade versus coeficiente de absorção de $\lambda = 550\text{nm}$ dos filmes de CIS depositados a 400°C, fluxo da solução precursora 2 mL/min e tempo de deposição 15 min, variando a estequiometria.	127
Figura 75 - Curvas características (I x V) obtidos em polarização direta dos protótipos de homojunção (C1, C2, C3 e C4) n- $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ /p- $\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$, depositados em substrato de vidro revestido por filme de FTO, com temperatura de deposição de 400°C, tempo de deposição de 15 min e fluxo de 2 mL/min.	128
Figura 76 - Gráfico da da função auxiliar $G(I_0, V_0)$ dos protótipos de homojunção (C1, C2, C3 e C4) n- $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ /p- $\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$, depositados em substrato de vidro	

revestido por filme de FTO, com temperatura de deposição de 400°C, tempo de deposição de 15 min e fluxo de 2 mL/min.	129
Figura 77: Curvas características (I x V) obtidas em polarização direta dos protótipos de homojunção (C1, C2, C3 e C4) n-Cu _{0,7} In _{0,3} Se ₂ /p- Cu _{0,4} In _{0,6} Se ₂ , depositados em substrato de vidro revestido por filme de FTO, com temperatura de deposição de 400°C, tempo de deposição de 15 min e fluxo de 2mL/min.....	130
Figura 78 - Gráfico da da função auxiliar G(I ₀ , V ₀) dos protótipos de homojunção (C1, C2, C3 e C4) n-Cu _{0,7} In _{0,3} Se ₂ /p-Cu _{0,4} In _{0,6} Se ₂ , depositados em substrato de vidro revestido por filme de FTO, com temperatura de deposição de 400°C, tempo de deposição de 15 min e fluxo de 2 mL/min.	131
Figura 79 - Curvas características (I x V) obtidas em polarização direta dos protótipos de homojunção (C1, C2, C3 e C4) n-Cu _{0,8} In _{0,2} Se ₂ /p-Cu _{0,4} In _{0,6} Se ₂ , depositados em substrato de vidro revestido por filme de FTO, com temperatura de deposição de 400°C, tempo de deposição de 15 min e fluxo de 2mL/min.....	132
Figura 80 - Gráfico da da função auxiliar G(I ₀ , V ₀) dos protótipos de homojunção (C1, C2, C3 e C4) n-Cu _{0,8} In _{0,2} Se ₂ /p-Cu _{0,4} In _{0,6} Se ₂ , depositados em substrato de vidro revestido por filme de FTO, com temperatura de deposição de 400°C, tempo de deposição de 15 min e fluxo de 2 mL/min.	133

Índice de Tabelas

Tabela 1 - 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.....	65
Tabela 2 - Parâmetros elétricos dos filmes de CuInse_2 , depositados por spay-pirólise ultra-sônico sobre substrato de vidro.	67
Tabela 3 - Parâmetros elétricos dos filmes de CuInse_2 depositados por srpay-pirólise sobre substrato de vidro.	68
Tabela 4 - Energias de ativação, resistência de folha e resistividade para processo de condução elétrica de filmes CIS, depositados com temperatura de substrato de 400 °C, tempo 10 min e fluxo 1 mL/min variando a estequiometria.	69
Tabela 5 - Parâmetros para a deposição dos filmes CIS por Spray-Pirólise automatizado.	84
Tabela 6 - Parâmetros para a deposição do protótipo da homojunção CIS por Spray-Pirólise automatizado.....	85
Tabela 7 - Rugosidade média, taxa de deposição e espessura de filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ em função da temperatura de substrato.	101
Tabela 8 - Rugosidade média, taxa de deposição e espessura de filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ em função do fluxo e tempo de deposição	103
Tabela 9 - Rugosidade média, taxa de deposição e espessura de filmes de CIS, depositados na temperatura de 400°C, tempo de 15 min e fluxo de 2 mL/min.	105
Tabela 10 - Energias de ativação para filmes de CIS depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de 10 min e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, em diferentes temperatura de substrato.	108
Tabela 11 - Resistência de folha e resistividade resistividade elétrica na temperatura ambiente dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de 10 min e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, em diferentes temperaturas de substrato....	108
Tabela 12 - Energias de ativação para filmes de CIS, depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de deposição de 10 e 15 min e 2 mL/min com tempo de deposição de 15 min, mantendo constantes a temperatura de deposição 400°C e estequiometria de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$	110

Tabela 13: Resistência de folha e resistividade elétrica na temperatura ambiente dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de deposição 10 e 15 min e 2 mL/min com tempo de deposição de 15 min, mantendo constantes a temperatura de deposição 400°C e estequiometria de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$	110
Tabela 14 - Energias de ativação para filmes de CIS, depositados com temperatura de substrato de 400°C, tempo de 15 min e fluxo de 2 mL/min variando a estequiometria.....	112
Tabela 15 - Resistência de folha e resistividade elétrica na temperatura ambiente dos filmes de CIS, depositados com temperatura de substrato de 400°C, tempo de 15 min e fluxo de 2 mL/min variando a estequiometria.	112
Tabela 16 - Tabela apresentando os valores do coeficiente de absorção e dos “gaps” ótico para filmes de CIS, com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de deposição 10 min com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, com diferentes temperatura de substrato.	119
Tabela 17 - Tabela apresentando os valores dos “gaps” ótico para filmes de CIS, depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de deposição 10 e 15 min e 2 mL/min com tempo de deposição de 15 min, mantendo constante a temperatura de deposição 400°C e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$	121
Tabela 18 - Tabela apresentando os valores do coeficiente de absorção e “gaps” óticos para filmes de CIS, com fluxo da solução 2 mL/min, tempo de deposição de 15 min e temperatura de 400°C.	122
Tabela 19 - Número de mérito dos filmes de CIS depositados com fluxo 1 mL/min, tempo de deposição 10 minutos, temperatura de 400°C e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$	124
Tabela 20 - Número de mérito dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de deposição 10 e 15 min e 2 mL/min com tempo de deposição de 15 min, mantendo constantes a temperatura de deposição 400°C e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$	124
Tabela 21 - Número de mérito dos filmes de CIS depositados com fluxo 2 mL/min, tempo de deposição 15 minutos, temperatura de 400°C para diferentes estequiometrias.....	125
Tabela 22 - Tabela dos parâmetros característicos dos protótipos de homojunção (C1, C2, C3 e C4) n- $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ /p- $\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$, depositados em substrato de vidro	

revestido por filme de FTO, com temperatura de deposição de 400°C, tempo de deposição de 15 min e fluxo de 2 mL/min.	129
Tabela 23 - Tabela dos parâmetros característicos dos protótipos de homojunção (C1, C2, C3 e C4) n-Cu _{0,7} In _{0,3} Se ₂ /p- Cu _{0,4} In _{0,6} Se ₂ , depositados em substrato de vidro revestido por filme de FTO, com temperatura de deposição de 400°C, tempo de deposição de 15 min e fluxo de 2 mL/min.	131
Tabela 24 - Tabela dos parâmetros característicos dos protótipos de homojunção (C1, C2, C3 e C4) n-Cu _{0,8} In _{0,2} Se ₂ /p- Cu _{0,4} In _{0,6} Se ₂ , depositados em substrato de vidro revestido por filme de FTO, com temperatura de deposição de 400°C, tempo de deposição de 15 min e fluxo de 2 mL/min.	133

ABREVIATURAS E UNIDADES DE MEDIDA

A - Amper

Å - Angstrom = 10^{-10} metros

CVD - Deposição química em fase de vapor

DRX - difração de raios X

Ea - Energia de ativação

eV - eletrovolt.

GΩ - Giga Ohm

KΩ - Kilo Ohm

°C - Grau centígrado

JCPDS - *Joint Commitee on Diffraction Standards.*

μm - Micrometro = 10^{-6} metros

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

mL/min - mililitros por minutos

mm - Milímetro = 10^{-3} metros

nm – Nanômetro = 10^{-9} metros

μm – Micrômetro = 10^{-6} metros

n – Fator de idealidade

Rs – resistência em série

Is – Corrente de Saturação

Pa - Pascal

PC - Computador pessoal

PVD - Deposição física em fase de vapor

SPA - Spray pirólise Autolmatizado

CIS - Disseleneto de cobre e índio

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A evolução tecnológica leva o homem a um consumo cada vez maior de energia em todas as formas disponíveis, com evidente crescimento do consumo de combustíveis fósseis, definindo uma matriz energética mundial amplamente baseada no petróleo.

Para a demanda global por energia é esperado um aumento de 25%, até 2040 e exigir investimentos anuais superiores a US\$ 2 trilhões (IEA, 2018). Este aumento na demanda de energia representa um grande desafio para empresas de energia, em particular as empresas de petróleo e gás, devido à diminuição das reservas de petróleo convencional em todo o mundo.

De acordo com “BP Energy Outlook”, um dos mais respeitados estudos de projeção do setor energético mundial, as fontes renováveis e o gás natural responderão por 85% do crescimento do consumo primário de energia até 2040. A participação das renováveis (eólica e solar) no total do consumo primário de energia global sairá de 4% para 15% nos próximos 20 anos. Em sentido contrário, a participação do petróleo, que hoje supera os 30%, ficará abaixo desse patamar em 2040. Ao passo que, a fatia do carvão, hoje próximo de 30%, ficará em torno de 20% dentro de duas décadas. Desse modo, há um cenário de mudanças mais agressivas na matriz energética. Afinal, há um eventual sucesso na implantação dos objetivos do Acordo de Paris. Além disso, a participação das renováveis pode alcançar 29%. Do mesmo modo, a fatia de carvão pode cair a 7% em 2040 (BP, 2019)

Com isso se torna necessária 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 (Taesso, et. al. 2017). As células solares são dispositivos que possibilitam a conversão direta de energia solar em energia elétrica através do efeito fotovoltaico (Alaaeddin, et. al. 2019).

Atualmente, uma ampla gama de materiais avançados e tecnologias inteligentes são empregados na arquitetura das células fotovoltaicas, melhorando sua estrutura. As aplicações das nanopartículas e da tecnologia de filmes finos em estruturas de células fotovoltaicas abriram com sucesso novas perspectivas de pesquisa para aumentar a eficiência fotovoltaica e superar certas limitações com o

uso de CdSe, ZnCds, CdTe, a-Si / μ c-Si, CIS e CIGS (Xue, 2017) (Alaaeddin, et al. 2019).

A tecnologia fotovoltaica está sendo urbanizada e usada como uma fonte alternativa de energia verde, com um fornecimento sustentável de eletricidade através de uma ampla gama de aplicações.

A energia solar é inesgotável, já que o sol fornece $1,4 \times 10^5$ TW na superfície da Terra e cerca de $3,6 \times 10^4$ TW deste poder é utilizável. Em 2012, o consumo de energia mundial foi de 17 TW, que é inferior a $3,6 \times 10^4$ TW (Hosenuzzamana, et. al. 2015).

A natureza invariável da geração de energia fotovoltaica torna-a uma fonte de energia com baixo custo operacional, baixa manutenção, bem como alta disponibilidade e confiabilidade. Estas vantagens estão levando ao rápido desenvolvimento da produção fotovoltaica e resultam em melhores abordagens de fabricação dentro da indústria de energia solar, tornando-se uma das tecnologias mais promissoras no campo das energias renováveis e sustentabilidade (Li, et al. 2017) (Alaaeddin, et al. 2019).

Para viabilizar a aplicação de células solares deve-se satisfazer o binômio elevada eficiência de conversão e baixo custo de fabricação. Assim, as células solares de filmes representam propostas viáveis e de forma inovadora para redução dos custos das células e módulos fotovoltaicos, já que permitem a utilização de matérias nobres com o menor volume utilizado (Xue, 2017; Ferreira, et. al. 2018).

O disseleneto de cobre índio (CIS) 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. Também pode ser um semicondutor do tipo N ou P, dependendo da estequiometria utilizada, o tornando atrativo para aplicação em conversão fotovoltaica (Taesso, et. al. 2017) (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 utilizada neste trabalho, possui vantagens em relação às demais, já que é de baixo custo e não utiliza vácuo durante a deposição.

Para realização deste trabalho foram preparados 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.

Adequando as condições de preparação dos filmes para a obtenção de filmes semicondutores extrínsecos do tipo p e n, através da variação da relação estequiométrica entre os elementos cobre e índio para a preparação e caracterização de um protótipo de uma homojunção p/n depositado sobre vidro recoberto por dióxido de estanho dopado com flúor (FTO) poderá viabilizar o desenvolvimento de uma célula solar.

A escolha do CIS na forma de filmes e a técnica de deposição spray-pirólise, apresentam-se como uma forma de alcançar uma boa relação entre custo de produção e eficiência de conversão fotovoltaica, já que a utilização de um único tipo de material para a elaboração da junção p-n e o baixo custo de deposição pela técnica de spray-pirólise satisfazem os requisitos cada vez mais elevados nessa área de aplicação.

Nesse contexto a produção e caracterização de um protótipo de uma homojunção p/n do disseleneto de cobre índio como semicondutor, é adequada devido suas propriedades, sendo reforçada pela utilização do CIS na forma de filmes que proporciona maior flexibilidade na fabricação de junções p/n.

1.1 Objetivo

Este trabalho teve como objetivo a preparação de filmes de disseleneto de cobre e índio sobre substrato de vidro por SPA, e o estudo da influência das condições de deposição e processamento térmico sobre suas propriedades elétricas, óticas e estruturais. Com a adequação das condições de preparação focou-se na obtenção de filmes semicondutores extrínsecos do tipo p e n, através da variação da relação estequiométrica entre os elementos cobre e índio para a preparação e caracterização de um protótipo de uma homojunção p/n.

1.2 Justificativa

O crescimento da população a utilização de dispositivos de consumo de energia elétrica recém-desenvolvidos, fazem com que o consumo de energia em todo o mundo esteja previsto para uma taxa de aumento de 1,5% ao ano entre 2010 e 2040 (Alaaeddin, et. al. 2019), e estima-se que 30 TW de energia são necessários globalmente no ano de 2050. Esta necessidade conduzirá a um aumento significativo na procura de energia de 16.999 a 42.655 Terawatt- hora (TWh) no ano de 2007-2050, com uma taxa de crescimento anual de 2,0% (Ali, N. et. al. 2016).

Fontes de energia alternativas possuem uma grande importância em lidar com essa enorme demanda de consumo de energia. Entre estes, a energia da célula solar é considerada como uma das melhores soluções, e os estudos relacionados ao fato da redução do custo de fabricação desses dispositivos impulsionam o mercado de energia solar, para que estes custos sejam equivalentes ou inferiores da tecnologia já existente. A taxa de crescimento da energia fotovoltaica (PV) indústria é de aproximadamente 30% ao ano na última década e está aumentando de forma consistente.

Nesse contexto a produção e caracterização do disseleneto de cobre índio como semicondutor, é adequada devido suas propriedades, sendo reforçada pela utilização do CIS na forma de filmes que proporciona maior flexibilidade na fabricação de junções p/n.

1.3 Originalidade

A crescente demanda por fontes alternativas de geração de energia faz com que a conversão fotovoltaica seja uma área de grande interesse tecnológico. No entanto, no sentido de viabilizar a ampla aplicação das células solares existem duas barreiras a serem vencidas: a eficiência de conversão do dispositivo e seu custo de fabricação.

Nesse contexto o CIS se destaca devido a suas propriedades elétricas e óticas proporcionando maior flexibilidade na fabricação de junções p/n, já que podem apresentar se como semicondutores do tipo p ou n dependendo da estequiometria a ser utilizada (Han,Z., et al.2013). Além disto, a aplicação do método de deposição de filmes por SPA deve ser destacada por tratar-se de um método

eficiente e de baixo custo. Assim as células elaboradas a partir de filmes de disseleneto de cobre e índio pela técnica de SPA apresentam potencial para satisfazer o binômio custo versus benéfico.

A produção de homojunção utilizando o CIS através da técnica de SPA possibilitou a análise de suas propriedades e eficiência para aplicação em conversão fotovoltaica, já que, a produção de células solares a partir de filmes de homojunção de CIS utilizando a técnica SPA não existe na literatura. Shigemi, et. al. 1992 produziram homojunção de filmes de CIS, mas pela técnica de evaporação e Shih, et. al. 1985 também trabalharam com homojunção de CIS, mas não na forma de filmes.

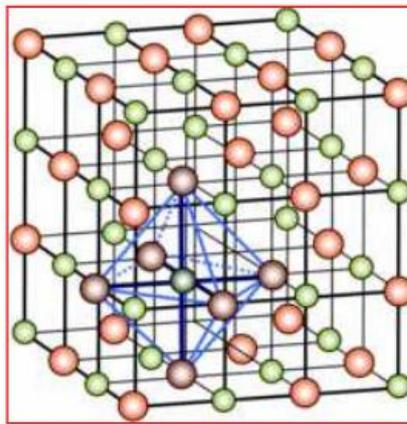
A escolha do CIS na forma de filmes e a técnica de deposição SPA, apresentam-se como uma forma de alcançar uma boa relação entre custo de produção e eficiência de conversão fotovoltaica, já que a utilização de um único tipo de material para a elaboração da junção p-n e o baixo custo de deposição pela técnica de SPA satisfazem os requisitos cada vez mais elevados nessa área de aplicação.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Semicondutores

As propriedades dos materiais estão diretamente associadas à sua estrutura cristalina. Uma estrutura cristalina é a maneira segundo a qual os átomos, íons ou moléculas estão arranjados no espaço. Um cristal ideal é constituído por uma repetição infinita de estruturas idênticas no espaço, como mostra a Figura 1.

Figura 1: Exemplo de uma estrutura cristalina



Fonte: Callister, W. D. Jr. 2008

A estrutura eletrônica dos átomos, moléculas e sólidos, baseiam-se, em geral, no conceito de orbitais, dos elétrons independentes, que se movem num campo. A teoria pressupõe que os elétrons se movem independentemente uns dos outros no campo do núcleo, considerado fixo, e num campo médio, das interações com os outros elétrons.

Os modelos da teoria de bandas postulam a existência de bandas de energia para explicar o comportamento dos elétrons em sólidos, nomeadamente as suas propriedades físicas como a resistividade elétrica e as propriedades óticas.

Um átomo isolado é caracterizado por níveis de energia. De acordo com a mecânica quântica, os elétrons de um átomo não podem ocupar qualquer nível de energia, mas apenas alguns determinados pelos números quânticos. Baseado nesse conceito se fez um diagrama de níveis de energia onde cada linha horizontal representa cada nível de energia, esses níveis de energia dos elétrons determinam a intensidade da força de ligação desses ao átomo. Quanto mais interna este for mais fortemente ligado estará ao núcleo do átomo.

Com a aproximação de N átomos de um determinado composto para formar um sólido, os níveis de cada átomo isolado dão origem as bandas de energia. A camada de energia mais externa de um átomo é denominada banda de valência e a chamada camada de condução de um material sólido corresponde aos níveis de energia para os quais os elétrons se liberam do átomo chamados de elétrons livres. A banda de valência é separada da banda de condução pela banda proibida onde não há níveis de energia nesta banda que possam ser ocupados por elétrons.

Em relação ao sistema para transporte elétrico, os sólidos são divididos em três grandes classes: isolantes, condutores e semicondutores, dependendo da sua banda de energia.

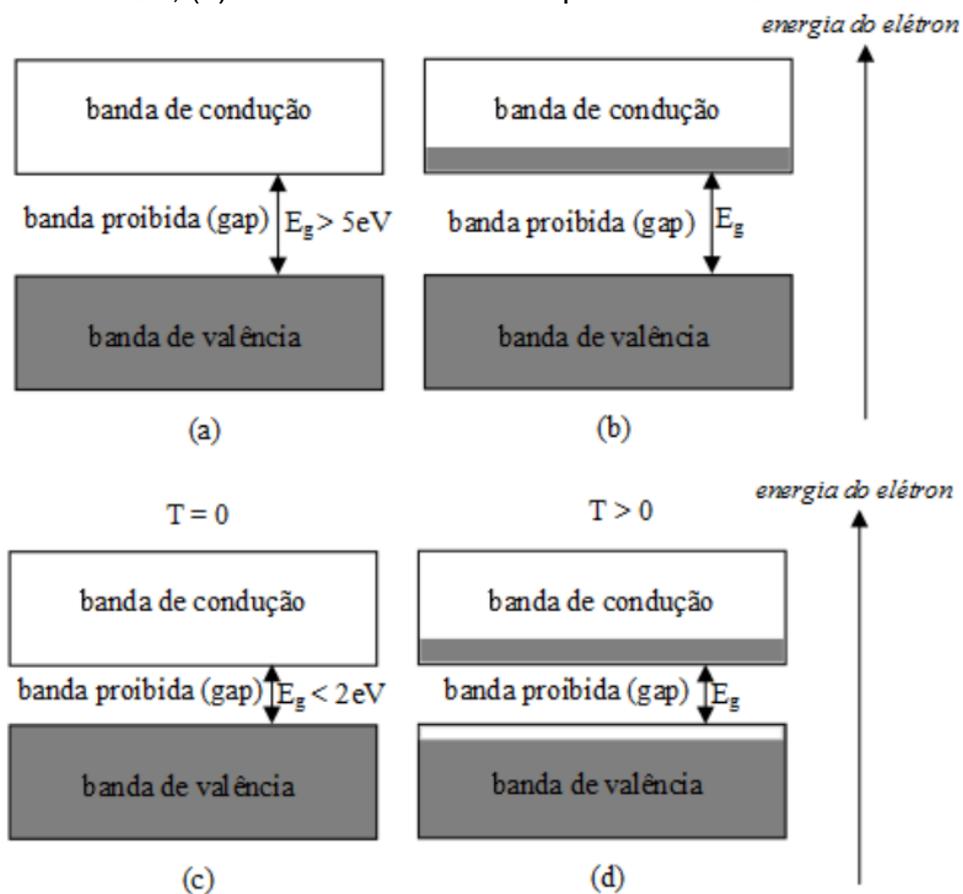
Os isolantes podem ser definidos como elementos que possuem altas resistividades elétricas, geralmente maiores que $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ (Griffiths, 1981), sendo os materiais mais comuns as cerâmicas, polímeros, vidros, entre outros. Num material isolante a banda proibida é muito grande (Figura 2 a), é necessária uma grande energia para o elétron de valência passar para a banda de condução. Assim praticamente não há elétrons na banda de condução. Com isso mesmo que seja aplicado neste material uma diferença de potencial não dará origem a qualquer corrente (Sampaio, et. al. 2017).

Os condutores, são materiais que possuem baixas resistividades elétricas, comumente inferiores a $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ (Serway, 2003). Possui uma banda proibida muito estreita, como pode ser observado na Figura 2 b assim a temperatura ambiente, há elétrons originários da banda de valência que migram para a banda de condução, de forma que, ao ficarem expostos a uma diferença de potencial facilmente deslocam-se pelo metal, constituindo uma corrente elétrica (Sampaio, et. al. 2017).

Os semicondutores não são definidos apenas pela sua propriedade de resistividade elétrica. As suas características se dão pela magnitude da sua banda proibida e da sua dopagem. Sendo este tratamento necessário, pois assim podem ser utilizados para conduzir eletricidade. A temperatura $T=0\text{K}$ apresentam uma estrutura de bandas semelhante a dos isolantes (Figura 2 c): a banda de valência preenchida e a banda de condução vazia. A diferença encontra-se na largura da banda proibida, pois nos semicondutores a largura da banda proibida é pequena comparada com a dos isolantes. Mas, se os elétrons da banda de valência receberem uma energia igual ou maior que a energia do Gap, pode ocorrer uma transferência para a banda de condução.

Por aumento de temperatura é possível a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução (Figura 2 d). Os elétrons que deixam a banda de valência geram nela uma lacuna que corresponde a uma carga positiva, quando o outro elétron ocupar este nível irá corresponder a um deslocamento de carga positiva.

Figura 2: Materiais cristalinos - (a) isolante: possuem bandas ou totalmente preenchidas ou vazias e $E_g > 5 \text{ eV}$; (b) condutor: possui a banda de energia mais alta, banda de condução, parcialmente preenchida; (c) semicondutor com temperatura $T = 0\text{K}$; (d) semicondutor com temperatura $T > 0\text{K}$.



Fonte: Callister, 2008.

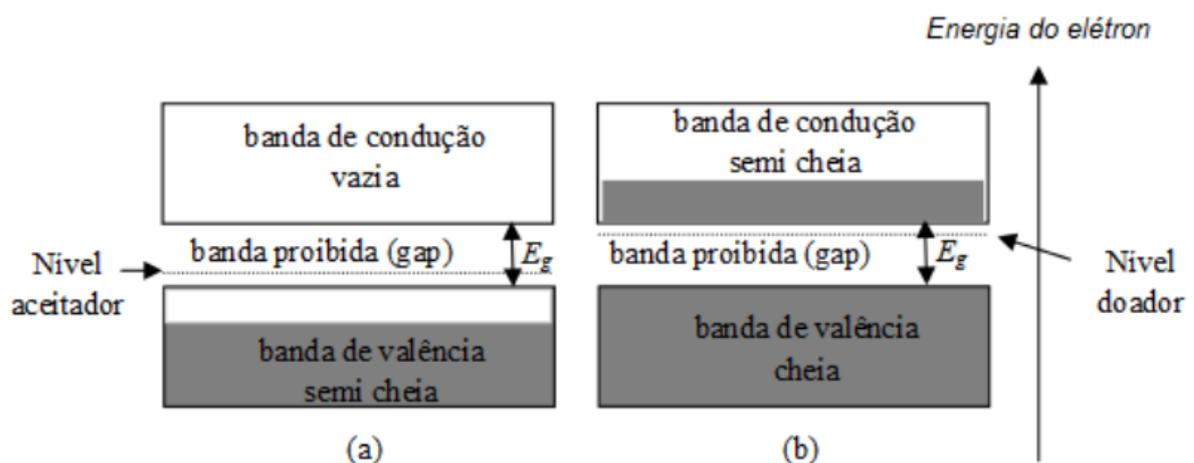
Em relação a dopagem um semicondutor pode ser classificado como semicondutor intrínseco ou extrínseco.

- Semicondutor intrínseco: é o semicondutor cujo cristal é perfeito e não existem impurezas na sua estrutura. A principal característica dos semicondutores intrínsecos é de que a concentração de elétrons livres na banda de condução é a mesma que a de buracos na banda de valência.

- **Semicondutor extrínseco:** Quando o semicondutor é dopado com algum tipo de impureza, essas impurezas criam estados dentro da banda proibida. Dependendo das impurezas, esses estados podem localizar-se próximos à banda de condução, dopando o material tipo-n, ou podem localizar-se próximos à banda de valência, dopando o semicondutor como tipo-p. O elétron desemparelhado da impureza, para o caso de dopagem tipo-n, ocupará um nível de energia próximo da banda de condução e poderá ser excitado com uma probabilidade maior que a dos elétrons intrínsecos do material.

Em cristais semicondutores intrínsecos, o nível de Fermi localiza-se aproximadamente no centro da banda Gap de energia. A dopagem é uma das formas conhecidas de modificar a concentração de portadores e conseqüentemente a posição do nível de Fermi, como pode ser observado na Figura 3 (Callister, 2008).

Figura 3 - (a) Teoria de banda do semicondutor tipo p; (b) Teoria de banda do semicondutor tipo n.



Fonte: Callister, 2008.

2.2 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).

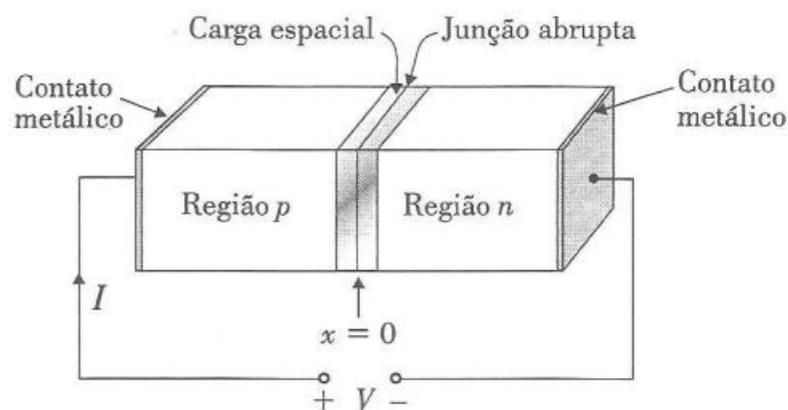
A década de 90 marca o desenvolvimento acelerado da indústria fotovoltaica. Visando ampliar os horizontes para utilização em massa da energia solar como opção energética, inúmeros programas mundiais foram lançados para a demonstração da viabilidade técnica-comercial da energia solar fotovoltaica em projetos de eletrificação rural nos países em desenvolvimento (Dias, 2003).

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 de filmes, poderão provocar reduções significativas nos custos dos módulos fotovoltaicos (Alaaeddin, et. al. 2019). (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 p-n.

As regiões tipo n e p de um semicondutor, são separadas por uma fina camada de transição, sendo denominada de junção p-n, sua espessura depende do método de fabricação, estando na faixa de 10^{-2} a $1\mu\text{m}$ (Rezende, 2004). O comportamento de elétrons e lacunas nas junções de um dispositivo determina as características de corrente e tensão de seus diversos terminais. A Figura 4 mostra um esquema de junção p-n.

Figura 4: Esquema de uma junção p-n



Fonte: Rezende, 2004.

Antes das regiões p e n serem dispostas juntas, têm-se que o nível de Fermi está próximo da banda de condução do lado n e próximo da banda de valência no lado p. Quando esses materiais são postos em contato, formando a junção, ocorre a difusão.

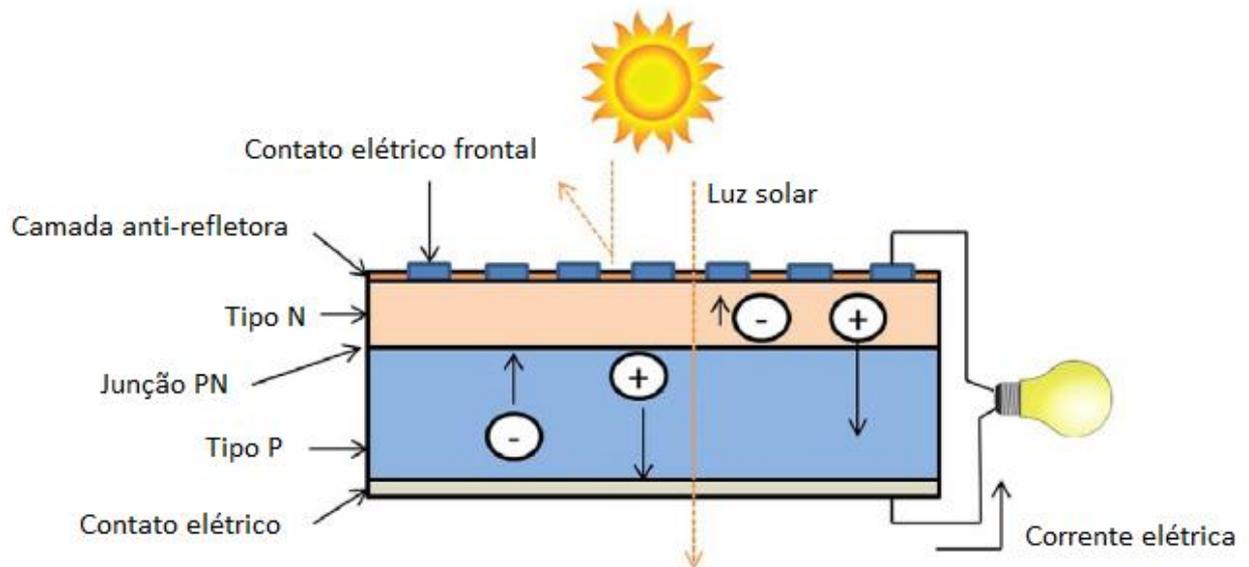
O fenômeno de difusão ocorre pelo fluxo de portadores majoritários, ou seja, elétrons livres do lado n passam ao lado p onde encontram as lacunas que os capturam; isto faz com que ocorra acúmulo de elétrons no lado p, tornando-o negativamente carregado e uma redução de elétrons do lado n, que se torna eletricamente positivo. Esta difusão de cargas de um lado para o outro produz duas camadas de cargas, formadas pelas impurezas ionizadas, doadoras do lado n e aceitadoras do lado p. Esse fluxo é conhecido como corrente de difusão, criando um campo elétrico dirigido do lado n para o lado p, que se opõe à continuação do movimento de cargas causado pela difusão na região de contato, essa região é denominada de junção p-n (Rezende, S. M., 1996).

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 excitação seja maior que o valor da banda proibida (gap) (Rezende, S. M., 1996; Ferreira, et. al. 2018).

Ao iluminar as células solares, gerando a incidência de fótons com energia suficiente para geração de um par elétron-lacuna. Esse fóton, incidindo sobre a camada n e sendo absorvido promove a geração de uma lacuna, que irá se difundir até a região de carga espacial, onde será acelerado, por ação do campo elétrico, para a camada do material tipo p.

Da mesma forma o fóton pode atravessar a camada semicondutora tipo n da célula, atravessar a região de carga espacial e ser absorvido pela camada p. O elétron gerado na camada p irá difundir até a borda da região de carga espacial onde será acelerado até a camada n pela força do campo elétrico gerado na junção p-n. O comprimento de difusão do elétron, precisa ser grande o suficiente para que o elétron consiga chegar até a região de carga espacial, caso contrário ele irá se recombinar antes e a energia por ele absorvida será perdida. Se a absorção do fóton de luz ocorrer na região de carga espacial, o campo elétrico existente nesta região separará de forma imediata elétrons e lacunas. Os fótons não absorvidos simplesmente são transmitidos através do material como mostra a Figura 5 (Sampaio, et. al. 2017).

Figura 5: Modelo funcional de uma célula fotovoltaica



Fonte: Sampaio, et al. 2017.

As células solares podem ser construídas com diferentes tipos de materiais. Os mais utilizados são CdSe, ZnCds, CdTe, a-Si / $\mu\text{c-Si}$, CIS e CIGS todos materiais semicondutores (Xue, 2017). 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 (Ferreira, et al. 2018). Apresenta algumas vantagens na sua utilização como:

- Menor custo de produção.
- Menor consumo de energia no processo de produção
- Fabricação de materiais semicondutores com espessura em torno de $1\mu\text{m}$ o que possibilita uso de quantidades pequenas de materiais por módulo.
- Utilização de substratos de baixo custo
- Painéis solares podem ser facilmente incorporados em projetos arquitetônicos.

Dispositivos de filmes apresentam desvantagens como a utilização de grandes áreas de instalação, questões geográficas e climáticas, raridade de alguns materiais que são utilizados na produção dos módulos fotovoltaicos, assim como o custo mais elevado inicialmente (Dhankhar, et al. 2014, Alaaeddin, et al. 2019). 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.

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 a 500 °C, temperaturas essas inferiores referentes ao manuseio do silício cristalino que é cerca de 1500 °C (Green, M. A., 2000; Xue, 2017).

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).

As estruturas das junções das células solares podem ser de três tipos: homojunção, heterojunção ou multijunção. Nas células de homojunção os dois lados da junção são feitos do mesmo material. Nas de heterojunção os materiais são diferentes. Já nas de multijunções são diversas camadas de células sobrepostas e com gap de energia diferentes dispostas de forma decrescente; o material com maior valor de gap de energia é disposto no topo desta estrutura absorvendo parte dos fótons de alta energia da radiação incidente, a segunda camada absorve fótons de menor energia assim sucessivamente até a última célula (Green, M. A., 2000).

2.3 Propriedades de materiais fotovoltaicos

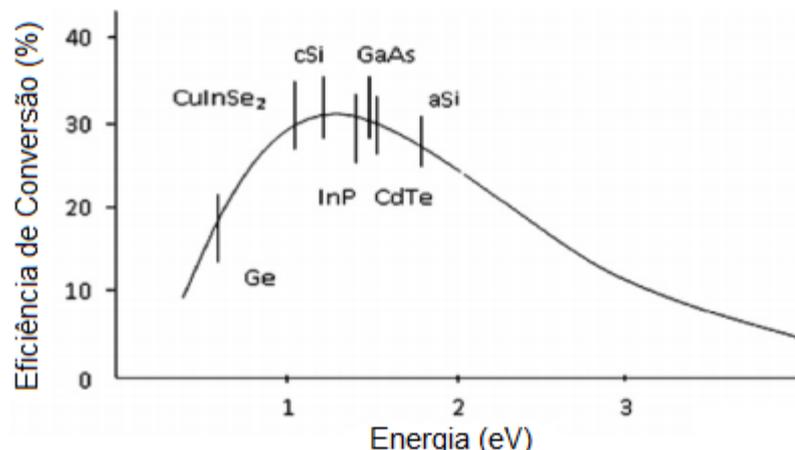
A fim de ser um material adequado para aplicações em células solares, os materiais devem possuir certas características que são resumidas abaixo.

2.3.1 Banda Proibida

Para aplicação fotovoltaica, a energia da banda proibida do material deve ser compatível com a energia dos fótons do espectro solar. Se o gap é muito grande, muitos fótons que possuem energia insuficiente devem passar através do material

sem criar qualquer par elétron-lacuna. Mas se a banda proibida é muito pequena, muitos terão grande quantidade de energia em excesso que deve ser dissipada na forma de calor. Portanto, uma faixa de valor específico de banda proibida é utilizada em aplicações fotovoltaicas. Para a melhor eficiência das células o valor da energia da banda proibida deve estar no intervalo de 1-2 eV. Valores de “gap” relacionados com a eficiência de conversão são mostrados na Figura 6. Nesta estrutura, um material que tem uma energia mais elevada de gap é depositada sobre o material que tem gap inferior. Assim, a primeira camada é transparente para que um baixo valor de energia do fóton da luz, possa ser absorvido facilmente pela próxima camada (Dhankhar, et. al. 2014).

Figura 6: Dependência da eficiência de conversão com o valor da banda proibida



Fonte: Dhankhar, et al. 2014.

2.3.2 Coeficiente de absorção

O coeficiente de absorção do material deve ser elevado, cerca de 10^4 a 10^6 cm^{-1} . Materiais com coeficiente de absorção nessa faixa podem facilmente absorver fótons e os elétrons são excitados para banda de condução. Para filmes finos de células solares, é necessário conciliar uma camada fina de absorção com bom coeficiente de absorção (Razykov et al., 2011; Taesoo et al., 2017).

As perdas de eficiência devido as propriedades óticas são relacionadas à não absorção, termalização, reflexão e transmissão (Dhankhar, 2014). A não-absorção da radiação acontece quando o fóton possui uma energia menor que a da banda proibida do material.

A termalização é um efeito que ocorre quando o fóton possui uma energia superior à energia da banda proibida. Quando isso ocorre, a energia em excesso

dos fótons é dissipada de forma térmica. O aumento de temperatura na célula ocasiona o aumento da corrente de saturação reversa, devido ao aumento da concentração de portadores intrínsecos e do comprimento de difusão dos portadores minoritários. Diminuindo assim a tensão de circuito aberto da célula (Dhankhar, et. al. 2014).

A perda por reflexão é devido à reflexão da luz no contato superior que impede que a mesma atinja a camada absorvedora da célula ou a não absorção adequada da luz que é refletida no contato traseiro. E a perda por transmissão ocorre em materiais que possuem baixo coeficiente de absorção (Dhankhar, et. al. 2014).

2.3.3 Propriedades elétricas

As propriedades elétricas são referentes à quantidade de portadores e as propriedades de transporte dos mesmos, como sua mobilidade e resistividade elétrica (Dhankhar, 2014).

Concentração dos portadores depende da intensidade da radiação solar que incide sobre a superfície da célula solar. Quando a luz incide sobre a célula solar, pares elétron-lacuna são gerados, aumentando a concentração de portadores, mas caso ocorra a recombinação, concentração de portadores diminui. Além disso, a concentração do dopante deve estar num limite adequado (Dhankhar, 2014). Como a recombinação é um efeito indesejado, que representa a perda da eficiência de conversão, se os filmes apresentarem baixa mobilidade eletrônica, os mesmos não atingirão a região de depleção, não ocorrendo a ação do campo elétrico a fim de realizar a separação das cargas (Li et. al., 2012).

Diante destes aspectos, o disseleneto de cobre e índio (CIS) torna-se um material promissor para o desenvolvimento de células solares, por possuir estabilidade química, possuir propriedades elétricas e óticas promissoras para aplicação em conversão fotovoltaica.

2.4 Energia fotovoltaica

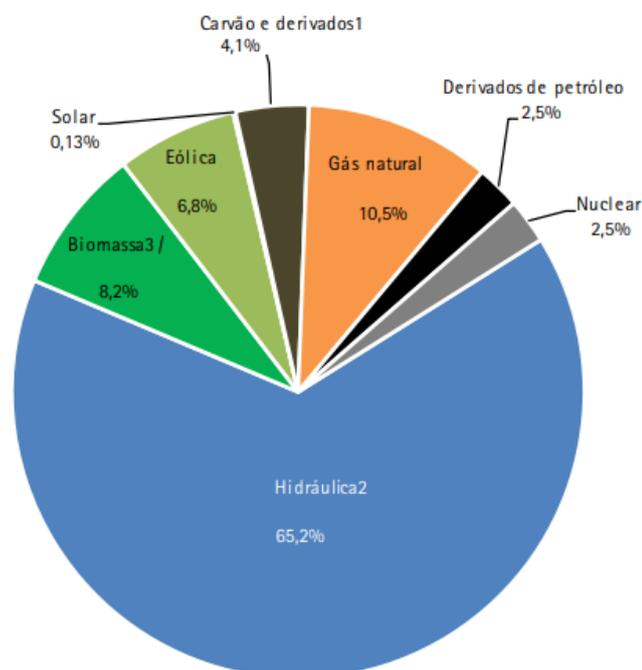
O aumento da demanda e consumo de energia resultante do progresso tecnológico e do avanço do desenvolvimento humano são vistos como os fatores mais importantes na aceleração das mudanças climáticas e ambientais observadas e descritas pela comunidade científica. Estudos recentes mostraram

uma tendência ascendente na demanda de energia como resultado da recuperação econômica nos países em desenvolvimento. A atual tendência de crescimento sugere que, provavelmente, na segunda década deste século, o consumo de energia nos países desenvolvidos será excedido pelo consumo nos países em desenvolvimento, devido à melhoria dos parâmetros socioeconômicos nesses países (Barca, 2012; Ferreira, et. al. 2018).

De acordo com dados da Agência Internacional de Energia e Principais Estatísticas Energéticas Mundiais, Brasil, Rússia, Índia e China respondem por 32% da demanda mundial de energia. Entre eles, o destaque é a China com 2417 milhões de tep (toneladas de óleo equivalente), o que corresponde a 19% da demanda mundial de energia. A Rússia vem em seguida com 701 milhões de tep (6% da demanda mundial), depois da Índia com 692 milhões de tep (5%) e, finalmente, o Brasil com 265 milhões de tep (2%) (IEA, 2012).

O Brasil dispõe de uma matriz elétrica de origem predominantemente renovável, com destaque para a fonte hídrica que responde por 65,2% da oferta interna. As fontes renováveis representam 80,4% da oferta interna de eletricidade no Brasil, que é a resultante da soma dos montantes referentes à produção nacional mais as importações, que são essencialmente de origem renovável. O gráfico da Figura 7, apresenta a estrutura da oferta interna de eletricidade no Brasil em 2017.

Figura 7: Balanço energético nacional 2017 (%)



A energia hidrelétrica é considerada renovável e limpa, porém sua aplicação é restrita devido aos impactos ambientais causados pelo alagamento de grandes áreas, pela emissão de metano (CH_4) resultante da degradação anaeróbia de material orgânico submerso por inundação, e devido à hidrologia dependência da região a ser implementada (Ruther, et. al. 2011; Rossa, et. al. 2014).

Como o Brasil, esta localizado principalmente na região intertropical, possui grande potencial para utilização de energia solar ao longo do ano. O uso de energia solar traz benefícios de longo prazo para o país, possibilitando o desenvolvimento de regiões remotas onde o custo de eletrificação pela rede convencional é muito alto em relação ao retorno financeiro sobre o investimento, regulando o fornecimento de energia durante os períodos de seca. Existe uma vasta gama de possibilidades no uso a médio e longo prazo desta forma abundante de energia renovável, desde pequenos sistemas fotovoltaicos independentes até grandes usinas de energia que usam energia solar concentrada (Ruther, et. al. 2011; Rossa, et. al. 2014).

Apesar de dispor de altos níveis de insolação, o Brasil não converte esse recurso em energia. A principal explicação para esse fenômeno é o alto custo comparado às fontes tradicionais de energia (Ferreira, et. al. 2018)

Estudos da Associação Europeia da Indústria Fotovoltaica (EPIA) mostraram que a competitividade da energia fotovoltaica será alcançada em breve. Os principais fatores que podem contribuir para este resultado são os incentivos de políticas públicas, o investimento em tecnologias que possam reduzir os custos das células e os investimentos em pesquisa para aumentar a conversão de sistemas. A Figura 8 mostra a diminuição do custo unitário das células de silício fotovoltaico de 99,6% de 1977 até 2015 (Ferreira, et. al. 2018)

Figura 8: Histórico de preços de células fotovoltaicas de silício em US \$ por watt.



Fonte: Adaptado de ANNEL, 2014.

No Brasil o estímulo a outras fontes "modernas" de energia renovável ainda é muito incipiente em comparação com a média mundial, apesar dos esforços feitos pelo governo federal por meio do Programa de Incentivo a Fontes Alternativas de Energia Elétrica (Proinfa). Nos últimos trinta anos, o aumento da produção de energia primária no Brasil acompanhou de perto o crescimento do PIB, mas o consumo de eletricidade aumentou mais rapidamente devido à crescente eletrificação do país e à instalação de indústrias eletrointensivas, como o alumínio.

A pesquisa de energia solar no Brasil remonta à década de 1950. Do ponto de vista estratégico, o Brasil tem um número de características naturais favoráveis, como altos níveis de irradiação solar e grandes reservas de quartzo de qualidade, que podem gerar uma importante vantagem competitiva para a produção de silício de alta pureza, células e módulos solares, potencializar a atração de investidores e o desenvolvimento de um mercado interno, permitindo um papel importante a ser visto na matriz elétrica para este tipo de tecnologia (Tolmasquin, et al. 2016).

Em 2008, o governo brasileiro fez um acordo concedendo isenção do ICMS e reduziu a zero o IPI para alguns equipamentos de geração de energia fotovoltaica, válidos até 31 de dezembro de 2021. A resposta à questão do custo está a emergir do mercado e o custo da instalação de sistemas fotovoltaicos reduz consistentemente quando comparada com outras fontes renováveis.

Atualmente, o Brasil não possui fabricantes de sistemas fotovoltaicos, no entanto, em 2004, o Ministério da Ciência e Tecnologia assinou um acordo técnico-científico com o Centro de Tecnologia de Energia Solar da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, para a implantação do Centro Brasileiro. para o desenvolvimento de energia solar fotovoltaica . O laboratório foi considerado o mais moderno na área de fabricação de módulos fotovoltaicos na América Latina (CEPEL, 2007, Ferreira, et al. 2018)

Em janeiro de 2015, o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) aprovou o financiamento da primeira usina de painéis fotovoltaicos no Brasil, com um investimento inicial de 26 milhões para a empresa de energia pura no município de Marechal Deodoro, no estado de Alagoas. Desde 2011, o Brasil tem mostrado sinais de que a energia fotovoltaica pode ser estabelecida no território nacional como mais uma opção de energia complementar à matriz energética. Em maio de 2011, a primeira usina em escala comercial foi conectada à rede no País, de 1 MW em Tauá, no Ceará, MPX. Além disso, no segundo semestre do mesmo ano, a Coelba, em parceria com o governo da Bahia, iniciou a instalação da usina de 400 kW em Pituaçu, no município de Salvador. Com a usina, a arena será a primeira na América Latina a ser alimentada por energia solar (Ferreira, et al. 2018).

Uma pesquisa independente realizada pelo Laboratório de Sistemas Fotovoltaicos da Universidade de São Paulo (USP) e revisada em maio de 2010 pelo Laboratório de Energia Solar da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) indica que 38 usinas de energia solar estão conectadas à rede , instalado em universidades, institutos de pesquisa e utilitários. Estes projetos têm uma potência total de 174 kW, dos quais apenas 128 kW estão em operação hoje (Tolmasquin, et al. 2016).

Apesar do Brasil apresentar grande potencial para utilização da energia fotovoltaica, atualmente essa energia ainda tem uma participação incipiente na matriz energética brasileira - a energia solar térmica para aquecimento de água tem despertado interesse no mercado interno, principalmente para o uso entre as classes A e B da sociedade, na indústria e nos serviços hoteleiros (Ferreira, et al. 2018).

Grande parte dos potenciais investidores e produtores do setor de energia não possui informações ou conhecimentos técnico-científico, sobre as

opções em fontes de energia renováveis e, por isso, tendem a evitar os riscos econômicos e financeiros associados ao desenvolvimento de projetos neste domínio. Mesmo com todos os incentivos que já foram elaborados para a utilização da energia fotovoltaica no país, ainda é incipiente. Se comparado a outros países como Alemanha por exemplo o custo de instalação dos módulos fotovoltaicos no Brasil ainda são muito elevados. Ainda se faz necessário elaboração de projetos governamentais de apoio a utilização desse recurso renovável de energia no Brasil (Ferreira, et al. 2018).

2.5 Disseleneto de cobre e índio (CIS)

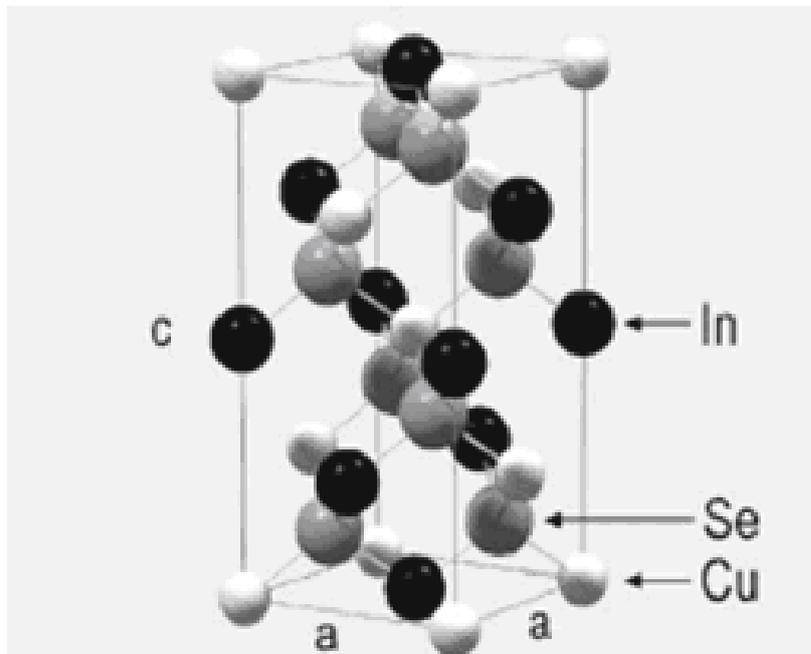
O Disseleneto de Cobre e Índio é formado pelos elementos químicos Cobre (Cu), Índio (In) e Selênio (Se), que são quimicamente muito estáveis e através do seu uso em conjunto pode-se conseguir um composto com propriedades semicondutoras com grande capacidade de absorção da radiação solar.

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 (Kim, et al., 2010; Sanjaysinh, et al., 2018).

A estrutura cristalina formada por esse material pertence à família das calcopiritas. 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 9 indica a estrutura calcopirita para disseleneto de cobre e índio.

Figura 9: Esquema representativo de uma célula unitária de um cristal de calcopirita

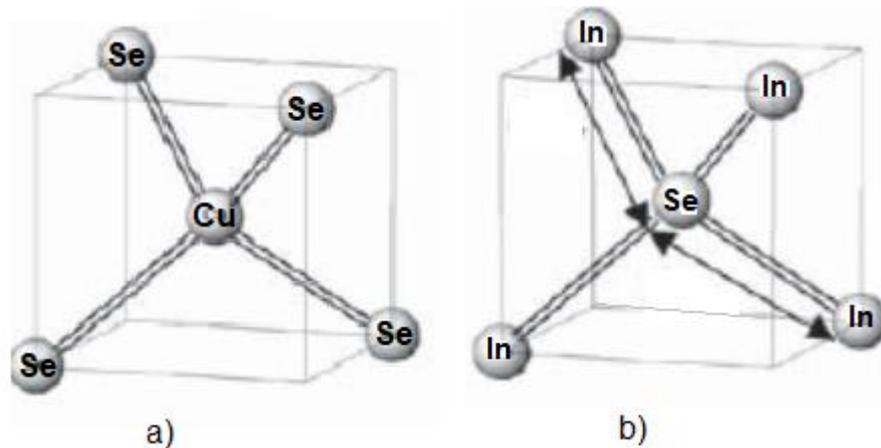


Fonte: Hergert, F. et. al. 2006.

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 10. 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 10 - (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



Fonte: 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 (Islam, et. al., 2017; Sanjaysinh, et al., 2018).

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 (Islam, et. al., 2017; Sanjaysinh, et. al., 2018). 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 (Gorley, P. M., et al. 2008).

2.6 Dióxido de Estanho dopado com Flúor (FTO)

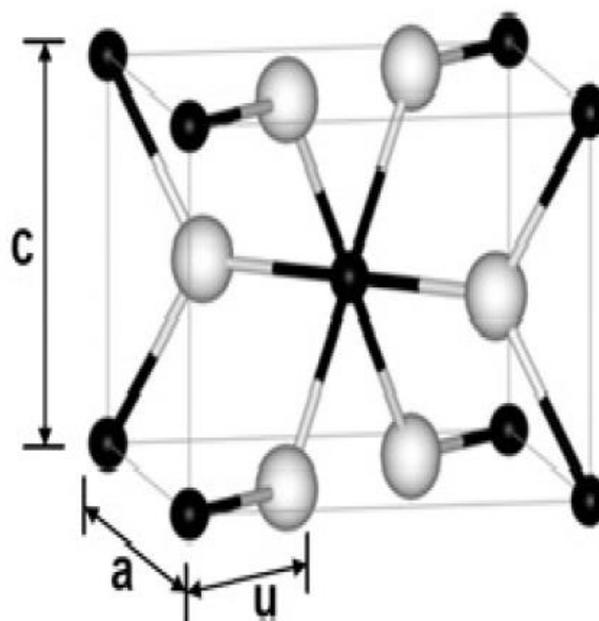
Os óxidos condutores transparentes (TCOs) têm sido amplamente usados como um componente comum de muitas aplicações optoeletrônicas, garantindo alta condutividade e transparência, os TCOs são hoje os materiais principais para a utilização em células fotovoltaicas (Koo, et.al. 2019). Assim o dióxido de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$ ou FTO) foi selecionado como o semicondutor transparente para compor a junção nos filmes de CIS, por conta de suas

propriedades ópticas e elétricas, tanto no visível quanto no infravermelho (Silva, et al. 2010; Wang, et al. 2019).

A alta transmitância no visível, devido ao gap de energia em torno de 3,5 a 4,2 eV, alta refletividade no infravermelho, devido à interação de fótons com elétrons na banda de condução, são características importantíssimas do dióxido de estanho, SnO₂. Principalmente quando depositado em substrato de vidro, utilizados na fabricação de janelas seletivas em painéis solares. (Koo, et. al. 2019). Os filmes finos de SnO₂, dentro de uma certa faixa, são quimicamente estáveis em soluções ácidas e básicas, termicamente estáveis em ambientes oxidantes a altas temperaturas, e possuem boa resistência mecânica. Quando camadas de dióxidos de estanho são depositadas em substratos de vidro apresentam certo grau de condutividade elétrica, devido à dopagem não intencional com Cl⁻, ou mais frequentemente, por um razoável número de vacâncias de oxigênio na rede. Essas vacâncias contêm elétrons dos átomos de oxigênio removidos, os quais podem ser excitados para a banda de condução (Roman, et al., 2006). Na Figura 11 mostra a célula unitária do SnO₂, onde tem-se a seguinte contagem de átomos:

- Sn:1 a cada canto (8) +1 no meio (1)
- O :2 em cada face horizontal (4) + 2no interior (2)

Figura 11 - Célula unitária de uma estrutura cristalina de SnO₂. As esferas maiores indicam átomos de oxigênio e as esferas menores indicam átomos de estanho.



Fonte: Roman, et al., 2006.

Cada um dos oito átomos de estanho nos cantos da célula elementar mostrada na Figura 11 é compartilhado por oito células. Eles são equivalentes a um átomo de estanho, que somado com o átomo de estanho no centro da célula, totalizam dois átomos de estanho por célula. No caso dos quatro átomos de oxigênio compartilhados por duas células vizinhas; contabilizam de fato por dois átomos. Com dois outros átomos de oxigênio no meio da célula, cada célula contém quatro átomos de oxigênio. A fórmula da célula elementar é então Sn_2O_4 , ou seja, $2 \times \text{SnO}_2$

Os processos de deposição capazes de produzirem camadas com reprodutibilidade e propriedades precisamente definidas são muito importantes. As técnicas mais comuns são o sputtering, evaporação, spray-pirólise e CVD (chemical vapor deposition), Sol-Gel e Pechini (Koo, et. al. 2019; Wang, et al. 2019).

Quando dopado com flúor, $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO), ou antimônio, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (SbTO) este material torna-se um semicondutor do tipo n, apresentando baixa resistividade elétrica, ou seja, alta condutividade. No entanto, este primeiro apresenta, comparativamente, maiores transmitâncias e menores resistividades (Magalhães, 2006), de modo que é muito mais utilizado. Por apresentar sete elétrons na camada de valência, o átomo de Flúor pode, como dopante, substituir o oxigênio no SnO_2 , agindo como doador de um elétron na banda de condução da estrutura $\text{SnO}_2:\text{F}$ (Canestraro, et al., 2008). No entanto, pode também se localizar nos interstícios dos átomos na rede cristalina do SnO_2 .

Além das aplicações em Células solares fotovoltaicas, os filmes de FTO também são utilizados em: dispositivos óptico-eletrônicos, sensores de gás, espelhos térmicos (Canestraro, et al., 2008).

2.7 Propriedades de filmes de disseleneto de cobre índio.

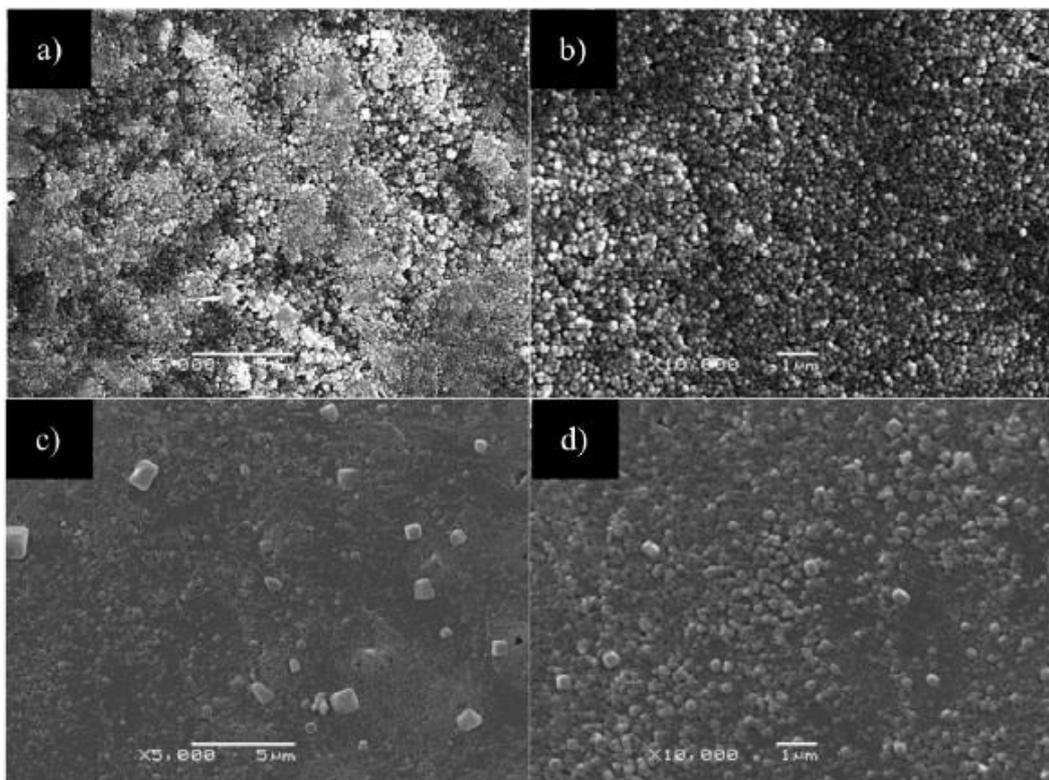
2.7.1 Propriedades estruturais e morfológicas.

Filmes de CIS foram analisados morfológicamente por Kegao, et. al. (2019), a morfologia da superfície dos filmes foram observadas usando microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo de JSM-6380LA fabricado pela Japan Electronics Co., Ltd. A solução precursora consiste de uma certa quantidade de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, InCl_3 e SeO_2 de acordo com a razão atômica CuInSe_2 e o solvente com água deionizada ou etanol. Os filmes foram preparados por spin-coating e, em seguida, tratados

termicamente a uma determinada temperatura durante um determinado período de tempo para formar filmes CuInSe_2 .

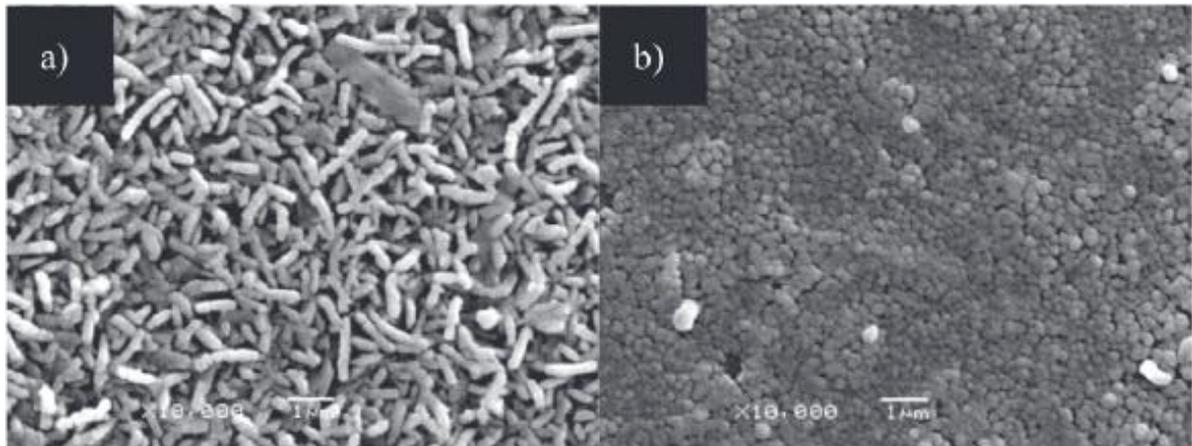
A Figura 12 mostra as imagens de MEV de filmes CuInSe_2 preparados com $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, InCl_3 e SeO_2 e água deionizada a 220°C durante tempo de reação diferentes. Pode-se observar que as amostras de filmes são compostas de partículas com diâmetros de cerca de $0,2$ a $0,5\ \mu\text{m}$, e o tamanho médio de partícula da amostra com tempo de reação de $40\ \text{h}$ é maior que o da amostra com $20\ \text{h}$. As espessuras dos filmes das duas amostras não são uniformes enquanto que o filme mostra-se denso e contínuo. As imagens MEV apresentadas na Figura 13 são referentes ao filme CuInSe_2 preparados com água deionizada como solvente a 200°C com tempo de reação de $20\ \text{h}$. A amostra de filme obtida consiste de cristais tipo haste com comprimentos de cerca de $1,5$ a $2,0\ \mu\text{m}$, assim como grãos esféricos com diâmetros de cerca de $0,2$ a $0,3\ \mu\text{m}$ mostrando uma morfologia densa, contínua e irregular.

Figura 12 - Micrografias obtidas por MEV para filmes de CIS depositados por spin-coating, preparados a 220°C durante diferentes tempos de reação (a,b) 20 horas e (c,d) 40 horas



Fonte: Kegao, et al. 2019.

Figura 13: Micrografias obtidas por MEV para filmes de CIS depositados por spin-coating, preparada a 200°C para diferentes tempos de reação 20 horas

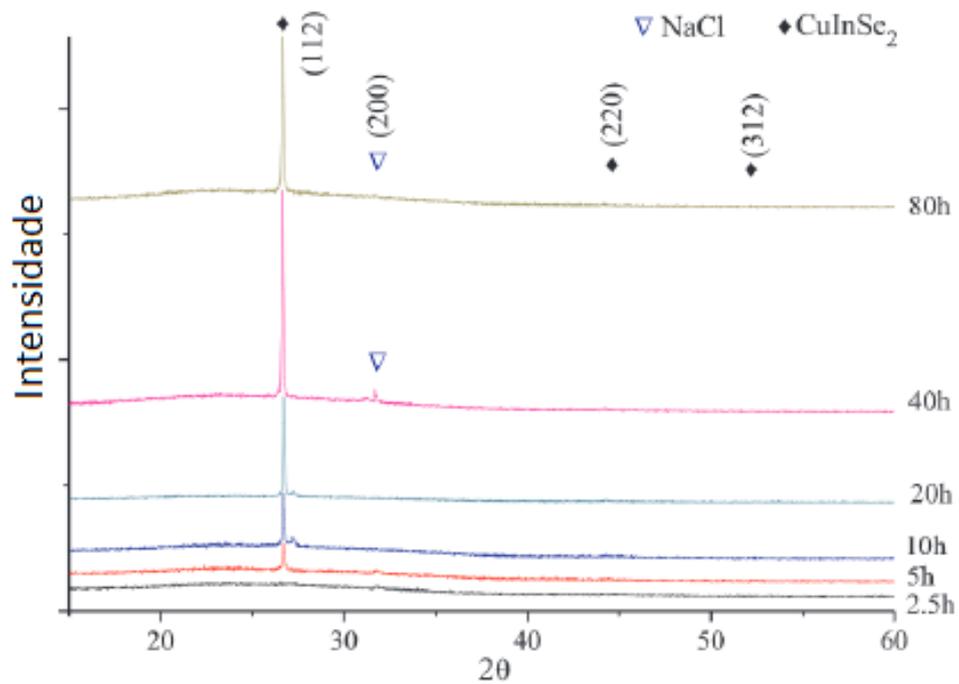


Fonte: Kegao, et al. 2019.

As Figuras 14 e 15 mostram difratogramas de raios X (DRX) de filmes de CIS também analisados por Kegao, et. al. 2019. As diferentes condições de reação são principalmente 200 °C e 220 °C por diferentes tempos de reação de 2,5 h, 5 h, 10 h, 20 h, 40 h e 80 h nas Figuras 14 e 15 respectivamente. Pode-se observar que sob diferentes condições de reação, de acordo com os picos de difração analisados com o cartão PDF padrão com o 89-5649, a fase CuInSe_2 é obtida independente do padrão de deposição utilizado. Os picos de DRX nos ângulos 2θ igual a 26,67 °, 44,32 ° e 52,47 ° correspondem aos planos cristalinos (1 1 2), (2 2 0) e (3 1 2), respectivamente.

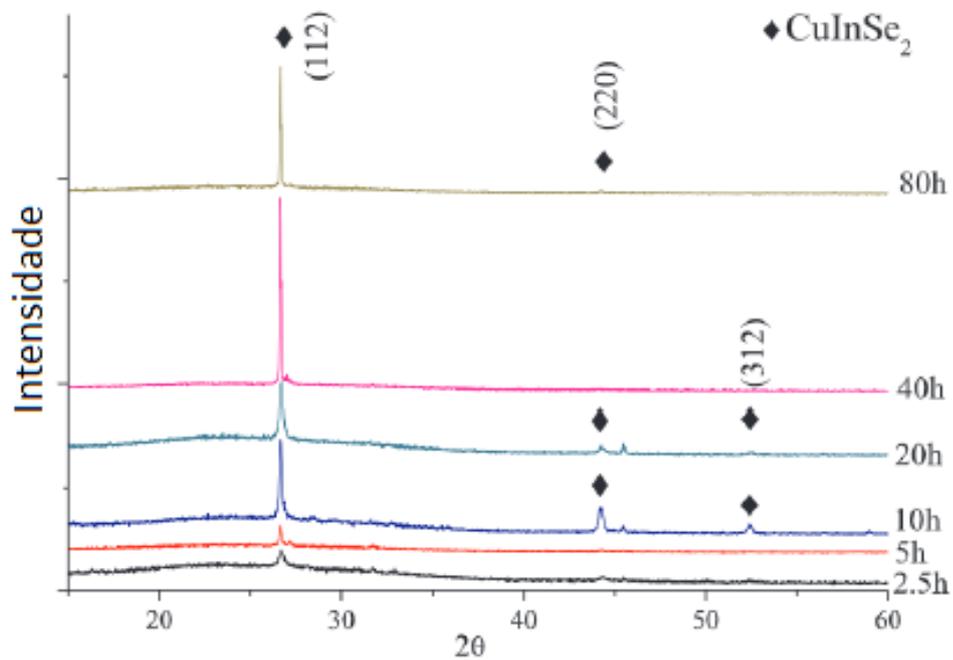
Comparando os resultados das Figuras 14 e 15, quando o tempo de reação é de 2,5 h, 5 h, 10 h, 20 h ou 40 h, respectivamente, sob as mesmas condições de aquecimento, a intensidade dos picos de DRX da fase CuInSe_2 aumenta com a extensão do tempo de reação. Quanto maior for a intensidade, melhor será o grau de cristalização. No entanto, quando o tempo de reação foi estendido para 80 h, a intensidade do pico referente a fase foi menor do que a de outras amostras obtidas com a reação por 40 horas ou menos. A intensidade do pico correspondente para a amostra de 40 horas foi alta e acentuada. Portanto, o tempo de reação de 40 h é suficiente para a preparação do filme CuInSe_2 . A fase de impureza NaCl foi constatada no pico ao longo do plano cristalino (2 0 0) de acordo com os arquivos JCPDS 70-2509 e 77-2064.

Figura 14 - Difratoogramas de raios X de filmes de CIS depositados por spin-coating, preparada a 200°C.



Fonte: Adaptado de Kegao, et al. 2019.

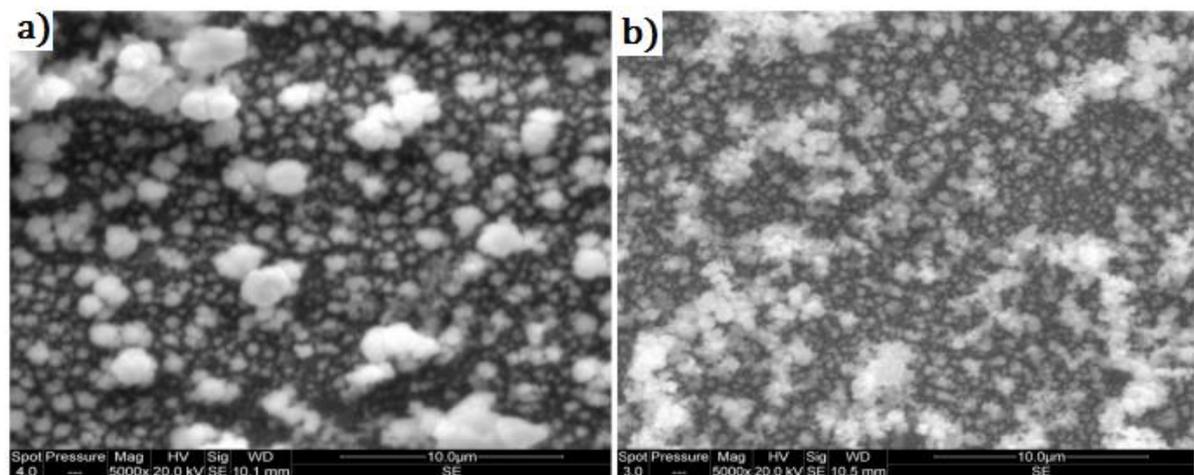
Figura 15 - Difratoogramas de raios X de filmes de CIS depositados por spin-coating, preparada a 220°C.



Fonte: Adaptado de Kegao, et al. 2019.

Hamrounia, et al. (2014) analisaram a morfologia de filmes de CIS depositados por eletrodeposição em substratos de vidro revestidos com filmes finos de FTO a 1200 nm de espessura. Os filmes passaram por tratamento térmico, nas temperaturas de 250 e 400°C realizados sob vácuo através de diferentes passos em que estabilizam a temperatura durante 10 minutos para cada aumento de 50 °C até à temperatura final. A Figura 16 mostra às micrografias eletrônicas de varredura de dois filmes finos de CIS, com tratamento térmico de respectivamente 250 e 400°C. As microestruturas densas consistem em camadas com pequenos cristaltos e alguns grandes agregados. O efeito do tratamento térmico é perceptível no aspecto superficial do filme. A primeira micrografia (Figura 16 a) revela tamanhos de grãos não-uniformes e superfície não homogênea com mistura de aglomerados menores e maiores. Enquanto que para a segunda amostra (Figura 16 b), segundo os autores nota-se uma redução de aglomerados e uma superfície quase homogênea.

Figura 16 - Micrografias obtidas por MEV para filmes de CIS depositados por eletrodeposição, tratamento térmico em (a) 250 °C e (b) 400°C.

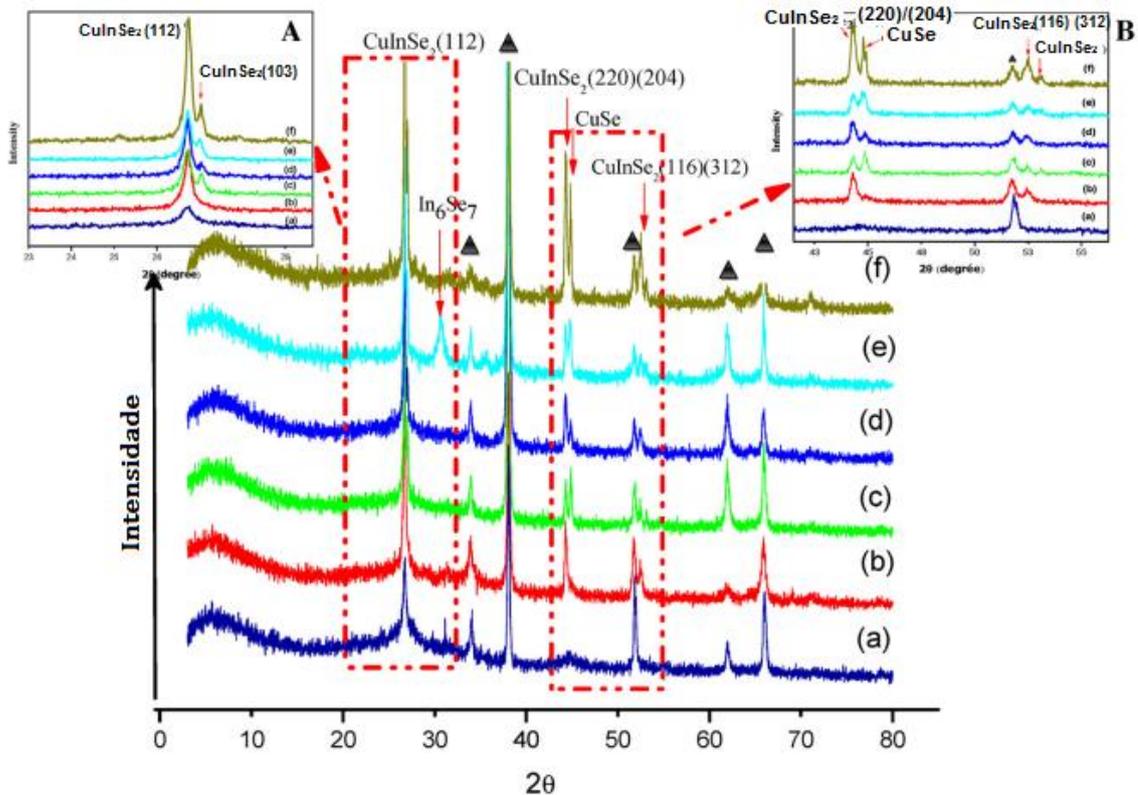


Fonte: Hamrounia, et al. 2014.

A Figura 17 mostra o difratograma de raios X de filmes de CIS também produzidos por Hamrounia, et. al. (2014) para filmes como depositados e para diferentes temperaturas de tratamento térmico. Os picos marcados com símbolo de triangulo são do substrato, o pico de maior intensidade se encontra em 2θ igual a $26,74^\circ$ correspondendo a orientação (112). Os picos correspondentes aos ângulos de $44,29^\circ$ e $52,49^\circ$, correspondem, respectivamente, aos índices de Miller (2 2 0) e (1 1 6) que segundo os autores corresponde a fase ternária de CIS. Os dois principais picos de difração estão presentes para os filmes como depositado (Figura

17 a), correspondendo a (1 1 2) e (2 2 0), indicando o início da formação de CIS com fraca cristalinidade.

Figura 17: Difratomogramas de raios X de filmes de CIS depositados por eletrodeposição (a) filme como depositado, e tratamento térmico durante 30 min nas temperaturas de (b) 250°C (c) 300°C (d) 350°C (e) 400°C (F) 450°C.



Fonte: Adaptado de Hamrounia, et al. 2014.

Hamrounia, et. al. (2014) relatam que após 30 min de tratamento térmico, a intensidade dos picos de difração aumenta e a largura de à meia altura (FWHM) torna-se estreito e o pico de orientação preferencial é (112). Todos os picos observados nos padrões estão de acordo com as linhas de difração teóricas da estrutura calcopirita. Alguns picos de menor intensidade aparecem nos padrões de DRX (Figura 17 b), que são devidos a uma desorientação da estrutura durante o tratamento térmico.

Segundo os autores, em uma temperatura relativamente elevada de cerca de 400°C, observou-se o aparecimento de outro pico a 30,5° devido ao excesso de selênio, indicando que a reação que conduz à formação de filme de CuInSe₂ foi concluída. O excesso do selênio reage com o índio para originar o composto binário In₆Se₇. O aumento gradual da temperatura de tratamento térmico mostra a

decomposição do pico principal para proporcionar alguns secundários, este foi decomposto em outro de menor intensidade em torno de $44,77^\circ$, o que é atribuído à formação do composto binário CuSe. Além disso, observa-se o aparecimento de uma linha relativamente intensa para o CIS correspondente (215) a $53,11^\circ$.

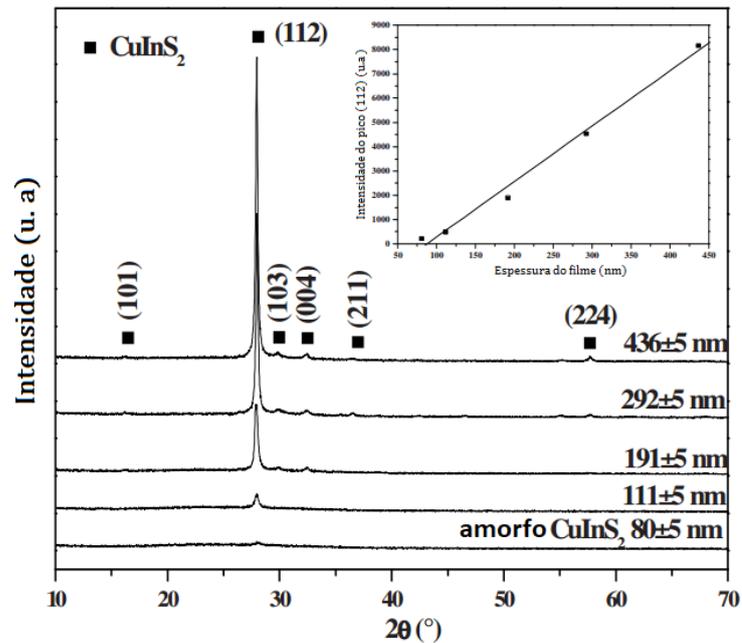
Na Figura 18 são apresentados difratogramas de raios X dos filmes finos CuInS_2 , depositados por evaporação do pó de CIS em substratos de vidro em alto vácuo em um sistema com uma pressão de base de 10^{-6} Torr, estudados por Rabe, et. al. (2014). Utilizou-se um cadinho de tungstênio. Os substratos de vidro foram aquecidos a 100°C . Posteriormente os filmes foram submetidos a tratamento térmico em atmosfera de ar, na temperatura de 200°C durante 2 horas. A espessura foi medida pelo método de franjas de interferência.

Os filmes de espessura igual ou superior que 110 nm mostram o pico (112) de difração a $2\theta = 27,8^\circ$, sendo o mais intenso. Também os picos (101), (103), (004), (211) e (224) com os picos de intensidade muito fraca são observados. Por outro lado, as amostras preparadas com espessura inferior a 110 nm, são de natureza amorfa e as intensidades dos picos desaparecem. Esta degradação de cristalinidade pode ser atribuída, segundo os autores, à espessura do filme indicando um aumento na desordem com a diminuição da mesma que pode ser atribuído à introdução de defeitos e provável formação de um material diferente, para espessuras baixas. Segundo os autores tanto a largura de pico a meia altura quanto a intensidade dos picos de difração são fortemente dependentes da espessura do filme, como pode ser observado na Figura 18.

Estes difratogramas também mostram a dependência da intensidade do pico de orientação (112) com a espessura do filme. É notável que com a redução da espessura do filme, o pico (112) reduz sua intensidade. O tamanho de cristalito foi calculado pela equação de Sherrer.

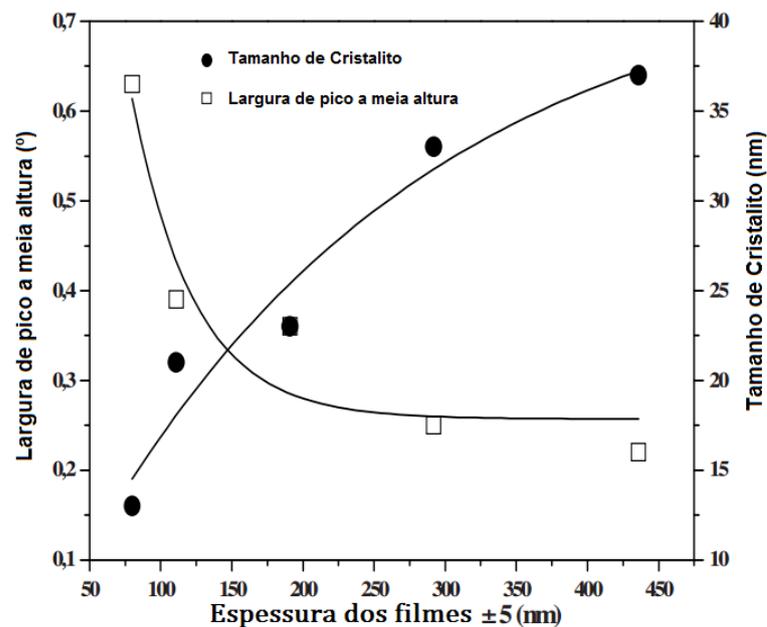
A relação entre o valor de (2θ) dos picos de difração e o tamanho de cristalito é mostrado na Figura 19. Pode ser visto que existe um aumento na FWHM e uma diminuição do tamanho do cristalito com a redução na espessura do filme. A largura aumenta de $0,22^\circ$ a $0,63^\circ$ e diminui o tamanho do cristalito de 37 a 13nm, respectivamente, com uma diminuição de espessura do filme CuInS_2 . Os autores mencionam que isto implica que, se a espessura dos filmes é reduzida, isto conduz a degradação da cristalinidade dos mesmos.

Figura 18 - Difratomogramas de raios X dos filmes de CuInSe_2 , depositados por evaporação em diferentes espessuras.



Fonte: Adaptado de Rabeh, et al. 2014.

Figura 19 - Relação entre FWHM e tamanho de cristalito e espessura de filmes finos CuInS_2 depositados por evaporação em substrato de vidro



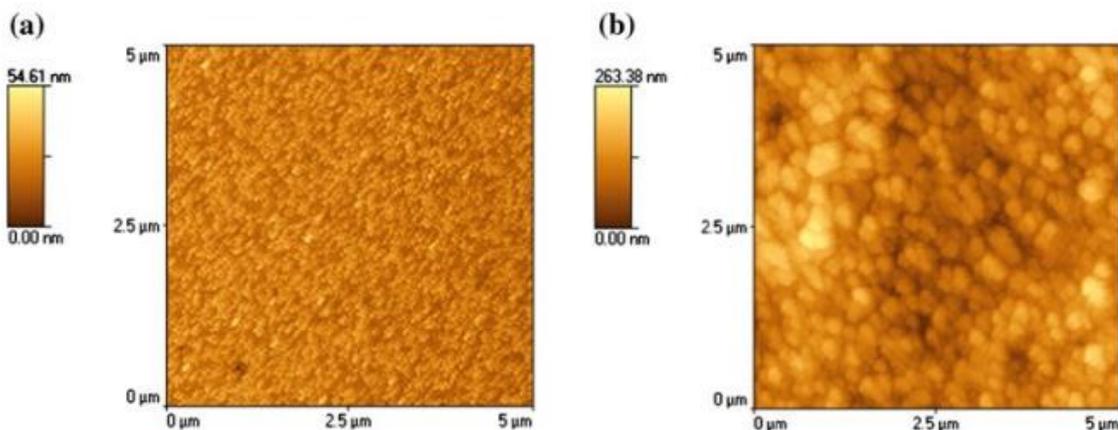
Fonte: Adaptado de Rabeh, et al. 2014.

Mahmoud, et. al. (2013) analisaram a morfologia dos filmes de disseleneto de cobre índio, estudados a partir de microscopia 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 ($[\text{Cu}] / [\text{In}] = 1$), e a razão molar de selênio e índio sendo de ($[\text{Se}] / [\text{In}] = 4$). 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.

Mahmoud, et al. (2013) relataram que as duas micrografias dimensionais obtidas por MFA de filmes CuInSe_2 depositados em 200 e 300 °C, ilustradas na Figura 20, revelam que os filmes possuem morfologia da superfície uniforme com uma distribuição homogênea de grãos. Foi observado aumento no tamanho de grãos com o aumento da temperatura de deposição 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, conforme esperado considerando as características da técnica de deposição spray-pirólise.

Figura 20: 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.

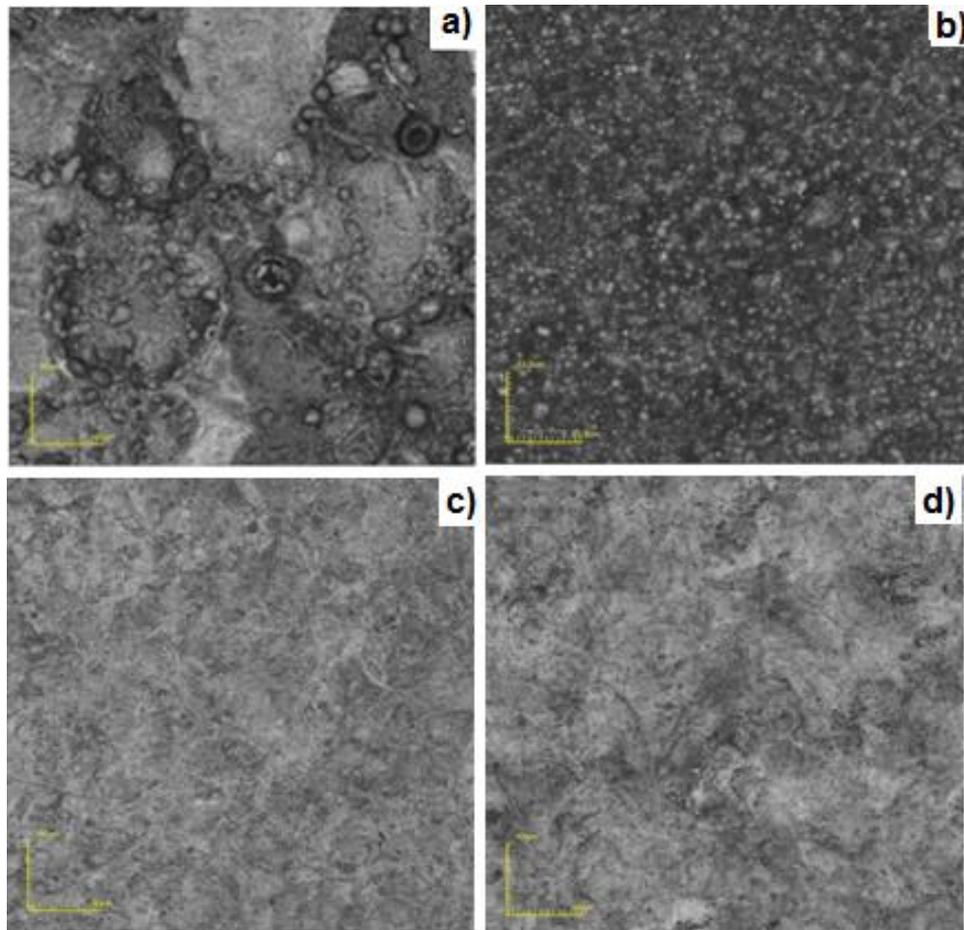


Fonte: Mahmoud, et al. 2013.

Manhanini, 2015 analisou as micrografias 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 $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ como mostra a Figura 21. As imagens de microscopia confocal mostram que foram produzidos filmes contínuos e sem trincas. As análises da morfologia dos filmes por microscopia confocal revelaram que de um modo geral as amostras apresentam-se sem trincas

em toda a superfície. Observou-se também que toda a superfície possui um aspecto uniforme, sendo notada superfícies mais uniformes para filmes com temperatura de deposição mais elevada.

Figura 21 - 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

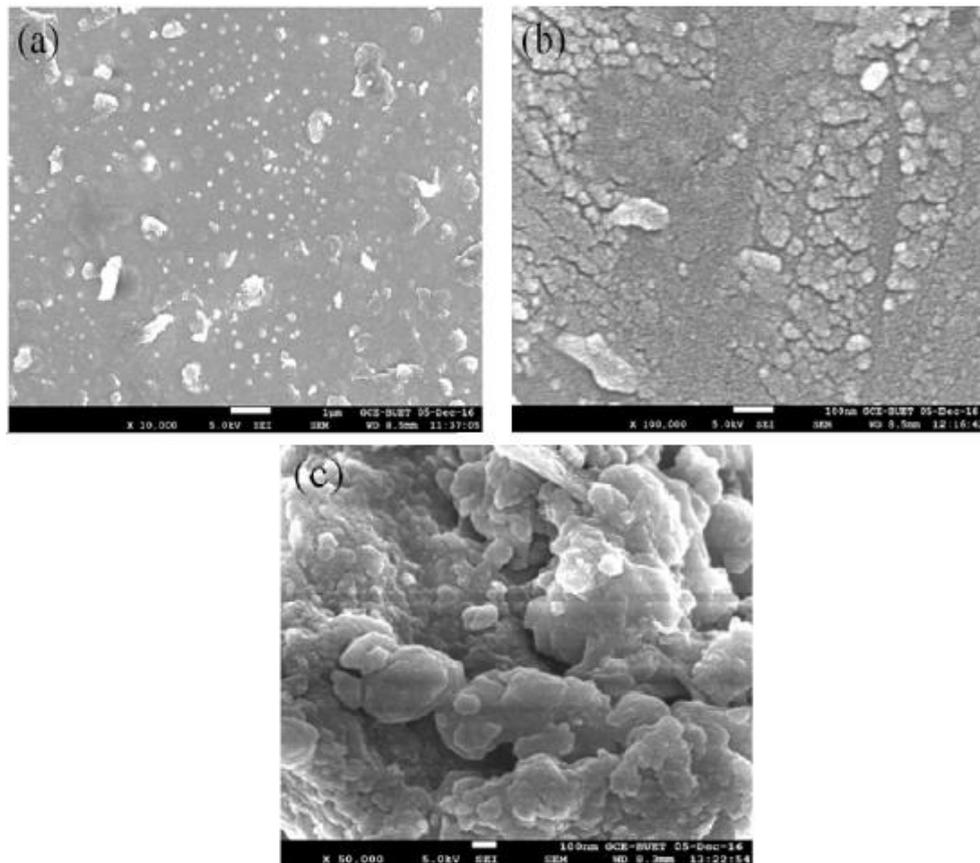


Fonte: Manhanini, 2015.

Filmes finos de CuInSe_2 (CIS) foram depositados por Islam, et. al. (2017) de evaporação por feixe de elétrons em vácuo a 3×10^{-4} Pa. Os filmes foram depositados sobre o substrato de vidro a partir de grandes quantidades de Cu, e InSe_2 em pó de pureza de 99,999%. A taxa de deposição para o filme de Cu foi de $13,8 \text{ nms}^{-1}$ e para InSe_2 foi de $9,8 \text{ nms}^{-1}$. O estudo da morfologia da superfície dos filmes de CIS foram realizadas utilizando MEV, como mostrado na Figura 22. A micrografia da amostra de CIS com espessura de 150 nm apresenta uma superfície lisa, bem definida e livre de trincas, sobre a qual os grãos policristalinos são

distribuídos uniformemente. À medida que a espessura aumenta, a superfície do filme torna-se áspera e granular como visto na Figura 22 (b). A superfície do filme torna-se parcialmente condensada para filme de 300 nm de espessura Figura 22 (c). Segundo os autores essas superfícies ásperas são importantes para aplicações fotovoltaicas porque podem propiciar dispersão e a captura de luz necessária dentro dos dispositivos solares.

Figura 22 - Micrografias dos filmes de CIS depositados por evaporação por feixe de elétrons em vácuo a 3×10^{-4} Pa (a) espessura 150 nm (b) 200 nm e (c) 300 nm.



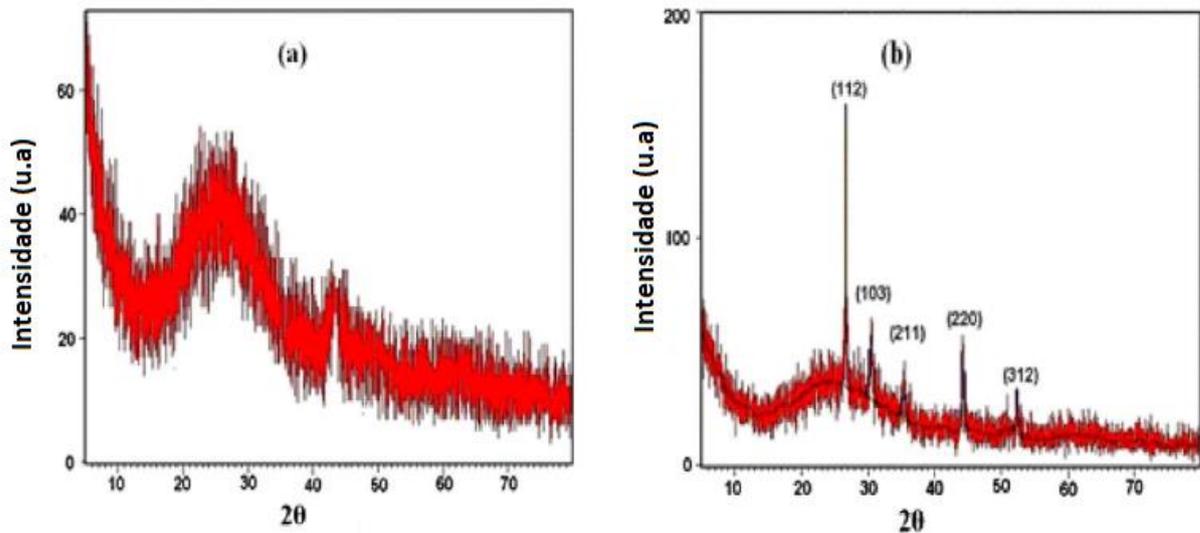
Fonte: Adaptado de Islam, et al. 2017.

A Figura 23 mostra difratogramas de DRX dos filmes de CIS também analisados por Islam, et. al. 2017. Os padrões de DRX dos filmes sem tratamento térmico (Figura 23 a) mostraram a natureza amorfa do filme. Após tratamento térmico do filme a temperatura de 573 K (300°C), (Figura 23 b) foram encontrados picos bem definidos e de alta intensidade, o que sugere que o filme é policristalino por natureza.

As orientações cristalinas dos picos são encontradas ao longo dos planos (1 1 2), (1 0 3), (2 1 1), (2 0 4) e (2 2 0). A presença dos picos (1 1 2), (1 0 3) e

(2 1 1) confirmam a fase calcopirita com estrutura tetragonal. Segundo os autores a estrutura tetragonal do plano orientado ao longo do plano (1 1 2) demonstra melhor qualidade cristalina dos filmes CIS. Os parâmetros de rede da fase de calcopirita foram encontrados como $a = 5.760 \text{ \AA}$, $b = 5.760 \text{ \AA}$ e $c = 11.591 \text{ \AA}$.

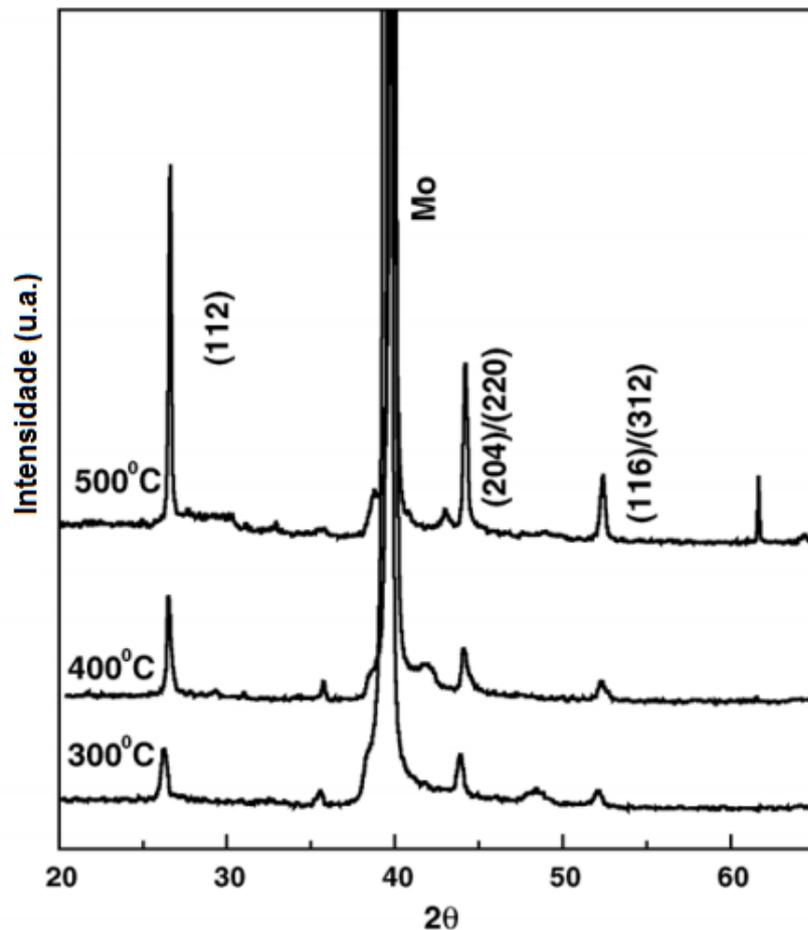
Figura 23 - Difratomogramas de raios X de filmes de CIS de espessura a 200 nm depositados por evaporação de feixe de elétrons (a) filmes como depositados e (b) tratamento térmico a 573 K durante 3 horas.



Fonte: Adaptado de Islam, et al. 2017.

Dhananjay, et. al. (2006) desenvolveram uma heterojunção para célula solar de filmes $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$, sendo o filmes de CIS depositados pela técnica de evaporação em substrato de molibdênio e o ZnO depositado por magnetron sputtering. As propriedades estruturais dos filmes foram estudadas por difração de raios x usando radiação de $\text{Cu} (\text{K}\alpha)$. Segundo os autores as análises indicaram que os filmes de CIS depositados nas temperaturas 300, 400 e 500°C são policristalinos, como indica a Figura 24. O pico de maior intensidade possui a orientação (112) em relação aos picos de orientação (220)/(204). Os autores relataram que a orientação preferencial (112) é necessária para uma boa correspondência de rede com o ZnO , para a elaboração de células solares.

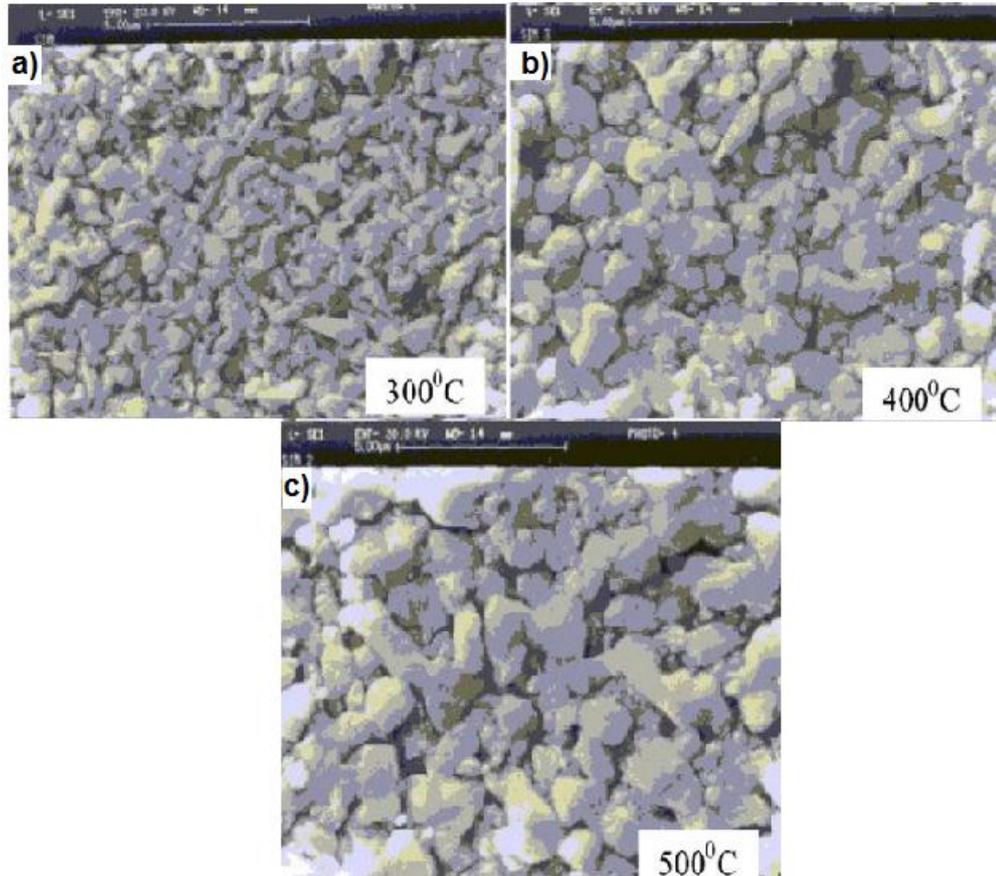
Figura 24: Difratomogramas de raios X de filmes de CIS depositados por evaporação em substrato de molibdênio para aplicação de heterojunção.



Fonte: Adaptado de Dhananjay, et al. 2006.

Análises morfológicas dos filmes de CIS para heterojunção também foram analisadas por Dhananjay, et al. (2006). A Figura 25 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos filmes de CIS depositados em temperaturas de 300, 400 e 500°C. Todos os apresentaram-se densos com grãos grandes variando de 1µm para 300°C a 2µm para 500°C. Os autores relatam que este tipo de morfologia é desejável para aumentar a resposta fotovoltaica das células solares, já que tamanhos de grãos maiores irão reduzir as perdas devido a contornos de grão.

Figura 25 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para filmes de CIS depositada por evaporação em substrato de molibdênio nas temperaturas (a) 300, (b) 400 e (c) 500 °C.

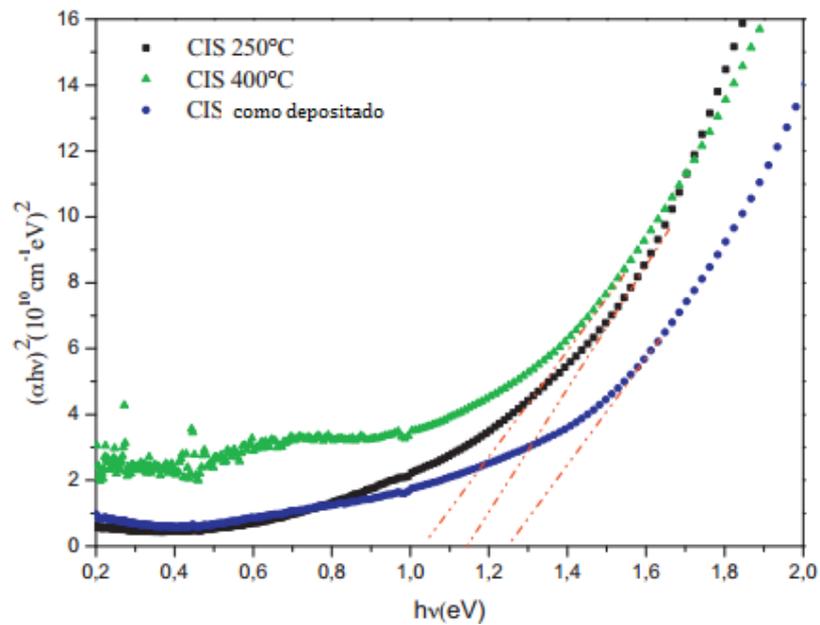


Fonte: Dhananjay, et al. 2006.

2.7.2 Propriedades óticas

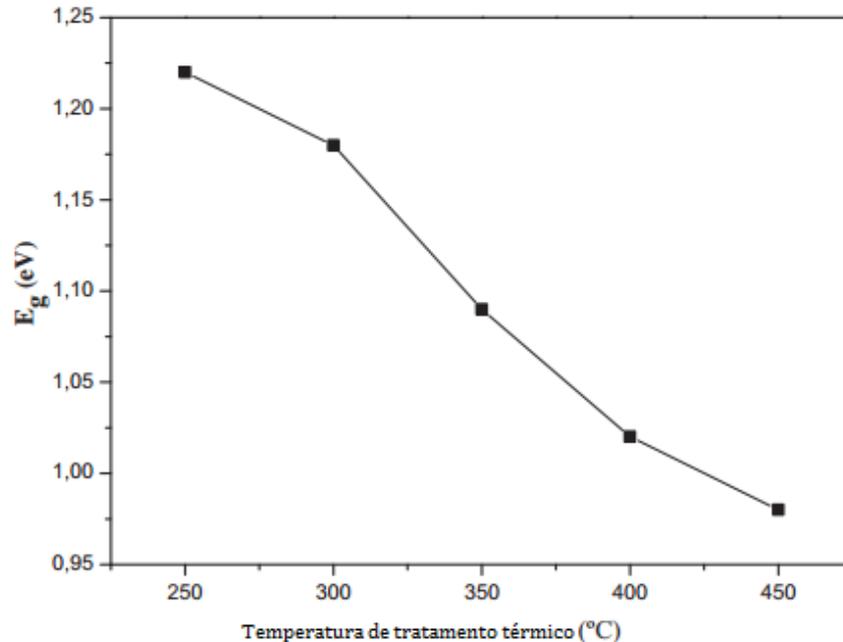
Na Figura 26 são apresentadas as curvas da relação $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ dos filmes depositados por Hamrounia, et al. (2014). As medidas foram realizadas por foto-absorção. É relatado pelos autores que os filmes apresentam dependência do comprimento de onda de absorção linear em torno da banda proibida (bandgap), característico para material com gap de transição direta. O valor do gap ótico para filmes como depositados teve valor de 1,24 eV e para os filmes que passaram por tratamento térmico foram iguais a 1,18 eV para 250°C e 1,02 eV para 400°C. A redução gradual do gap ótico com a temperatura de tratamento térmico é apresentada na Figura 27. Os autores propuseram que redução está provavelmente associada ao rearranjo dos átomos na rede cristalina e a diminuição dos defeitos na microestrutura.

Figura 26 - Curvas $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ dos filmes de CIS depositados por eletrodeposição, para o filme como depositado e por tratamento térmico em 250°C e a 400°C. As linhas de extrapolação denotam os E_g valores.



Fonte: Hamrounia, et al. 2014.

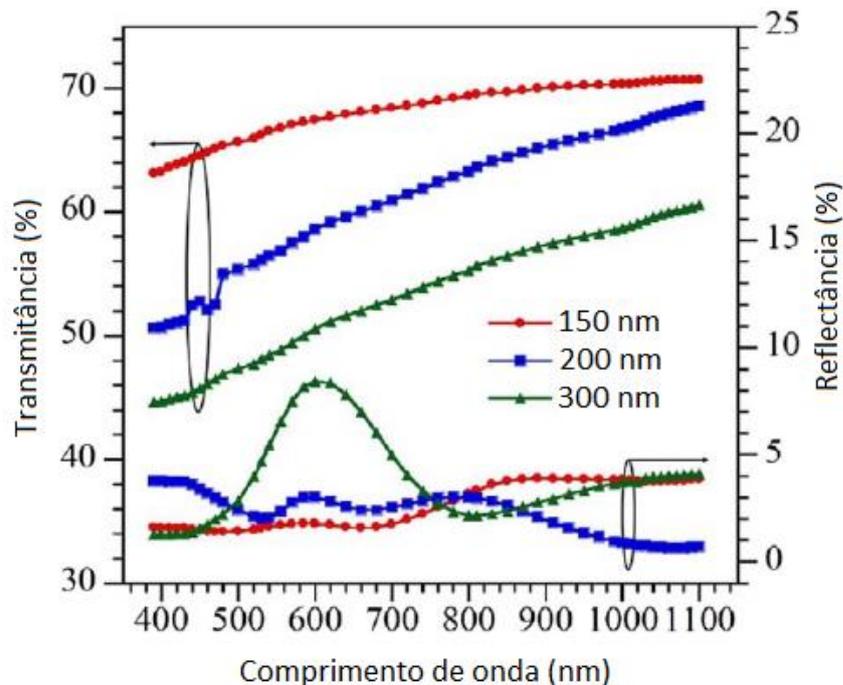
Figura 27 - Variação do gap de energia dos filmes de CIS depositados por eletrodeposição em relação a temperatura de tratamento térmico.



Fonte: Hamrounia, et al. 2014.

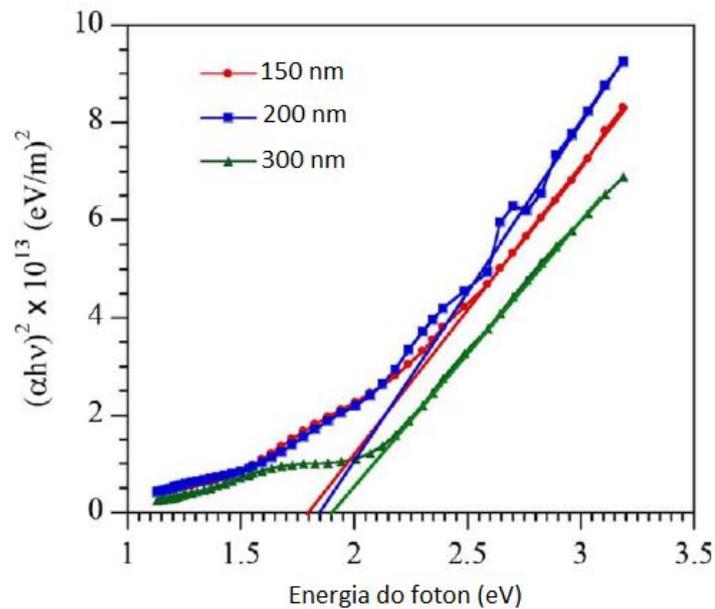
Na Figura 28 Espectros de transmitância e reflectância de filmes finos de CuInSe_2 (CIS) depositados por Islam, et al. (2017). As propriedades ópticas fundamentais do filme foram analisadas utilizando as medidas de transmitância $T(\lambda)$ e reflectância $R(\lambda)$. A variação da transmitância óptica (escala à esquerda) e da reflectância (escala à direita) dos filmes de CIS em função da espessura no comprimento de onda variando de 390 a 1150 nm. Segundo os autores e como pode ser observado na figura que a transmitância óptica diminui com o aumento da espessura do filme. A redução da transmitância com o aumento da espessura do filme parece ser devido à absorção de portadores livres e à dispersão de fótons na superfície do filme devido ao aumento da rugosidade. No entanto, espectros de reflexão mostram efeito de interferência nos filmes devido ao crescimento camada por camada dos filmes CIS. Um aumento no gap ótico de 1,80 a 1,90 eV foi observado à medida que a espessura do filme aumenta, como pode ser observado na Figura 29.

Figura 28 - Espectros de transmitância e reflectância em função do comprimento de onda dos filmes finos CIS depositados por evaporação de feixe de elétrons em diferentes espessuras



Fonte: Adaptado de Islam, et al. 2017.

Figura 29 - Curvas $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ dos filmes de CIS depositados por evaporação de feixe de elétrons, para os filmes com diferentes espessuras. As linhas de extrapolação denotam os E_g valores.



Fonte: Adaptado de Islam, et al. 2017.

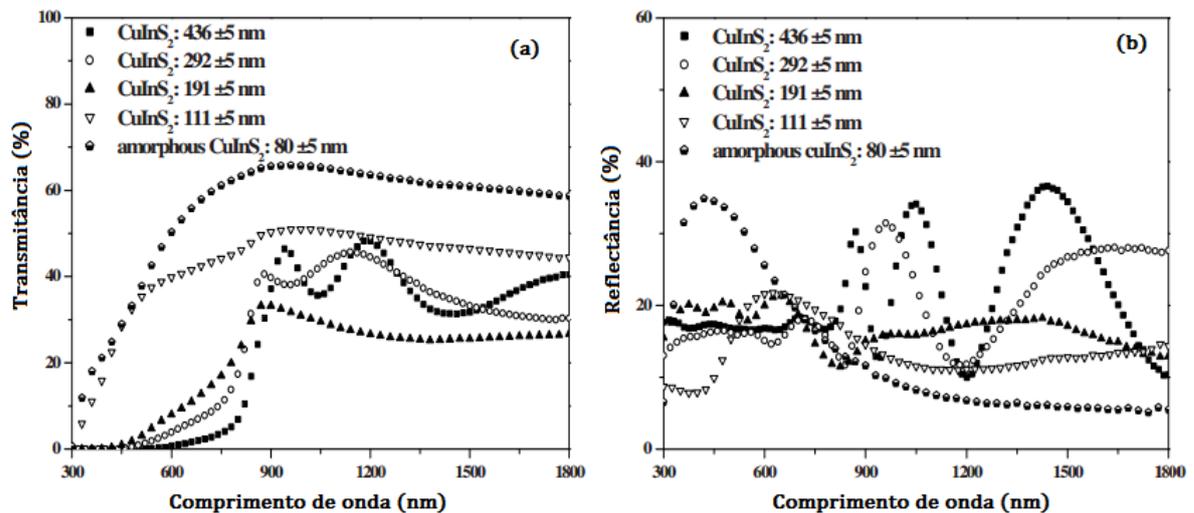
Rabeh, et al. (2014), analisaram o efeito da espessura dos filmes de CIS depositados por evaporação sobre as propriedades óticas sendo medidas a refletância e transmitância, assim como o gap ótico. As Figura 30 (a e b) mostram os espectros de refletância e transmitância dos filmes, sendo relatado que seu coeficiente de refletância varia ao entre 20 a 30%, assim como a transmitância aumenta com a redução da espessura do filme, fato que os autores atribuíram a uma mudança de cristalinidade e com uma redução no tamanho de grão.

O gap ótico foi determinado pelo método TAUC, na região de alta absorção. A Figura 31 (a), mostra o coeficiente de absorção versus a energia dos fótons dos filmes em diferentes espessuras. Os filmes apresentam coeficiente de absorção na faixa de 10^4 cm^{-1} e 10^5 cm^{-1} , na faixa do visível. As Curvas $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ dos filmes usados para o calculo do gap são apresentadas na Figura 31 (b). Os valores para o gap óticos variaram entre 1,46 a 2,35 eV, apresentando uma redução para menores valores de espessura. O aumento de valor do gap segundo os autores pode ser vinculado a espessura mais elevada dos filmes, podendo ser atribuída a alguns defeitos que criaram estados localizados na banda proibida e conseqüentemente aumentando o gap.

Estes resultados sugerem que o intervalo de banda ótica de filmes CuInS_2 pode ser controlado mais precisamente por meio do controle da espessura dos

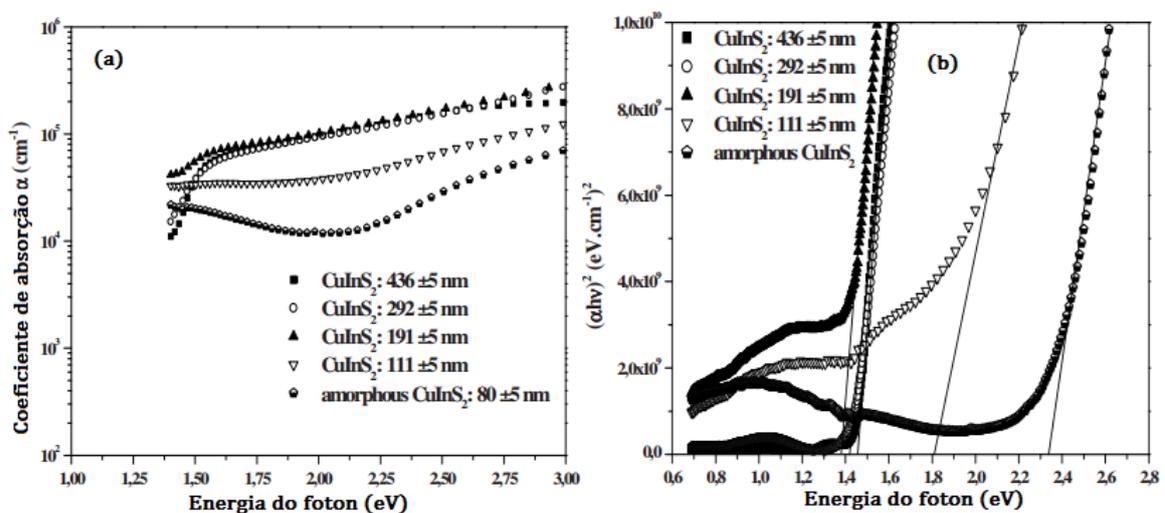
filmes da CIS. Sabe-se também que a espessura torna-se importante nos filmes finos. A espessura dos filmes provoca uma mudança na absorção óptica e, portanto, uma mudança na banda proibida dos filmes. Verificou-se que o limite de absorção óptica varia com o aumento da espessura do filme. Isto sugere de acordo com os autores que os defeitos em filmes finos ocorrem durante a formação dos filmes.

Figura 30 - Filmes de CIS depositados por evaporação: (a) espectros de transmitância em diferentes espessuras (b) espectros de refletância em diferentes espessuras.



Fonte: Adaptado de Rabeh, et al. 2014.

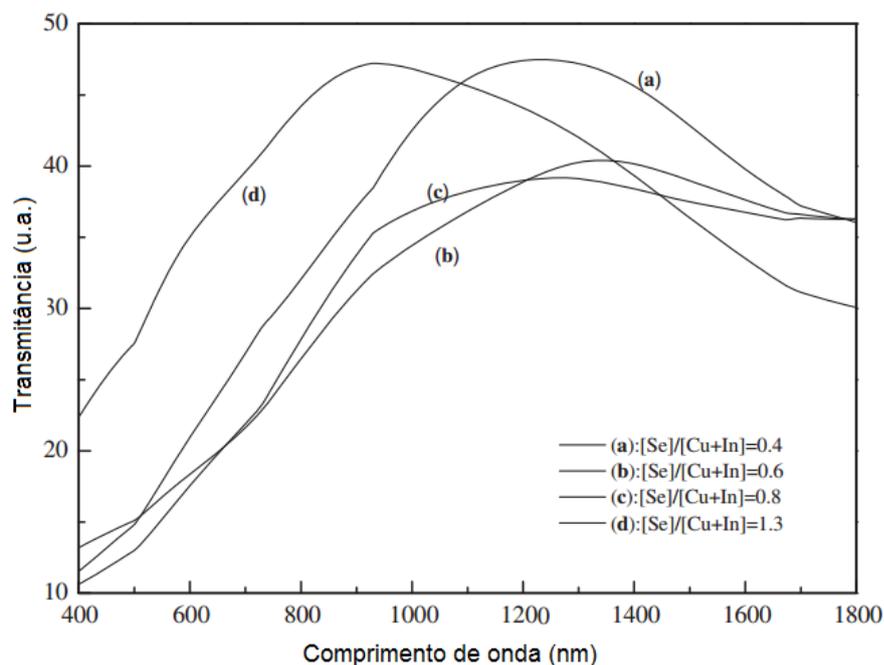
Figura 31 - Filmes de CIS depositados por evaporação: (a) coeficiente de absorção em diferentes espessuras (b) Curvas $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ em diferentes espessuras.



Fonte: Adaptado de Rabeh, et al. 2014.

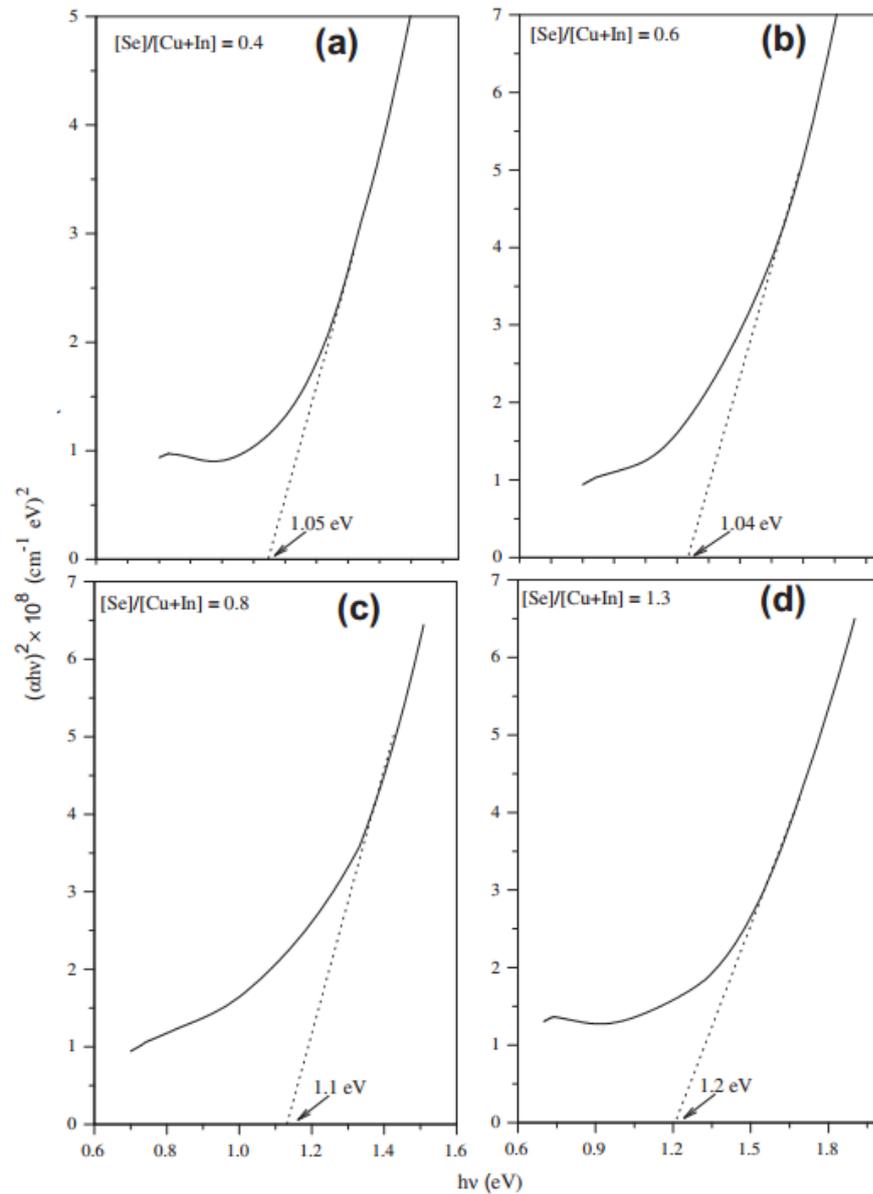
Meglali, et al. (2013) realizaram o estudo da transmitância em filmes de CuInSe_2 , depositados pela técnica de eletrodeposição sendo realizada por meio de radiação UV-Vis-NIR (Shimadzu UV-3101) no comprimento de onda na faixa de 200-1800nm. Como já foi mencionado anteriormente, no item das propriedades estruturais, os filmes foram depositados com diferentes concentrações da relação $[\text{Se}]/[\text{Cu+In}]$, sendo definido como x ($x = [\text{Se}]/[\text{Cu+In}]$) Os espectros de transmitância dos filmes de CIS em relação ao comprimento de onda em nanômetros podem ser observados na Figura 32. Na Figura 33 é representada pela extrapolação das curvas $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ os valores de gap obtidos por Meglali, et al. (2013), sendo estes de 0,96 a 1,20 eV.

Figura 32 - 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 $[\text{Se}] / [\text{Cu+In}]$.



Fonte: Adaptado de Meglali, et al. 2013.

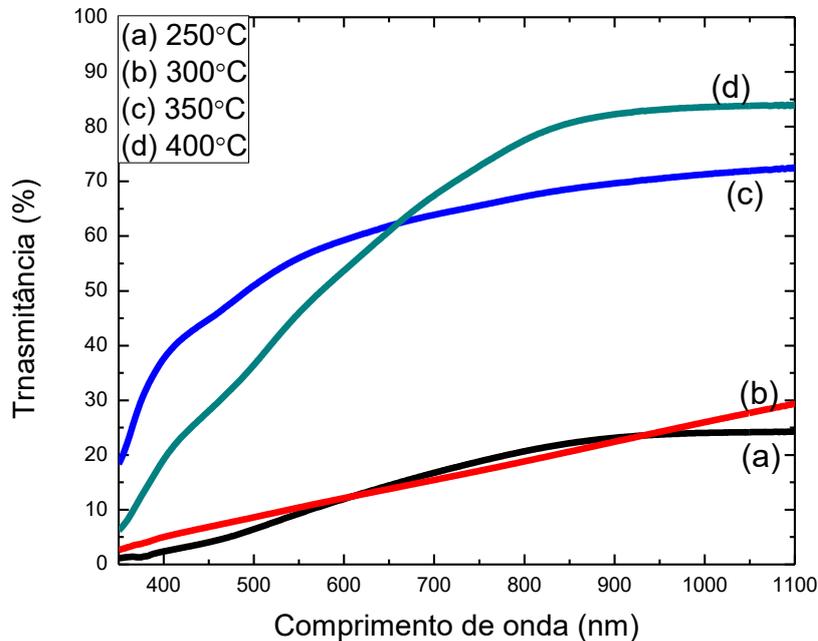
Figura 33 - Curvas $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ dos filmes de depositados por eletrodeposição, com diferentes concentrações da relação $[\text{Se}] / [\text{Cu}+\text{In}]$.



Fonte: Adaptado de Meglali, et al. 2013.

A Figura 34 mostra os espectros de transmitância dos filmes de CIS analisados por Manhanini, 2015 depositados pela técnica spray-pirólise com fluxo da solução precursora de 1 mL/min, tempo de deposição de 10 min e variando temperatura de 250 a 400°C

Figura 34 - 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.

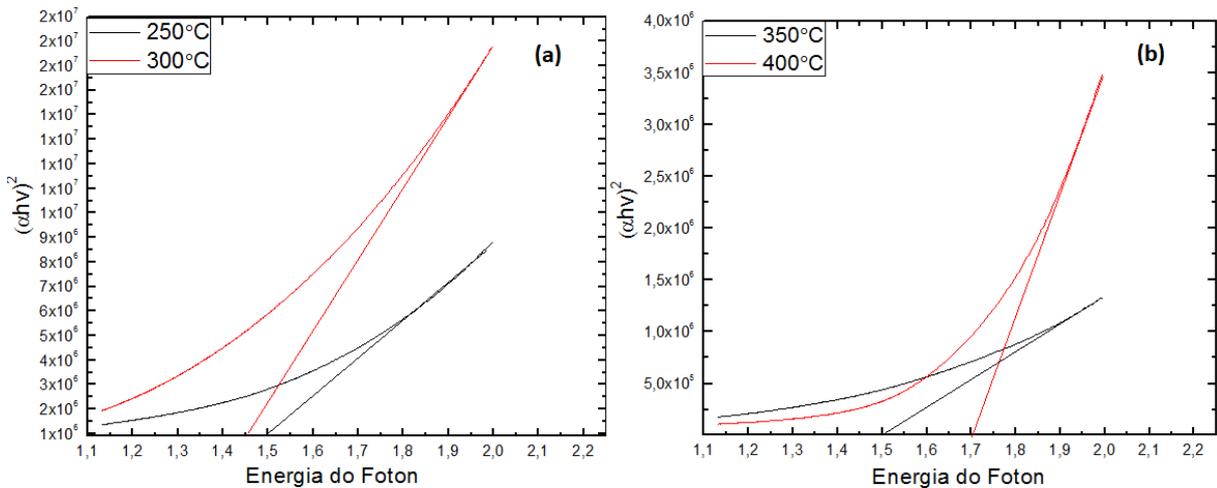


Fonte: Manhanini, 2015.

Manhanini, 2015 também analisou as curvas de extrapolação de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ dos filmes de CIS, como mostra Figura 35. Analisando as extrapolações das curvas pode-se observar 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.

A Tabela 1 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.

Figura 35 - 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°C e 300°C e (b) 350 e 400°C.



Fonte: Manhanini, 2015.

Tabela 1 - 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

Fonte: Manhanini, 2015.

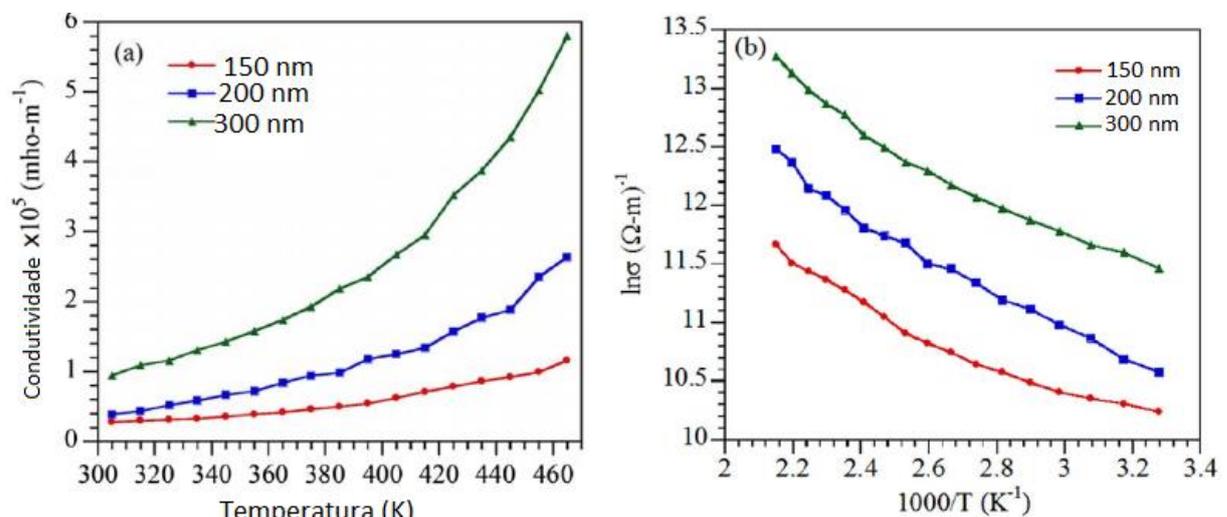
2.7.3 Propriedades elétricas

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 Figura 36 mostra a variação da condutividade em função da temperatura dos filmes finos de CuInSe_2 (CIS) depositados por Islam, et. al. (2017) pela técnica de evaporação por feixe de elétrons. A variação da condutividade com a temperatura dos filmes CIS para diferentes espessuras de filme foi estudada na faixa de temperatura de 300-475 K. Vê-se que a condutividade dos filmes aumenta continuamente com o aumento da temperatura, o que confirma que os filmes são de natureza semicondutora e a condutividade é encontrada na ordem de $10^4 (\Omega\text{-m})^{-1}$ à temperatura ambiente. Os autores relatam que o aumento da condutividade com a temperatura pode ser explicado usando o modelo de barreira de Petritz. As energias de ativação dos filmes foram calculadas a partir da inclinação das curvas da Figura 36 b e os valores são de 1,4 eV para filme de espessura de 150 nm de 1,3 eV para filme de espessura 200 nm e de 1,2 para filme de espessura de 300 nm.

Figura 36 - Variação de (a) condutividade com temperatura e (b) $\ln(\sigma)$ vs $1000/T$ de filmes finos CIS depositados por evaporação de feixe de elétrons com diferentes espessuras.

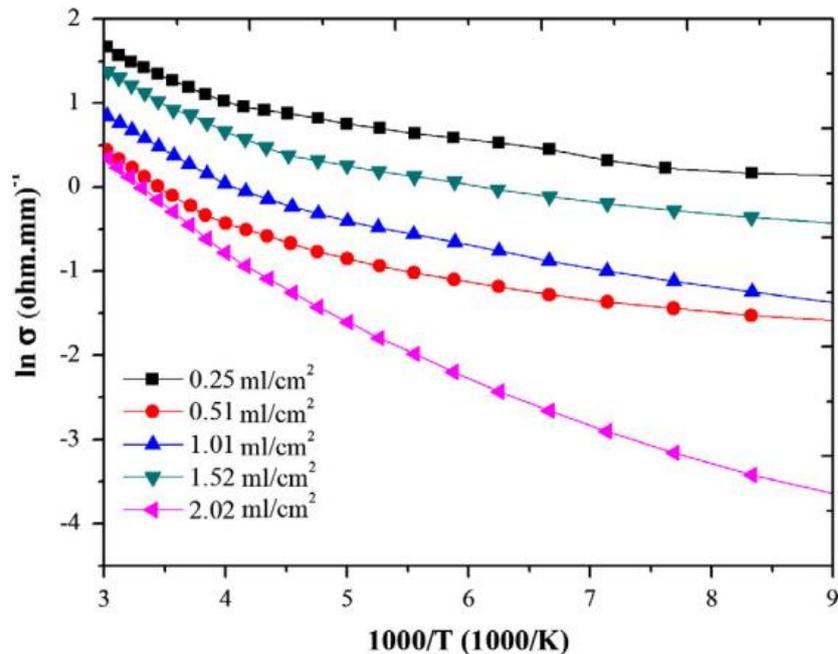


Fonte: Islam, et al. 2017.

No estudo realizado Sankir et al. 2013, foram analisadas as características elétricas de filmes CuInSe_2 , depositados por spray-pirólise ultra-sônico com temperatura de deposição de 350 °C em substrato de vidro, onde a razão molar entre cobre índio e selênio foram mantidas constantes em 1:1:3, fluxo de deposição de 1,5 mL/min e uma taxa de carregamento do precursor entre 0,25 a 2,02 mL/cm². Primeiramente, os autores realizaram medidas da condutividade elétrica em relação a temperatura. A Figura 37 mostra a condutividade que diminui exponencialmente com a redução na temperatura. Outro fato relatado pelos autores é o comportamento

não linear da condutividade resultando em duas regiões lineares. Para todas as amostras foram relatadas dois níveis de energia de ativação relatadas na Tabela 2.

Figura 37 - Variação da condutividade com a temperatura para várias taxas de carregamento.



Fonte: Sankir et al. 2013.

Tabela 2 - Parâmetros elétricos dos filmes de CuInSe_2 , depositados por spay-pirólise ultra-sônica sobre substrato de vidro.

Taxa de carregamento (mL/cm ²)	Resistência de folha (Ω/\square)	Resistividade (Ω/m)	Energia de ativação (meV)	Energia de ativação (meV)
0,25	$8,63 \times 10^5$	$2,42 \times 10^{-1}$	56,3	17,9
0,51	$1,30 \times 10^6$	$8,85 \times 10^{-1}$	86,7	24,0
1,01	$4,40 \times 10^5$	$5,58 \times 10^{-1}$	72,2	21,2
1,52	$1,68 \times 10^5$	$3,27 \times 10^{-1}$	57,7	17,6
2,02	$4,48 \times 10^5$	$10,1 \times 10^{-1}$	99,5	52,2

Fonte: Sankir et al. 2013.

Além disso, caracterização das propriedades elétricas dos CuInS_2 filmes foram realizadas também por meio de medidas de efeito Hall. No entanto os autores relatam que, não foi possível observar efeito Hall para a amostra depositada usando $0,51 \text{ mL/cm}^2$ de solução precursora devido ao elevado valor da resistência de folha.

A Tabela 3 mostra as características elétricas dos filmes de CIS. Exceto a amostra depositada a $0,25 \text{ mL/cm}^2$, todos os filmes mostram-se do tipo p de condutividade. O maior valor para concentração de portador foi observado para a $0,25 \text{ mL/cm}^2$. Por outro lado, as amostras depositadas usando $1,52 \text{ mL/cm}^2$ de carga apresentaram o maior valor para a mobilidade dos portadores, que é $40,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Tabela 3 - Parâmetros elétricos dos filmes de CuInSe_2 depositados por spray-pirólise sobre substrato de vidro.

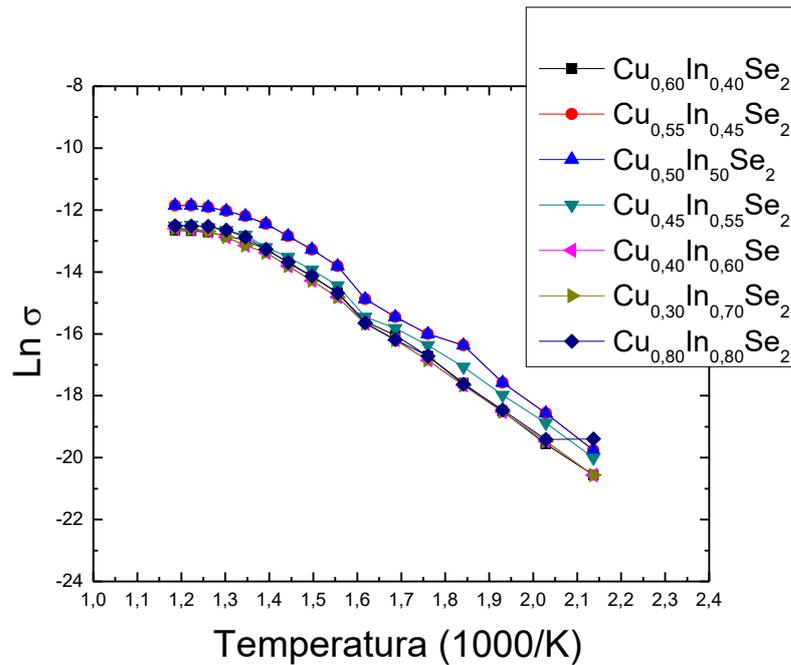
Taxa de carregamento (mL/cm²)	Tipo	Mobilidade (cm²/Vs)	Concentração de portadores (cm⁻³)
0,25	n	0,70	$2,12 \times 10^{19}$
1,01	p	18,0	$7,05 \times 10^{15}$
1,52	p	40,1	$1,69 \times 10^{17}$
2,02	p	23,4	$1,13 \times 10^{17}$

Fonte: (Sankir et al. 2013).

Na Figura 28 são apresentadas as curvas de representação linear da variação da condutividade elétrica em função ao inverso da temperatura analisadas por Manhanini, (2015) dos filmes de CIS depositados pela técnica spray-pirólise convencional com fluxo da solução precursora de 1 mL/min , tempo de deposição de 10 min e temperatura de 400°C , onde foram variadas a concentração de cobre e índio presentes na solução precursora. Estes filmes apresentam características similares na condutividade elétrica, já que, a condutividade teve pequenas alterações com a variação da estequiometria. Todos se mostram semicondutores, pois sua condutividade aumenta com a elevação da temperatura de medida.

Na Tabela 4 são apresentados os valores de energias de ativação, resistência de folha e resistividade dos filmes de CIS. Pode-se observar pouca variação no valor da energia de ativação com o aumento da concentração de índio presente na solução tendo um valor médio de $0,74 \text{ eV}$.

Figura 38 - 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.



Fonte: Manhanini, 2015.

Tabela 4 - Energias de ativação, resistência de folha e resistividade para processo de condução elétrica de filmes CIS, depositados com temperatura de substrato de 400 °C, tempo 10 min e fluxo 1 mL/min variando a estequiometria.

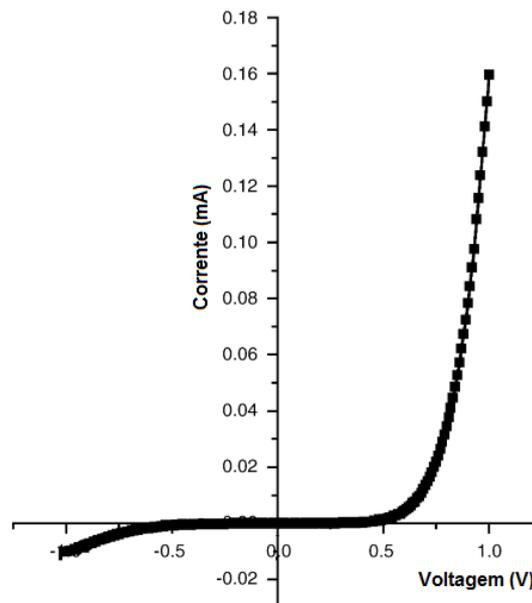
Estequiometria	Energia de ativação (eV)	Resistência de folha (MΩ/□)	Resistividade (KΩm)
Cu _{0,6} In _{0,40} Se ₂	0,74	245,4	0,61
Cu _{0,55} In _{0,45} Se ₂	0,76	90,4	0,14
Cu _{0,50} In _{0,50} Se ₂	0,75	87,3	0,16
Cu _{0,45} In _{0,55} Se ₂	0,74	79,3	0,20
Cu _{0,40} In _{0,60} Se ₂ .	0,75	71,4	0,18
Cu _{0,30} In _{0,70} Se ₂	0,73	67,7	0,17
Cu _{0,20} In _{0,80} Se ₂ .	0,72	54,5	0,13

Fonte: Manhanini, 2015.

Pelos valores relatados na Tabela 4, observa-se que o filme de estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$ 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 $\text{Cu}_{0,20}\text{In}_{0,80}\text{Se}_2$ o que apresentou menor valor de resistência de folha e resistividade.

Dhananjay, 2006 analisaram as características da relação entre corrente e a tensão da heterojunção CIS / ZnO medida a temperatura ambiente como mostra a Figura 39. Os parâmetros, tais como o fator de idealidade e corrente de saturação reversa foram extraídas das curvas ($I \times V$) obtidas sem iluminação, tendo valores de 3,7 e $1,23 \times 10^{-8}$ A, respectivamente. Segundo os autores o alto valor do fator de idealidade pode resultar em não linearidade do contato metal-semicondutor. A resistência em paralelo (R_{sh}) foi calculada tomando o inverso da inclinação em polarização reversa e verificou-se ser de 6 k Ω .

Figura 39 - Curva características de corrente versus voltagem da heterojunção CIS/ZnO.

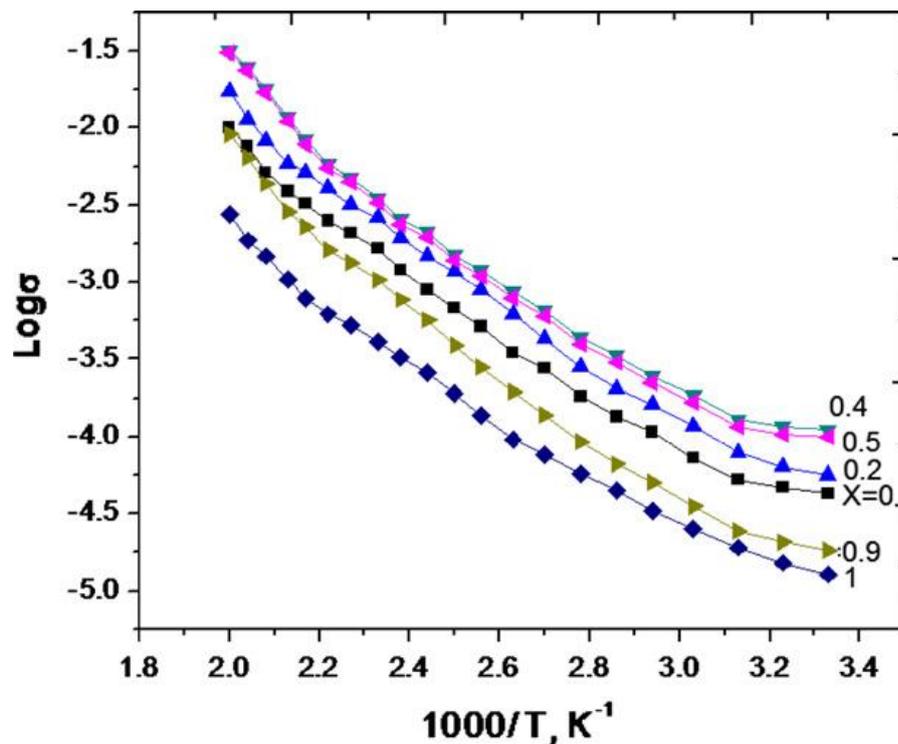


Fonte: Adaptado de Dhananjay, et al. 2006.

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 e com a redução da banda proibida, diminuindo a resistividade dos mesmos, como mostra a Figura 40. Os filmes apresentaram uma 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 40 - 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 $0 < x < 1$.



Fonte: 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 até 1. Estes atribuíram o fato, a deficiência de selênio para filmes com maior concentração de cobre e menor concentração de índio e um aumento da concentração 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.

As propriedades elétricas de CuInSe_2 são dominadas por defeitos nativos resultantes de desvios da composição estequiométrica, como vacâncias e átomos intersticiais. A condutividade do tipo p é alcançada por vacâncias de cátions ou ânions intersticiais, embora se acredite geralmente que as vacâncias de Cu são as principais responsáveis para a condutividade do tipo p do CuInSe_2 . No entanto, a presença de Cu em excesso, este pode entrar em posições intersticiais ou promover vacâncias de selênio, resultando em ambos os casos em material de tipo n. Para se controlar a concentração de portadores se faz necessário um ajuste estequiométrico em relação ao elemento cobre, sendo o melhor ajuste através da variação da relação Cu:In mantendo o selênio constante (Noufi, R. et al. 1984)

2.8 Técnicas de deposição

A deposição de filmes é realizada por diferentes técnicas. Essas são divididas em 3 grupos: Deposição Física em fase Vapor (DFV), Deposição Química em fase Vapor (DQV) e Deposição a partir de Líquidos.

A principal busca nos estudos sobre desenvolvimento fotovoltaico é conciliar eficiência com baixo custo de produção. Nesse contexto, se insere a escolha da técnica a ser utilizada para o processo de deposição. Dentre elas aquelas que utilizam o vácuo como pulverização catódica (sputtering) e evaporação resultam em filmes de qualidade, mas geram a desvantagem de elevado custo de equipamentos e matérias primas. No entanto, métodos sem a utilização do vácuo como o spray-pirólise e a 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.

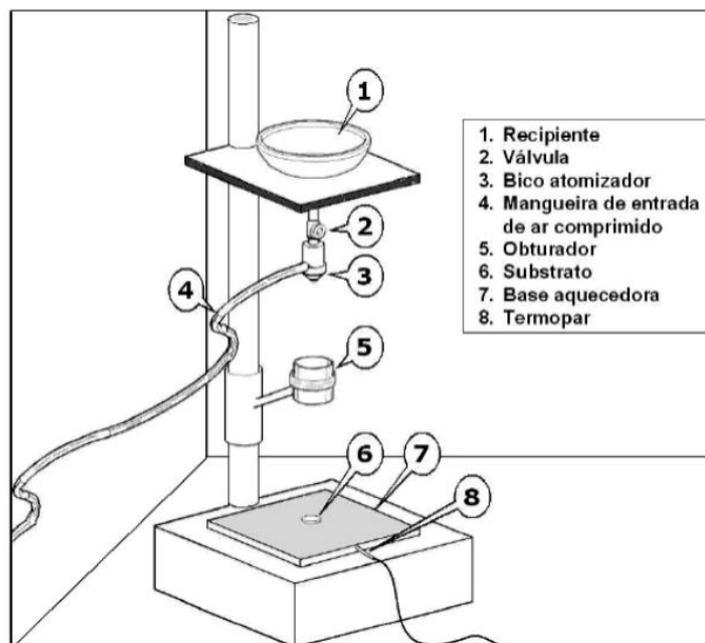
2.8.1 Spray-pirólise

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 41 é apresentada uma ilustração simplificada desta técnica de deposição. As propriedades adquiridas pelos filmes produzidos dependem, sobretudo, das condições nas quais foram depositados, ou seja, da escolha dos parâmetros de deposição. Na técnica de spray-pirólise os parâmetros de deposição são: Fluxo da solução precursora - ϕ (ml/min), temperatura do substrato - (°C), distância do bico atomizador - (cm), pressão do gás de arraste - (kgf/cm²), tempo de deposição – (min).

Figura 41 - Esquema do sistema de deposição pelo método de spray-pirólise



Fonte: Guimarães, V. F., 2009.

A técnica de spray-pirólise produz filmes para aplicações diversas, a exemplo no ramo da eletrônica com dispositivos fotovoltaicos, display, sensores, entre outros. Todavia, a técnica de spray-pirólise apresenta também algumas desvantagens, como a dificuldade em se controlar a homogeneidade e o tamanho de grão dos filmes produzidos, devido ao fato da temperatura da reação depender da temperatura do substrato 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 (Ohring, 1991).

O processo de deposição por spray-pirólise do ponto de vista econômico é considerado de baixo custo, pois apresenta pequeno gasto energético, dispensa sistema de vácuo, os equipamentos e matérias-primas não possuem alto valor agregado. A técnica permite deposições em grandes áreas e oferece reprodutibilidade dos filmes depositados (Ohring, 1991). Estes fatores tornam a esta técnica altamente viável para produção de células solares, pois o custo de produção deste dispositivo, na forma de filme, torna-se muito reduzido.

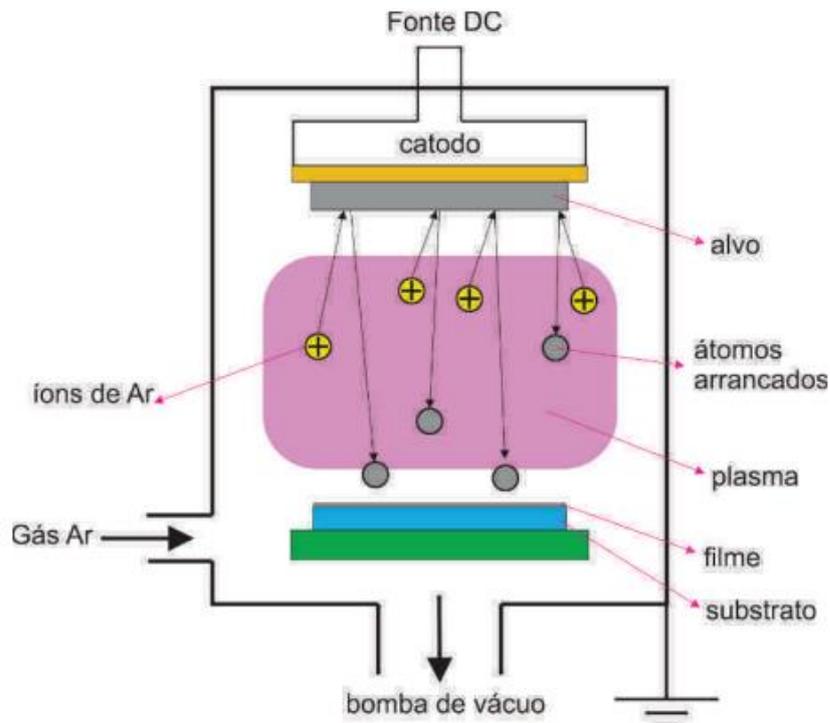
2.8.2 Pulverização catódica (Sputtering)

A pulverização catódica também chamada de sputtering é um método de deposição física em fase vapor. Nessa técnica de deposição física em fase vapor (DFV), o material fonte é convertido em fase vapor a partir de sua fase condensada usando energia térmica (evaporação) ou por transferência de momento (pulverização catódica). De forma geral, pode-se afirmar que o mecanismo de deposição de um filme consiste na transferência controlada de átomos de uma fonte para um substrato, onde a formação e nucleação do filme se processam (Ohring, 1991).

Na pulverização catódica, faz-se uma conexão entre terminal negativo da fonte de potência DC ou RF, e o alvo, que consiste em um ou mais materiais que darão origem ao filme a ser depositado. O substrato, ou anodo, é conectado ao terminal positivo. Após o bombeamento da câmara de deposição até uma pressão de 10^{-6} Torr, é introduzida uma pressão parcial de Argônio de 100 mTorr. Essa atmosfera de Argônio sustentará a descarga elétrica. Entre os terminais da fonte é estabelecida uma descarga luminescente, com emissão na região do espectro visível. Contra o alvo, catodo, ocorre a colisão dos íons positivos do gás

ionizado, por transferência de momento, ocorre a ejeção de átomos da superfície do alvo. Esses átomos ejetados, atravessam a região de descarga elétrica e se depositam no substrato. A Figura 42 apresenta um arranjo experimental da técnica de sputtering.

Figura 42 - Figura esquemática do sistema de deposição por Pulverização Catódica.



Fonte: Adaptada de Buso, 2016.

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.

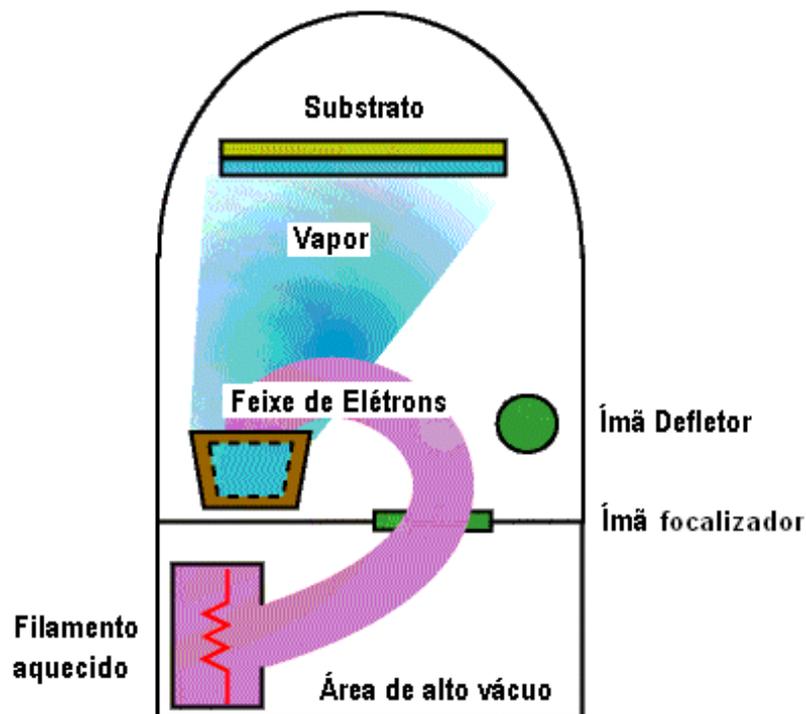
2.8.3 Evaporação

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 43 apresenta um esquema do sistema de deposição por evaporação através de feixe de elétrons.

Figura 43 - Figura esquemática do sistema de deposição por evaporação, através de feixe de elétrons.



Fonte: Junior, 2009.

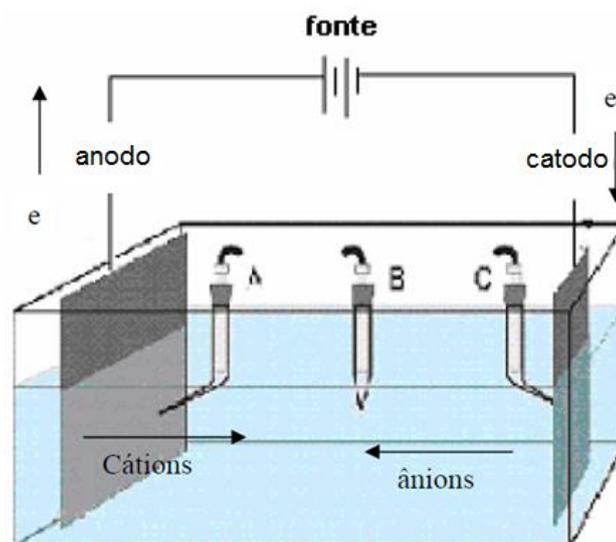
2.8.4 Eletrodeposição

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 44 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, tem-se, ainda, os eletrodos, que são no mínimo dois, e podem ser: metais, semicondutores e líquidos.

Figura 44 - Figura esquemática do sistema de uma célula eletroquímica ou cuba eletrolítica para deposição de filmes por eletrodeposição.



Fonte: Lima, F. A. S. 2010.

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).

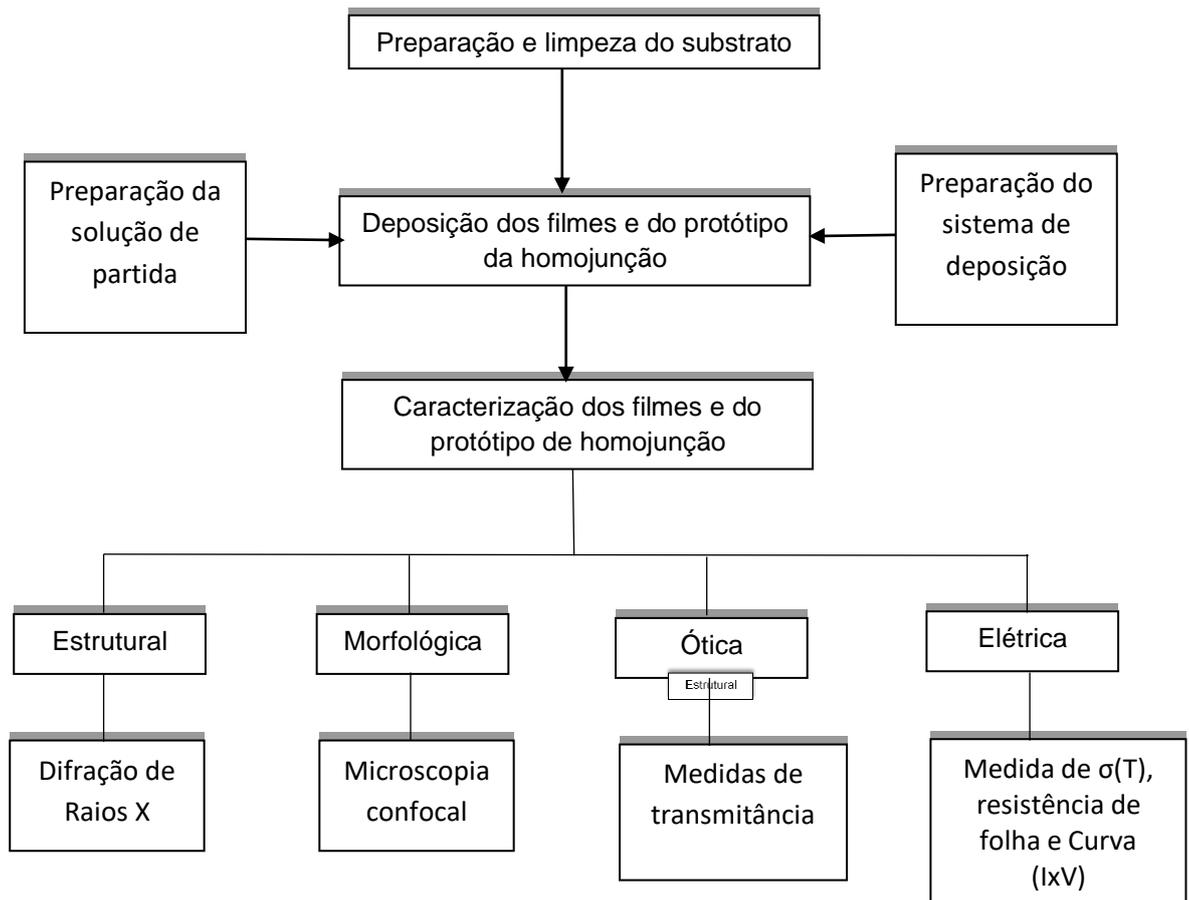
Dentre as muitas tecnologias já disponíveis e as em fase de pesquisa e desenvolvimento na área de células solares, a tecnologia das células fotovoltaicas de filmes destaca-se por utilizar uma quantidade menor de material, reduzindo o consumo de energia durante a produção das células. Diante disto, torna-se imprescindível a busca sobre estudos de novos materiais e técnicas de deposição, assim como as sínteses de nanomateriais semicondutores, visando o avanço nessa área do conhecimento.

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

3.1 – Metodologia

A metodologia de obtenção e caracterização de filmes de disseleneto de cobre índio e o protótipo de uma homojunção p/n por spray-pirólise é apresentada no fluxograma da Figura 45. A deposição do filme CIS foi realizada pela técnica de spray-pirólise automatizado em substratos de vidro, assim como o protótipo de uma homojunção p/n, mas este sendo depositado em substrato de vidro revestido por filme de FTO (Dióxido de Estanho dopado com Flúor). 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 para a preparação do protótipo da homojunção p/n.

Figura 45 - Metodologia empregada para produção e caracterização dos filmes de CIS.



3.1.1 Preparação e limpeza dos substratos

Como substratos foram utilizados substratos laminares de vidro sem revestimento e revestido por filme de FTO (Dióxido de Estanho dopado com Flúor) cortados em formato retangular. As lâminas foram cortadas utilizando-se um diamante de corte, para definir a dimensão adequada dos substratos. As lâminas de vidro revestidas por FTO adquiridas da Sigma Aldrich do Brasil, foram lavadas com água corrente e levadas ao aparelho de limpeza por ultra-som por um período de 15 min. As lâminas de vidro pura 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 foram submetidas a fervura em água deionizada durante 15 min.;
- Após o término do tempo de fervura, as lâminas foram 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

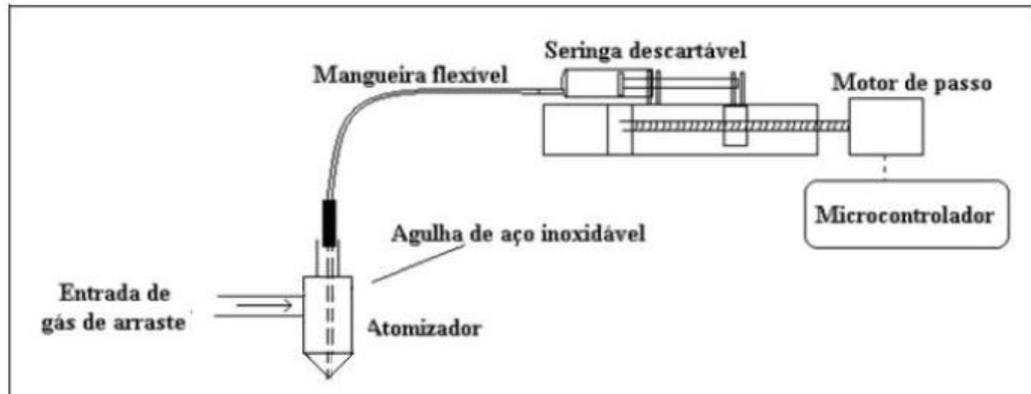
Na preparação da solução precursora para a produção de filmes disseleneto de cobre índio, foram misturados com água deionizada, sais de: cloreto de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), com 99% de pureza, tricloreto de índio ($\text{InCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), com 98% de pureza e dióxido de selênio (SeO_2) com 99% de pureza. Para a deposição foram utilizados 60 mL de solução. Todos os produtos foram adquiridos da Sigma Aldrich do Brasil.

3.1.3 Deposição de filmes por spray-pirólise automatizado

A deposição dos filmes foi realizada pela técnica de spray-pirólise automatizado, disponível na Oficina de Filmes Finos/LAMAV/CCT/UENF para a produção dos filmes de disseleneto de cobre índio (CIS), bem como o protótipo da homojunção. Foi utilizado o sistema de deposição por spray-pirólise automatizado

(SPA) desenvolvido por Rocha (2017). A Figura 46 ilustra de forma esquemática os componentes do sistema de deposição por spray-pirólise utilizado.

Figura 46 - Esquema do controle de fluxo acionado por seringa



Fonte: ROCHA, 2017.

A solução precursora é colocada em seringas descartáveis (Figura 46). O controle do fluxo de solução é feito através de um microcontrolador onde é informado na interface gráfica do PC, o qual controla a velocidade do motor de passo para obter o fluxo desejado. Uma agulha tipo cateter intravenoso atravessa todo o atomizador, onde ocorre a entrada do gás de arraste proveniente de uma linha de ar comprimido obtido através de um compressor que possui um filtro de ar e é isento de lubrificação direcionando o fluxo. 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 aquecido sobre uma base aquecedora.

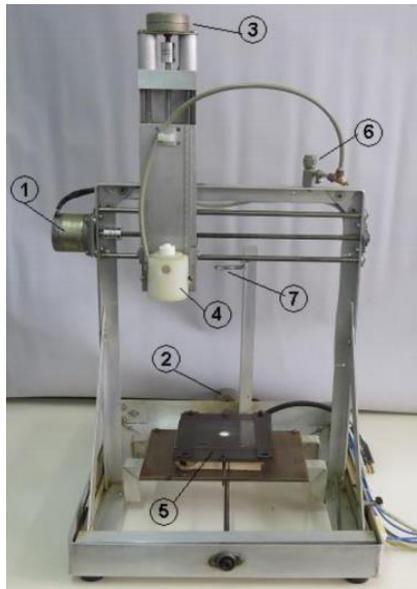
Um aquecedor especialmente projetado é usado para aquecer e controlar a temperatura do substrato. Ele é formado de uma base de aço inoxidável de 1,2 mm de espessura que é aquecida por uma resistência de 20Ω , alimentada em 220 V, o que resulta numa potência máxima de 2420 W.

O SPA utiliza três motores de passo acionados pelo microcontrolador para promover movimento nas coordenadas XYZ. Os movimentos em X e Y são normalmente utilizados em tempo de deposição, perfazendo uma varredura ao longo da área depositada. Tanto o deslocamento no eixo X quanto no eixo Y são

parâmetros configuráveis através da interface. O deslocamento no eixo Z permite ajustar a distância entre o atomizador e o substrato.

A Figura 47 mostra fotografia da parte eletromecânica do sistema, incluindo atomizador (4); aquecedor (5); controlador de pressão do gás de arraste (6); suporte para laser apontador e sensor do pirômetro óptico (7). O sistema de movimentação do atomizador é constituído basicamente por três motores de passo bipolares (1, 2 e 3), com resolução de 200 passos por volta.

Figura 47 - Fotografia da parte eletromecânica do sistema spray-pirólise automático (SPA): (1),(2) e (3): motores de passo para deslocamento do atomizador nos eixos X,Y e Z, respectivamente; (4): Atomizador; (5): Chapa aquecedora; (6) válvula controladora de pressão para o gás de arraste; (7) suporte para instalação de pirômetro óptico e laser apontador.



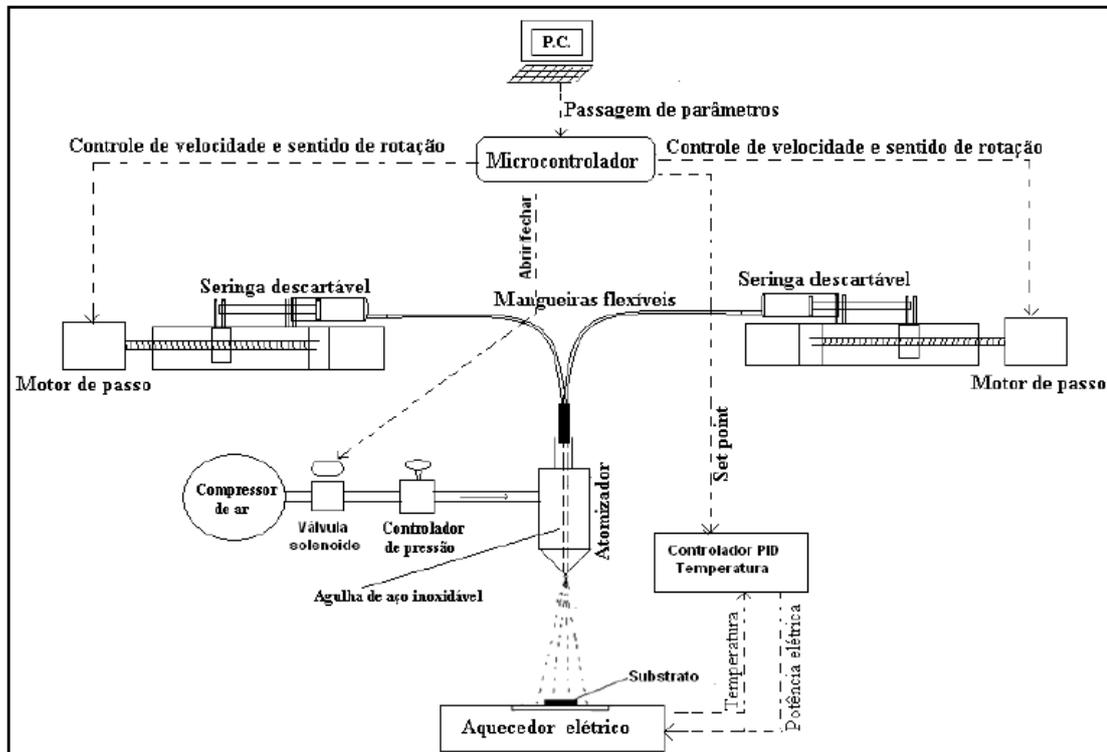
Fonte: ROCHA, 2017.

As deposições podem ser realizada por duas formas. Uma denominada por deposição básica que deve ser escolhida quando for utilizar apenas um precursor. Este modo de deposição é o modo mais simples. Neste modo apenas uma seringa é utilizada conforme esquema mostrado na Figura 46. Este método de deposição foi utilizado para realizar as deposições dos filmes de CIS sobre substrato de vidro, variando os parâmetros de deposição.

A outra opção de deposição é denominada por deposição gradual é utilizada para produção de filmes com maior nível de complexidade tais como multicamadas, transição gradual de concentração, transição gradual de composição e outras aplicações em que envolvam mais de uma solução precursora em uma mesma deposição. O modo de deposição gradual foi escolhido como forma de deposição

do protótipo da homojunção CIS, já que, foram utilizadas duas soluções precursoras sendo uma para o filme do tipo P e outra para o filme do tipo N. A configuração utilizada para este método está mostrada na Figura 48.

Figura 48 - Esquema exemplificando a instalação de dois acionadores de seringa no sistema de deposição de filmes por spray-pirólise.



Fonte: Rocha, 2017.

Neste modo de deposição, utilizam-se dois acionadores de seringa. Cada acionador de seringa é controlado de forma independente através do programa. O aparato utilizado para permitir a conexão de dois fluxos em uma só agulha chama-se extensor. Todos os parâmetros utilizados nas deposições são informados em interface gráfica do PC a começar pelo modo de deposição desejado.

Os parâmetros de deposição do sistema são apresentados na Tabela 5. Esses são referentes a deposição dos filmes sobre substrato de vidro sem revestimento. Esses valores são baseados nos trabalhos reportados por Manhanini, (2015) e Deshmukh, et al. (2012).

Tabela 5 - Parâmetros para a deposição dos filmes CIS por Spray-Pirólise automatizado.

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)	10 e 15
Temperatura do substrato (°C)	350,400, 425 e 450
Deslocamento X,Y (mm)	30
Modo de deposição	Básico

A concentração de cobre e índio na solução precursora pode variar na proporção de $1-x$ e x respectivamente ($\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$), como o objetivo de obter filmes do tipo n e p, assim como, o protótipo da homojunção. Baseando-se nos resultados obtidos por Deshmukh, et. al. (2012), o valor de x para obtenção de filmes do tipo n foi $0,2 \leq x \leq 0,4$ e para obtenção de filmes tipo p $0,4 < x \leq 1$. Para o propósito de variação da estequiometria foi utilizado os seguintes parâmetros de deposição: Temperatura de substrato 400 °C, tempo de deposição de 15 min, fluxo da solução precursora de 2 mL/min, esses valores foram utilizados pois apresentam maior condutividade elétrica como é mostrado no item 4.3.2.

Para a deposição do protótipo da homojunção foi realizado uma cobertura em parte do substrato para que neste local do filme FTO não fosse depositado filme de CIS. Isso foi realizado através de uma máscara, a Figura 49 mostra um esquema da pós-deposição. Na Tabela 6 é apresentado os parâmetros utilizados para deposição do protótipo da homojunção.

Figura 49 - Esquema do protótipo da homojunção de CIS após a deposição por spray-pirólise.

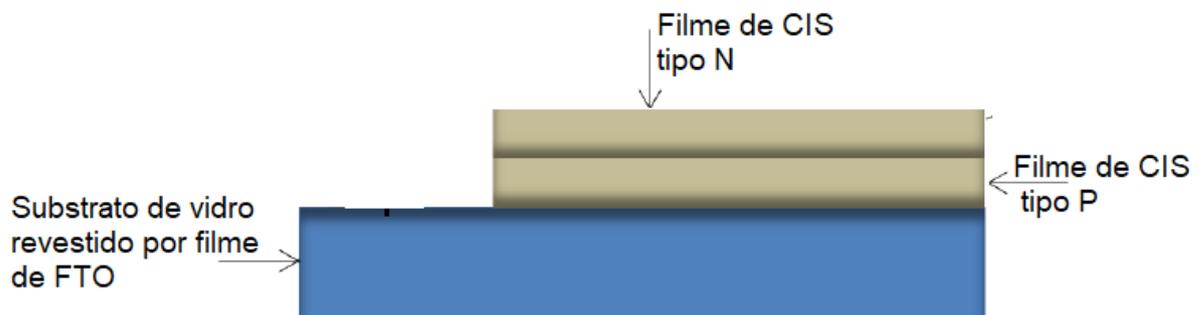


Tabela 6 - Parâmetros para a deposição do protótipo da homojunção CIS por Spray-Pirólise automatizado.

Parâmetros	Valores
Distância bico atomizador e substrato (cm)	30
Fluxo da solução (mL/min)	2
Concentração da solução (M)	0,02
Pressão do gás de arraste (Kgf/cm ²)	1,5
Tempo de deposição (min)	15
Temperatura do substrato (°C)	400
Deslocamento X,Y (mm)	30
Modo de deposição	Gradual

3.2 Caracterização dos filmes

3.2.1 Caracterização estrutural e morfológica

A caracterização estrutural foi realizada por meio da técnica de difração de raios X. 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 Bruker modelo D2 Phaser do Laboratório de Caracterização de Materiais/PROPEMM/IFES, utilizando os seguintes parâmetros de medida: comprimento de onda (1,54 Å), passo em θ (0,05), velocidade de varredura (1^o.min⁻¹), tempo de contagem (3,0 s), 2 θ inicial(20°) e 2 θ final (80°).

O tamanho dos cristalitos D_{hkl} dos filmes foram calculados a partir da fórmula de Scherrer (Panchal, et. al. 2009):

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

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 é imprescindível para uma análise da superfície e microestrutura da amostra. Sendo também empregado na determinação da espessura do filme.

A caracterização morfológica baseia-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.

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. Para medida da rugosidade dos filmes foram realizadas leitura de rugosidade em 10 pontos diferentes e posteriormente calculada média aritmética desses valores.

3.2.2 Caracterização elétrica

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

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)

É importante ressaltar que σ_0 pode ser dependente da temperatura e, portanto a Equação 3.2 pode ser escrita como:

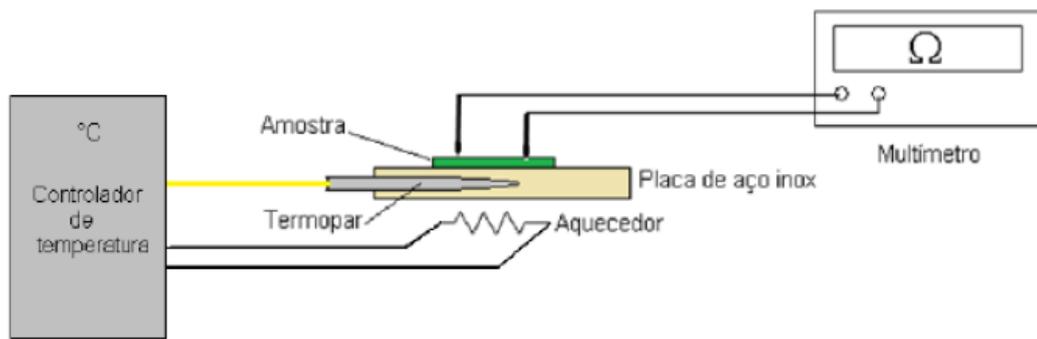
$$\sigma = CT^\eta \exp(-E_a / KT) \quad (\text{Eq. 3.3})$$

onde C é uma constante e o valor de η depende do tipo de mecanismo de condução. Sendo $\eta = 0$ para um semiconductor puro não polar (isto é, um semiconductor), $\eta = +1$ para um sólido altamente iônico onde o mecanismo de grandes polarons opera, e $\eta = -1$ para um sólido iônico polar onde o mecanismo de pequenos polarons (condução por saltos) opera. Para os filmes de CIS $\eta = 0$ (Li, et. al 2005).

Para realizar as medições foi utilizado equipamento construído por Rocha, (2017) em sua tese e disponibilizado na Oficina de Filmes Finos do LAMAV/CCT/UENF.

Para realização da medida a amostra é colocada sobre a chapa aquecedora no interior de uma câmara térmica, cuja temperatura deverá ser monitorada por um termopar tipo K ligado ao multímetro na escala de temperatura. Uma sonda de duas pontas conecta a superfície da amostra aderidos ao filme por meio de uma cola de prata e a um multímetro digital marca Aligent modelo 3458A operando na função de resistência que possui alta impedância de entrada (maior que $10G\Omega$). A temperatura da chapa aquecedora que é controlada através do termopar que por sua vez envia para um controlador Contemp 504 que gerencia eletricamente uma resistência de aquecimento que fica sob a referida chapa. A Figura 50 mostra as conexões utilizadas no sistema de caracterização elétrica.

Figura 50 - Esquema simplificado do sistema de caracterização elétrica



Fonte: Rocha, 2017.

A medida de resistência elétrica dos filmes de CIS foi realizada partindo-se da temperatura inicial de 400°C até aproximadamente a temperatura de 175°C. A temperatura foi elevada até 400 °C, e aguardou-se 10 minutos para estabilizar, e então realizou-se a leitura da resistência. A leitura das medidas foi realizada num intervalo de 25°C no valor de temperatura e 5 minutos de estabilização para realizar a próxima leitura, foram feitos 3 ciclos de medições e obtidas curvas médias representativas para cada amostra.

Os valores obtidos foram transferidos para uma planilha onde com auxílio do software de tratamento de dados específico onde 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 pela equação 3.2.

A resistividade elétrica na temperatura ambiente 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:

$$R = \frac{\rho L}{db} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

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:

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

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

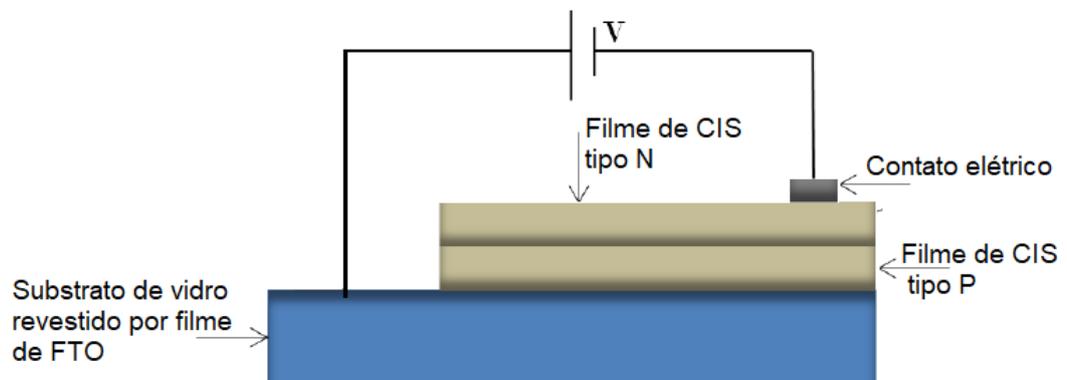
$$\rho = dR_{sh}(\Omega m) \quad (\text{Eq. 3.6})$$

3.2.2.1 Extração de curva (I x V)

A influência das características elétricas no rendimento da junção é fator preponderante.

A junção p/n do semiconductor pode ser representada como um diodo. A curva característica (I x V), medida no escuro, tem as mesmas características elétricas de um diodo e uma pequena corrente flui quando a junção está polarizada reversamente. O objetivo desta caracterização é saber se as homojunções formadas têm propriedades retificadoras podendo indicar a formação adequada de uma junção tipo *n-p*. Para a realização e obtenção das medições elétricas para o protótipo da homojunção de n-CIS/p-CIS, depositados em substrato de vidro revestido por filme de FTO, com temperatura de deposição de 400°C, tempo de deposição de 15 min e fluxo de 2 mL/min, utilizando a estequiometria $\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$ para obter o semiconductor tipo p e variando a estequiometria utilizada para o semiconductor tipo n. Foi empregada uma configuração tipo sanduiche como mostrada na Figura 51, tanto em polarização direta como em reversa.

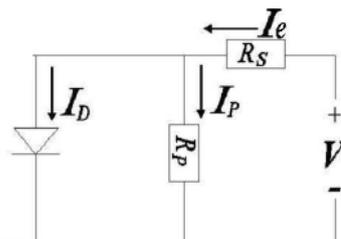
Figura 51 - Estrutura da homojunção de n-CIS/p-CIS.



O material utilizado para o filme de contato elétrico foi o paládio, esses foram depositados pela técnica de sputtering disponibilizado na LCBT/CBB/UENF.

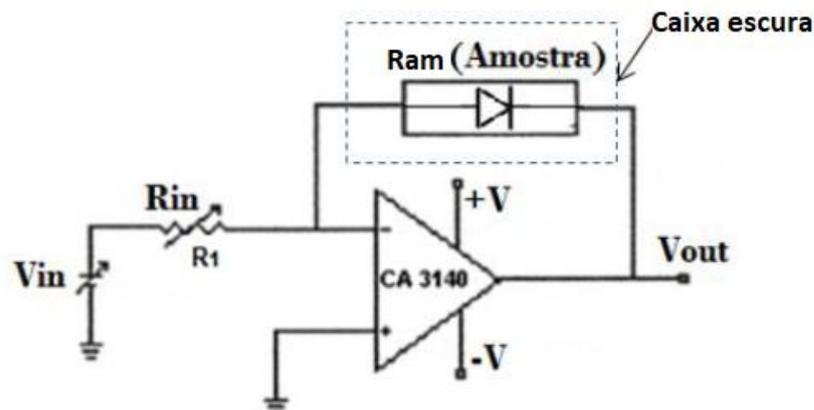
Para o estudo do comportamento de uma curva ($I \times V$) sem iluminação, o circuito elétrico equivalente sofre algumas mudanças em relação ao circuito de uma célula exposta à luz. Uma vez que a corrente elétrica que gera a tensão no módulo é injetada no mesmo, seu sentido passa a ser contrário ao que teria quando há corrente fotogerada. Desta forma chega-se ao circuito equivalente mostrado na Figura 52.

Figura 52 - Circuito equivalente de uma célula fotovoltaica sem iluminação e com corrente injetada.



Para a caracterização ($I \times V$) das homojunções no escuro foi utilizado um sistema como o mostrado na Figura 53. O qual é um circuito composto por um amplificador operacional em configuração inversora com a amostra inserida na malha de realimentação. A amostra foi posicionada em uma câmara totalmente escura com o objetivo de evitar a influência da luz nas medidas realizadas.

Figura 53 - Circuito de amplificador operacional em configuração inversora utilizado para a medição da resistividade dos filmes de n -CIS/ p -CIS.



Fonte: Malvino A.P., 2003.

O circuito está disposto em uma caixa de medida contendo baterias para a alimentação de um potenciômetro e conectores. Esta montagem está disponível no LAMAV/UENF.

Sendo:

$$V_{out} = V_{amostra} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

$$\frac{V_{out}}{V_{in}} = -\frac{R_{am} \times I_{in}}{R_{in} \times I_{in}} = -\frac{R_{am}}{R_{in}} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

$$V_{in} = R_{in} \times I_{in} \quad (\text{Eq. 3.9})$$

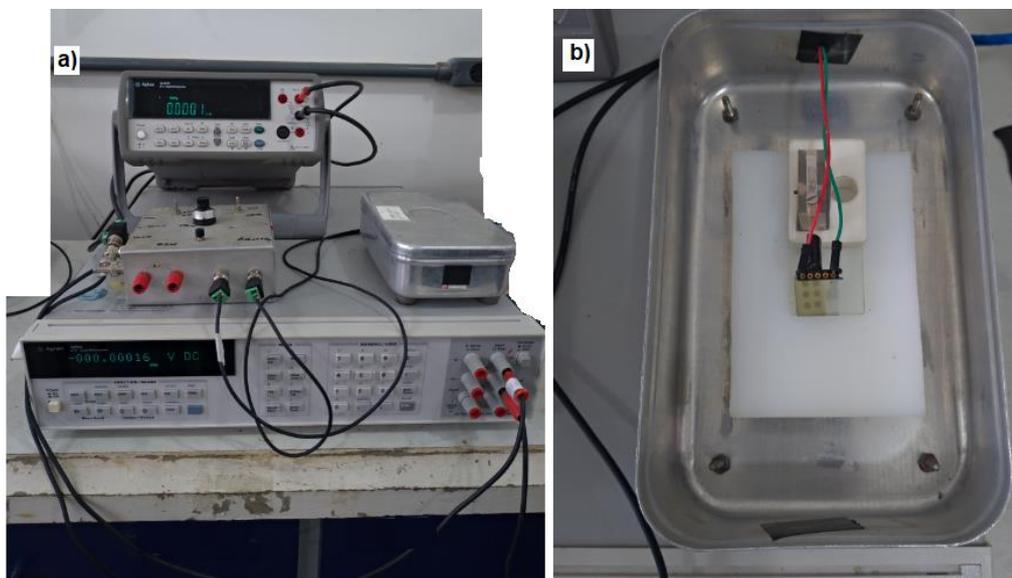
$$I_{in} = \frac{V_{in}}{R_{in}} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

Logo a corrente que passa na amostra será igual a corrente na entrada:

$$I_{amostra} = I_{in} \quad (\text{Eq. 3.11})$$

Na Figura 54 pode ser observado a fotografia do sistema final para a obtenção das curvas (IxV).

Figura 54 - (a) Sistema para obtenção das curvas (IxV) montado na oficina de filmes do LAMAV (b) câmara escura ainda aberta.



Para a extração dos parâmetros a partir das curvas (I x V) dos protótipos homojunção de CIS, foi utilizado o método descrito por Garcia, et. al. 1996 e Conde, et. al. 2018. Segundo os autores a resistência em série é frequentemente significativa em dispositivos semicondutores, como diodos Schottky, diodos p-n, transistores bipolares, MOSFETs, etc. Ela representa uma complicação para a extração de parâmetros de modelos de dispositivos a partir de características experimentais de (I x V). Assim desenvolveram este método como alternativa para extração dos parâmetros de forma independente da resistência em série.

Junções p-n reais são frequentemente modeladas por uma única função exponencial do tipo descrito pela equação de Shockley

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{V_d}{nV_t}\right) - 1 \right] \quad (\text{Eq. 3.12})$$

onde I_s é a corrente reversa, V_d é a tensão intrínseca através da junção, n é o chamado fator de idealidade do diodo e V_t é a tensão térmica KT/q . Sendo K constante de Boltzman, T temperatura em Kelvin e q carga do elétron. Quando há uma resistência em série significativa, o diodo real é frequentemente modelado por uma equação de Shockley modificada que inclui uma resistência constante em série.

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{V - IR_s}{nV_t}\right) - 1 \right] \quad (\text{Eq. 3.13})$$

A extração dos parâmetros do modelo I_s e n é habitualmente realizada por ajuste numérico direto, por algum outro método envolvendo o pré-tratamento dos dados, ou pela análise gráfica de $(\ln(I) \times V)$. No entanto, a presença de R_s pode reduzir significativamente a porção linear dessas parcelas de tal forma que a determinação de I_s e n torna-se não confiável. Com isso Garcia, et. al. (1996) e Conde, et. al. (2018) elaboraram uma função auxiliar $G(I_0, V_0)$ referente a corrente e tensão de medida.

$$G(I_0, V_0) = \frac{I_0 V_0 - \int_0^{V_0} I dV}{I_0} \quad (\text{Eq. 3.14})$$

A partir da função auxiliar $G(I_0, V_0)$, obtida pelo cálculo numérico a partir dos dados experimentais, é traçado o gráfico $(\ln(I_0) \times G)$, deve produzir uma linha reta,

cuja inclinação e intercepção permitem o cálculo direto de n e I_s respectivamente. As variações de I_s e n ao longo das curvas características ($I \times V$) podem agora ser visualizadas, mesmo quando R_s não é insignificante. Isto não é possível a partir de curvas $\ln(I) \times V$ quando R_s é grande. Portanto, em contraste com os métodos mais convencionais, os valores de n e I_s extraídos pelo presente método não são obscurecidos ou de outra forma afetados pelo valor da resistência em série R_s .

Segundo Conde, et. al. 2018, para o cálculo da resistência em série a partir dos dados extraídos da curva ($I \times V$) é utilizada a equação abaixo.

$$R_s = \frac{V_0}{I_0} - \frac{nV_t}{I_0} \ln\left(\frac{I_0}{I_s}\right) \quad (\text{Eq. 3.15})$$

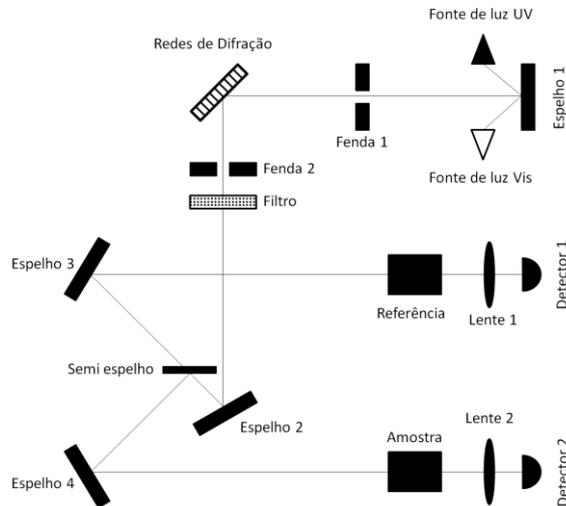
3.2.3 Caracterização ótica

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 55 representa um esquema de um espectrofotômetro (Faria Filho, 2012).

Figura 55: Representação de um espectrofotômetro de feixe duplo.

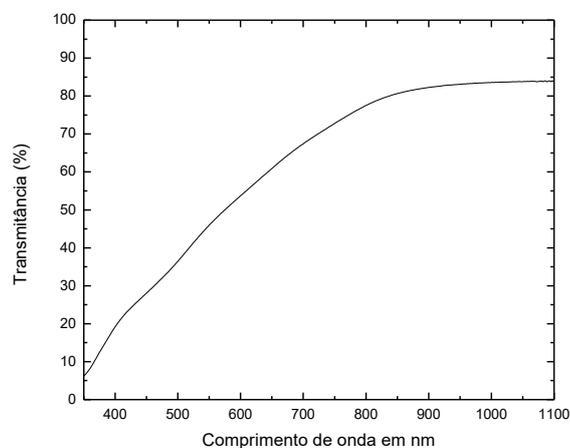


Fonte: Faria Filho, 2012.

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

1. Primeiramente obteve-se o espectro de transmitância dos filmes, conforme exemplificado na Figura 56.

Figura 56 - Exemplo de espectro de transmitância de um filme de CIS depositado por Spray-pirólise



Sendo a transmitância (T) dada por:

$$\frac{I}{I_0} = T = \exp(-\alpha x) \quad (\text{Eq. 3.16})$$

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:

$$T = \exp(-\alpha x) \quad (\text{Eq. 3.17})$$

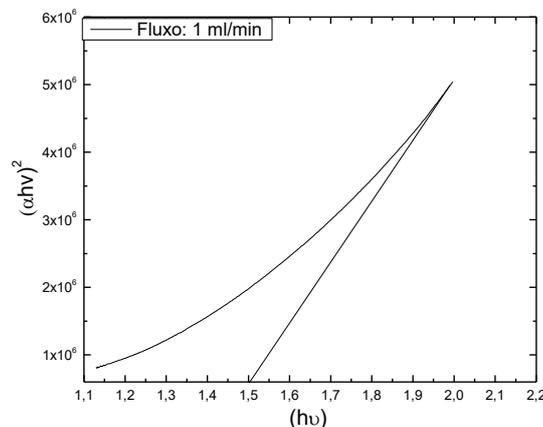
$$\ln(T) = \ln(\exp(-\alpha x)) \quad (\text{Eq. 3.18})$$

$$-\alpha = \frac{1}{x} \ln(T) \quad (\text{Eq. 3.19})$$

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{Eq. 3.20})$$

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 57.

Figura 57 - Exemplo de gráfico de (αhv)² versus (hv) para cálculo do “gap” ótico de um filme de CIS depositado por Spray-pirólise.



Segundo Rezende (2009), o inverso do coeficiente de absorção de filmes fotocondutores deve ser da ordem de 10^4 cm, o que possibilita que toda luz seja absorvida na espessura de poucos μm .

3.2.4 Número 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:

$$F = \frac{1}{-R_{sh} \cdot \ln T} \quad (\text{Eq. 3.21})$$

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:

$$F = \frac{\alpha}{\rho} \quad (\text{Eq. 3.22})$$

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 e estequiometria para a deposição dos filmes de disseleneto de cobre e índio(CIS). Assim como os resultados referentes ao protótipo da homojunção de p-CIS/n-CIS.

4.1 Caracterização estrutural por difração de raios X.

O difratograma de raios X para os filmes de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositados na temperatura de 400°C , fluxo 1mL/min e tempo de deposição 10 minutos, é apresentado na Figura 58.

Figura 58 - Difratograma de raios X do filme de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositado a 400°C , com fluxo de 1 mL/min e tempo de deposição 10 min.

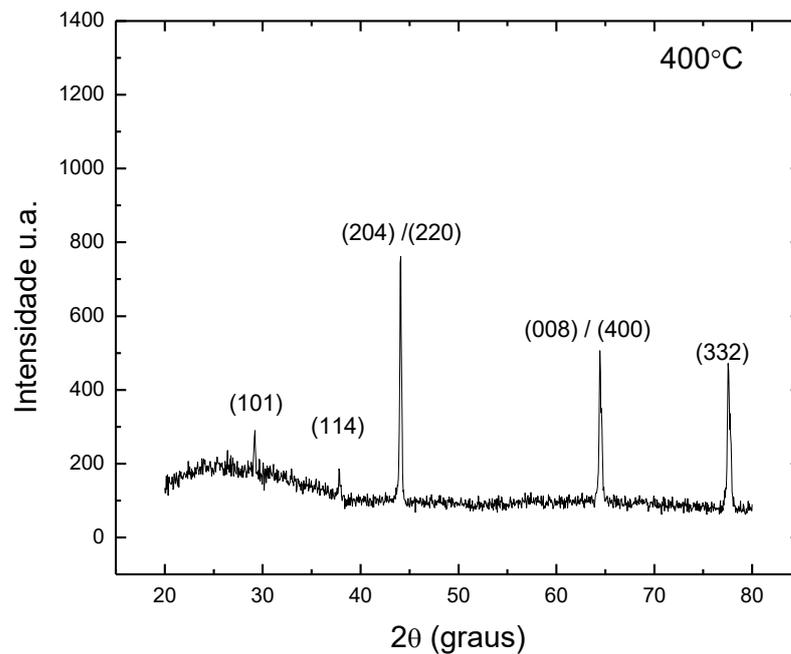
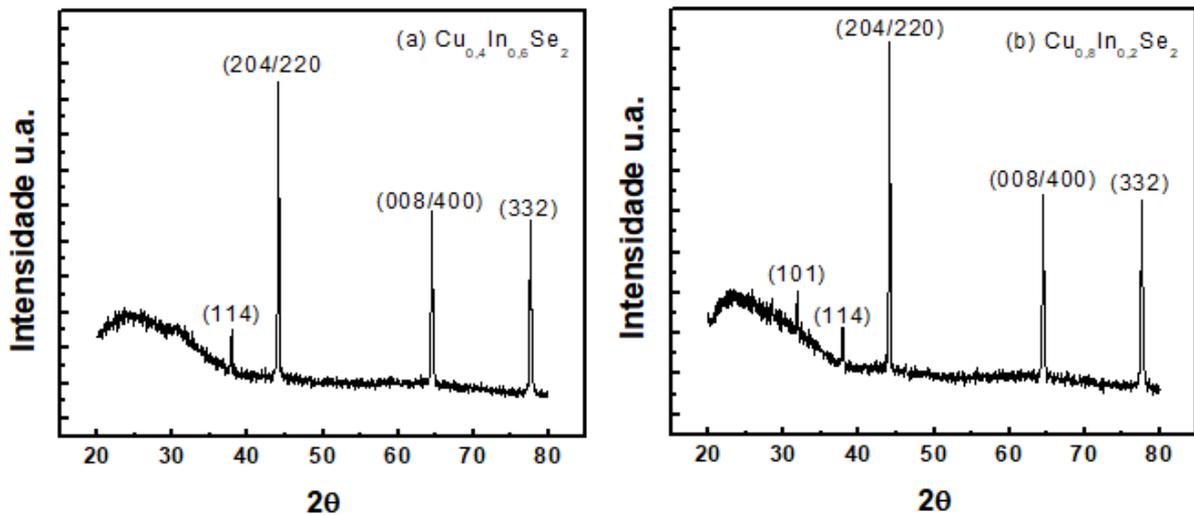


Figura 59 - Difratogramas de raios X de filmes de CIS depositados a 400°C, com fluxo de 2mL/min e tempo de deposição 15 min, variando a estequiometria sendo: (a) $\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$ e (b) $\text{Cu}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Se}_2$.



A Figura 59 mostra os difratogramas de raios X para os filmes de CIS depositados na temperatura de 400°C, fluxo 2mL/min e tempo de deposição 15 minutos, variando a estequiometria utilizada na solução precursora.

Os difratogramas de DRX, obtidos utilizando-se uma faixa de varredura de $2\theta = 20^\circ$ a 80° e com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, 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. No entanto, segundo Zhaoxia, H. (2013) esses picos são comuns as estruturas do CIS, a esfalerita não cristalina e a calcopirita cristalina. Para confirmação da estrutura ordenada calcopirita, este autor afirma ser necessária a identificação dos picos em $2\theta = 29,5^\circ$ e $37,8^\circ$ que são de menor intensidade, mas são únicos para a estrutura cristalográfica tetragonal do CIS. Esses são referentes as fases CuSe e CuSe₂. O pico referente ao ângulo $2\theta = 29,5^\circ$ são observados nas Figura 58 e 59 (b), já o pico correspondente ao ângulo $2\theta = 37,8^\circ$ encontra-se em todos os difratogramas.

Pode-se observar, por meio das Figura 58 e 59, que o pico de maior intensidade indexado com orientação preferencial foi o (204)/(220) referente a fase CuInSe₂. Outros pesquisadores como Kegao e colaboradores (Kegao, et. al. 2019),

(Hamrounia e colaboradores (Hamrounia, et. al. 2014), Rabeih e colaboradores (Rabeih, et. al. 2014) e Islam, e colaboradores (Islam, et. al. 2017) entre outros relataram que o pico mais intenso nos filmes foi o (112). Já para Deshmukh e seus colaboradores (Deshmukh, et.al. 2012) o pico de maior intensidade foi de orientação (111) referente a fase de CuSe.

Foram realizados cálculos do tamanho de cristalito para os picos de maior intensidade dos filmes de CIS (204/220), utilizando a fórmula de Scherrer, apresentada no item 3.2.1. O valor encontrado para o tamanho de cristalito foi de 43,5 nm para filmes depositados com temperatura de substrato de 400°C, fluxo de 1mL/min, tempo de deposição 10 minutos e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$.

O tamanho dos cristalitos dos filmes depositados na temperatura de substrato de 400°C com fluxo de 2mL/min, tempo de deposição 15 minutos e variando a estequiometria foram 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 $\text{Cu}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Se}_2$. Observa-se que o tamanho de cristalito dos filmes praticamente não se alterou para variação de parâmetros de deposição adotada.

Na pesquisa realizada por Rabeih et. al. (2014) o tamanho de cristalito variou na faixa de 13 a 37 nm em relação a espessura do filme. Shah et. al. (2009) para menor temperatura de substrato de 150°C obteve-se tamanho de cristalito de 32 nm e para a maior temperatura de deposição 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, tendo sido observado uma variação significativa somente após o tratamento térmico.

Manhanini, et al. 2017 analisou filmes depositados por spray-pirólise não automatizado onde variou a estequiometria utilizada. Observou-se que os filmes com maior concentração de índio apresentaram maior tamanho de cristalito estando os resultados na faixa de 40,5 a 42,4 nm. 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 $\text{Cu}_1\text{In}_0\text{Se}_2$. 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 deposição, fluxo da solução precursora, tempo de deposição e estequiometria.

4.2.1 Efeito da temperatura de substrato na morfologia e espessura 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 foram empregados aumentos de 430X para imagens de topo.

A Figura 60 mostra as micrografias de topo dos filmes de CIS depositados em substrato de vidro pela técnica de spray-pirólise, onde variou-se a temperatura de deposição entre 350 a 450°C, mantendo fixo o fluxo da solução de 1mL/min e tempo de deposição de 10 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 Kegao, et al. (2019), sendo os filmes preparados pela técnica spin-coating e Meglali, et al. (2013), onde os filmes de CIS foram depositados pela técnica de eletrodeposição.

As análises da morfologia dos filmes por microscopia confocal 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 menor valor de rugosidade para as amostras depositadas nas temperaturas de substrato no valor de 400 e 450°C, como pode ser observado na Tabela 7.

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 10 min, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e temperatura de deposição variando entre 350° a 450°C, também são relacionadas na Tabela 7.

Figura 60 - Micrografias de topo de 430 X, obtidas por microscopia confocal da morfologia dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de deposição 10 min com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$, com diferentes temperaturas de substratos sendo: (a) 350, (b) 400, (c) 425 e (d) 450 °C

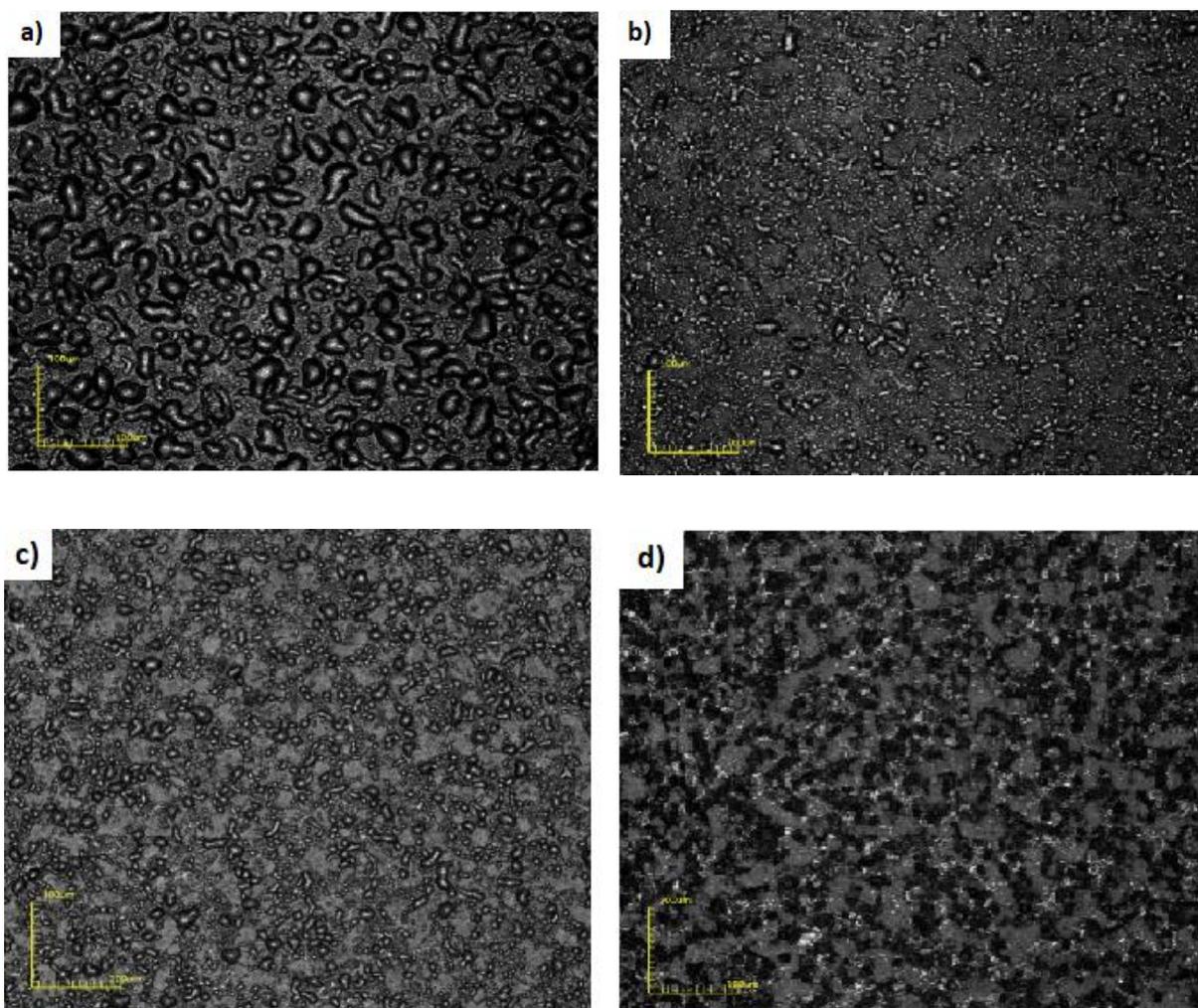


Tabela 7 - Rugosidade média, taxa de deposição e espessura de filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ em função da temperatura de substrato.

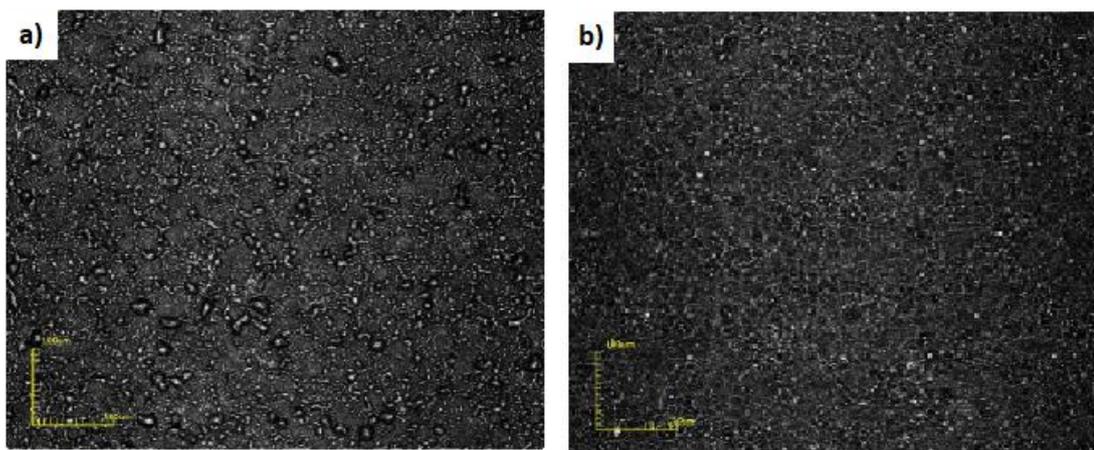
Temperatura de substrato (°C)	Espessura dos filmes (μm)	Taxa de deposição ($\mu\text{m}/\text{min}$)	Rugosidade media (μm)
350	2,0	0,20	0,260
400	1,8	0,18	0,168
425	1,6	0,16	0,251
450	1,4	0,14	0,145

4.2.2 Influência do fluxo da solução precursora e tempo de deposição na morfologia e espessura dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.

Na Figura 61 podem-se observar micrografias de topo dos filmes de CIS depositados com fluxo de deposição de 1 e 2 mL/min, tempo de deposição de 15 min temperatura de deposição de 400°C, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$. A micrografia correspondente ao filme de fluxo de deposição 1 mL/min e tempo 10 min, foi apresentada anteriormente no item 4.2.1 Figura 60 (b).

As micrografias mostram que a morfologia das amostras demonstra-se de uma forma geral uniformes e os filmes não apresentam trincas e são aderentes ao substrato independentes do fluxo de deposição utilizado. Os filmes não apresentam grande variação na rugosidade ao alterar o fluxo de deposição como pode ser observado na Tabela 8, apresentando características morfológicas semelhantes para fluxo de 1 e 2 mL/min.

Figura 61 - Micrografias de topo com aumento de 430 X, obtidas por microscopia confocal da morfologia dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução 1 mL/min, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, tempo de 15 min, temperatura de substrato 400 °C e fluxo: (a) 1mL/min, (b) 2 mL/min.



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 $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, são relacionadas na Tabela 8 . O valor da espessura aumenta com a elevação do fluxo da solução precursora.

Tabela 8 - Rugosidade média, taxa de deposição e espessura de filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ em função do fluxo e tempo de deposição

Fluxo (mL/min)	Tempo de deposição (min)	Espessura dos filmes (μm)	Taxa de deposição ($\mu\text{m}/\text{min}$)	Rugosidade média (μm)
1	10	1,8	0,18	0,168
1	15	2,1	0,14	0,200
2	15	3,8	0,25	0,203

4.2.3 Efeito da estequiometria de deposição na morfologia e espessura dos filmes de CIS.

Para a variação da estequiometria dos filmes de CIS foram adotados os seguintes parâmetros de deposição: fluxo de deposição de 2 mL/min, temperatura de deposição de 400°C e tempo de 15 min. Esses parâmetros de deposição foram selecionados para a variação da estequiometria dos filmes de CIS pois apresentaram melhores características morfológicas e elétricas. Mantendo esses parâmetros fixos variou-se a relação cobre e índio na solução precursora. As micrografias desses filmes são mostradas Figura 62.

A morfologia dos filmes analisadas por microscopia confocal mostraram 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. Por meio da Tabela 9 pode se perceber que quanto maior foi a concentração de cobre e menor de índio os filme apresentam-se mais rugosos.

Na Tabela 9 são apresentadas as espessuras das amostras determinadas por meio das micrografias da secção transversal dos filmes onde se variou a concentração de cobre e índio. De acordo com que a concentração de cobre foi aumentando na solução precursora e de índio diminuindo observa-se uma tendência de elevação de espessura.

Figura 62 - Micrografias de topo obtidas com aumento de 430X por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de CIS depositados a 400°C, com fluxo da solução de 2mL/min, tempo de deposição 15 min e estequiometria variando em: (a) $\text{Cu}_0\text{In}_1\text{Se}_2$, (b) $\text{Cu}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{Se}_2$, (c) $\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$, (d) $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Se}_2$, (e) $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ (f) $\text{Cu}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{Se}_2$ e (g) $\text{Cu}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Se}_2$.

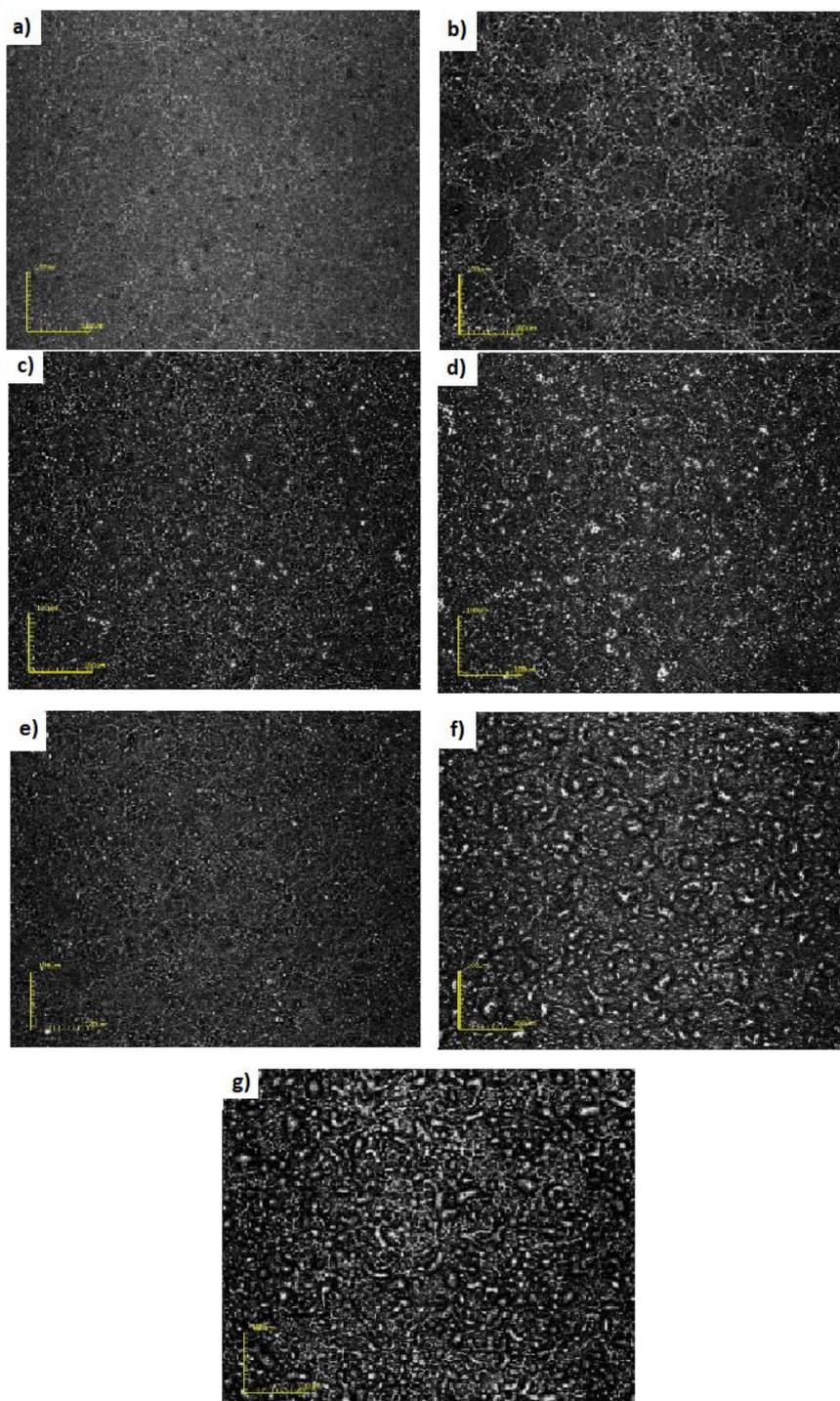


Tabela 9 - Rugosidade média, taxa de deposição e espessura de filmes de CIS, depositados na temperatura de 400°C, tempo de 15 min e fluxo de 2 mL/min.

Estequiometria	Espessura dos filmes (µm)	Taxa de deposição (µm/min)	Rugosidade média (µm)
$\text{Cu}_0\text{In}_1\text{Se}_2$	1,8	0,12	0,128
$\text{Cu}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{Se}_2$	2,2	0,15	0,139
$\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$	2,8	0,19	0,154
$\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Se}_2$	4,0	0,26	0,170
$\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$	3,8	0,25	0,203
$\text{Cu}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{Se}_2$	4,2	0,28	0,226
$\text{Cu}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Se}_2$	4,3	0,29	0,225

De forma geral pode-se observar nos itens 4.2.1–3 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 350°C apresenta maior rugosidade.

O trabalho realizado por Mahmoud, et. al. (2013), onde foram estudados filmes de disseleneto de cobre e índio depositados por spray-pirólise, mostra micrografias obtidas por microscopia de força atômica (Figura 20), esses filmes 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.

Através de micrografias da seção transversal obtidas por microscopia confocal foi investigada a influência da temperatura de substrato, fluxo da deposição, e estequiometria na espessura do filme de CIS, como pode ser observado nas Tabelas de 7 a 9. 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. A taxa de deposição média dos filmes de CIS está compreendida na faixa de 0,12 a 0,29 $\mu\text{m}/\text{min}$, com espessuras de 1,8 a 4,3 μm .

No trabalho realizado por Meglali et al. (2013), depositaram filmes de disseleneto de cobre índio utilizando a técnica de eletrodeposição com tempo de deposição de 30min. Os autores relatam uma taxa de deposição média de 0,0316 $\mu\text{m}/\text{min}$, com espessura de 0,88 a 0,99 μm . Shah, et. al. 2009, onde filmes foram depositados pela técnica de evaporação relataram uma taxa média de 0,054 $\mu\text{m}/\text{min}$, com espessuras de 0,12 a 0,30 μm .

As propriedades morfológicas dos filmes de CIS depositados por sistema de spray-pirólise não automatizado também foram analisadas por Manhanini, C. S. (2015), os parâmetros analisados foram temperatura de deposição, tempo, fluxo e estequiometria. De forma geral os filmes apresentaram-se sem trincas, aderentes ao substrato com um aspecto uniforme, independente do parâmetro de deposição utilizado. As espessuras dos filmes de CIS foram de 1,5 a 13,8 μm e taxa de deposição de 0,15 a 0,46 $\mu\text{m}/\text{min}$. O trabalho atual apresentou menor taxa de deposição assim como menor espessura.

A rugosidade dos filmes em relação a temperatura de deposição foi analisada por Manhanini, et. al. 2017, onde foram depositados por sistema de spray-pirólise não automatizado estes apresentaram uma rugosidade média de 0,008 a 0,198 μm .

4.3 Propriedades elétricas dos filmes de CIS.

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. O valor da energia de ativação do processo de condução elétrica dos filmes foi obtido através das curvas de variação da condutividade elétrica em função da temperatura.

4.3.1 Variação da condutividade elétrica em função da temperatura de substrato e resistividade elétrica na temperatura ambiente para filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$.

Na Figura 63 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, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, e temperatura de substrato variando entre 350 a 450°C.

Estes filmes, apresentam características similares na condutividade elétrica, já que, a condutividade teve pequenas alterações com o aumento da temperatura de substrato. É possível perceber que existe uma elevação contínua da condutividade (σ) com a temperatura, indicando um comportamento característico de um material semiconductor. As energias de ativação para o processo de condução dos filmes são apresentadas na Tabela 10. Por meio dos valores da energia de ativação dos filmes apresentados, pode-se observar a menor energia de ativação para o filme depositado a 400°C.

Figura 63 - Gráfico da variação condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes CIS depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de 10 min com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, em diferentes temperatura de substrato.

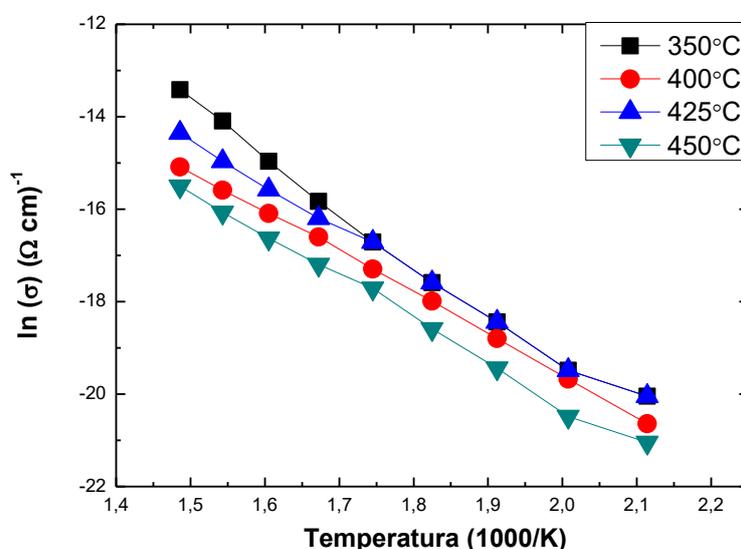


Tabela 10 - Energias de ativação para filmes de CIS depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de 10 min e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, em diferentes temperatura de substrato.

Temperatura de substrato (°C)	Energia de ativação (eV)	Coefficiente de regressão linear (R)
350	0,83	0,98423
400	0,74	0,99954
425	0,80	0,99567
450	0,78	0,98087

Na Tabela 11 estão apresentados os valores da resistência de folha (Rsh) dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução precursora de 1 mL/min, tempo de deposição de 10 min, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, e temperatura de substrato variando entre 350 a 450°C.

É possível visualizar a variação nos valores de resistência de folha em função da temperatura de substrato, sendo possível identificar um valor mais elevado de resistência de folha para o filme depositado com temperatura de substrato de 450°C e menor valor para o filme depositado a 400°C. Pode-se constatar uma variação nos valores da resistividade elétrica dos filmes que apresentou menor valor para o filme depositado a 400°C.

Tabela 11 - Resistência de folha e resistividade resistividade elétrica na temperatura ambiente dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de 10 min e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, em diferentes temperaturas de substrato.

Temperatura de substrato	Espessura dos filmes (μm)	Resistência de folha ($\text{G}\Omega/\square$)	Resistividade ($\text{K}\Omega\text{m}$)
350	2,0	4,04	8,08
400	1,8	2,28	4,10
425	1,6	4,28	6,85
450	1,4	4,70	6,58

4.3.2 Variação da condutividade elétrica e resistividade elétrica na temperatura ambiente em função do fluxo da solução precursora e tempo de deposição 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, sendo que, para fluxo de 1mL/min variou-se o tempo em 10 e 15 min. A temperatura e a estequiometria foram mantidas constantes em 400°C e $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, respectivamente. A Figura 64 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 64, os filmes depositados com fluxo de 2 mL/min e tempo de deposição de 15 min obtiveram maior condutividade elétrica e todos as amostras apresentaram característica de semicondutor, já que, sua condutividade aumenta com a elevação de temperatura de medida. As energias de ativação para os filmes de disseleneto de cobre e índio são apresentadas na Tabela 12. No filme depositado com fluxo de 2 mL/min e 15 min de deposição, observa-se uma redução no valor da energia de ativação que passou a ser de 0,68 eV.

Figura 64 - Gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de CIS depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de deposição 10 e 15 min e 2 mL/min com tempo de deposição de 15 min, mantendo constantes a temperatura de deposição 400°C e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$.

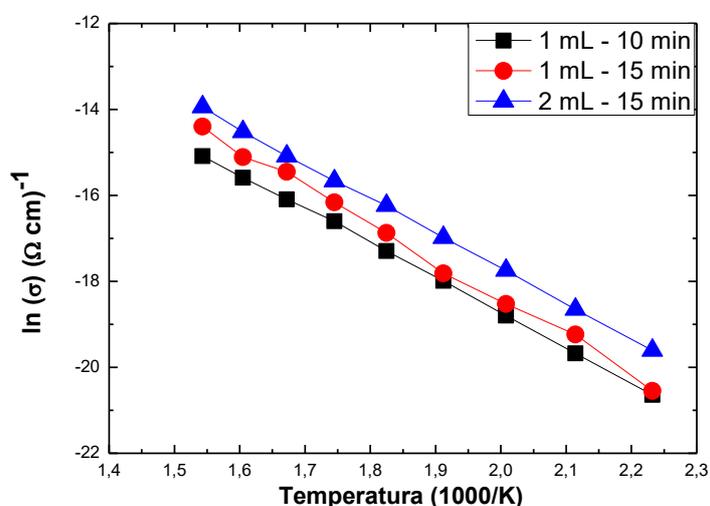


Tabela 12 - Energias de ativação para filmes de CIS, depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de deposição de 10 e 15 min e 2 mL/min com tempo de deposição de 15 min, mantendo constantes a temperatura de deposição 400°C e estequiometria de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$.

Fluxo de deposição (mL/min)	Tempo de deposição (min)	Energia de ativação (eV)	Coefficiente de regressão linear (R)
1	10	0,74	0,99954
1	15	0,75	0,99965
2	15	0,68	0,99978

Na Tabela 13 estão apresentados os valores da resistência de folha (Rsh) e resistividade elétrica na temperatura ambiente dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de deposição 10 e 15 min e 2 mL/min com tempo de deposição de 15 min, mantendo constantes a temperatura de deposição 400°C e estequiometria de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$. 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 e tempo de deposição, já que estes estão diretamente relacionados com a espessura dos filmes depositados pela técnica de spray-pirólise. Observa-se que o filme com maior fluxo e tempo, apresenta uma menor resistência de folha, mas apresenta maior resistividade em comparação com o filme depositado com menor fluxo e tempo.

Tabela 13: Resistência de folha e resistividade elétrica na temperatura ambiente dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de deposição 10 e 15 min e 2 mL/min com tempo de deposição de 15 min, mantendo constantes a temperatura de deposição 400°C e estequiometria de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$

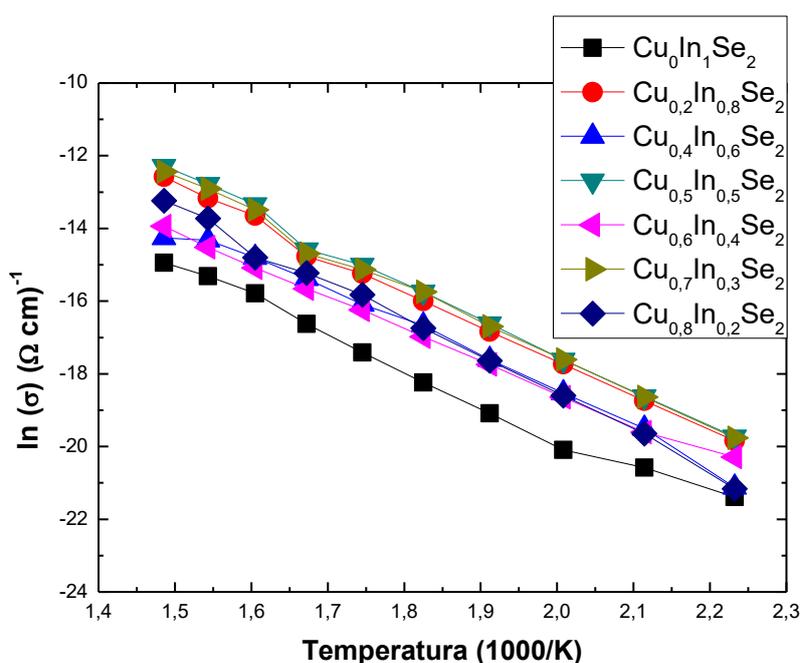
Fluxo (mL/min)	Tempo de deposição (min)	Espessura dos filmes (μm)	Resistência de folha ($\text{G}\Omega/\square$)	Resistividade ($\text{K}\Omega\text{m}$)
1	10	1,8	2,28	4,10
1	15	2,1	4,50	9,45
2	15	3,8	1,86	7,06

4.3.3 Variação da condutividade elétrica e resistividade elétrica na temperatura ambiente em função da estequiometria dos filmes de CIS.

Na Figura 65 são apresentadas as curvas de representação linear da variação da condutividade elétrica em função ao inverso da temperatura para filmes de CIS depositados com fluxo da solução precursora de 2 mL/min, tempo de deposição de 15 min e temperatura de 400°C, onde variou-se a concentração de cobre e índio presentes na solução precursora.

Os filmes, apresentam características similares na condutividade elétrica. É possível perceber que existe uma elevação contínua da condutividade (σ) com a temperatura, indicando um comportamento característico de um material semiconductor independente da estequiometria adotada. Na Tabela 14 são apresentadas as energias de ativação, sendo que, o filme de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ apresentou menor energia de ativação.

Figura 65: Gráfico da variação condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de CIS depositados com fluxo da solução precursora de 2mL/min, temperatura de substrato de 400 °C e tempo de deposição de 15min, em função da estequiometria dos filmes.



A resistividade elétrica na temperatura ambiente de filmes também depende da estequiometria utilizada na solução precursora. Na Tabela 15 é apresentada a resistência de folha e resistividade dos filmes de CIS depositados com fluxo de 2 mL/min, tempo de deposição de 15 min e temperatura de substrato de 400°C, variando a estequiometria utilizada.

Tabela 14 - Energias de ativação para filmes de CIS, depositados com temperatura de substrato de 400°C, tempo de 15 min e fluxo de 2 mL/min variando a estequiometria

Estequiometria	Energia de ativação (eV)	Coefficiente de regressão linear (R)
$\text{Cu}_0\text{In}_1\text{Se}_2$	0,79	0,98845
$\text{Cu}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{Se}_2$	0,83	0,99701
$\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$	0,80	0,98736
$\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Se}_2$	0,86	0,99580
$\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$	0,68	0,99978
$\text{Cu}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{Se}_2$	0,84	0,99569
$\text{Cu}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Se}_2$	0,89	0,99670

Tabela 15 - Resistência de folha e resistividade elétrica na temperatura ambiente dos filmes de CIS, depositados com temperatura de substrato de 400°C, tempo de 15 min e fluxo de 2 mL/min variando a estequiometria.

Estequiometria	Espessura dos filmes (μm)	Resistência de folha ($\text{G}\Omega/\square$)	Resistividade ($\text{K}\Omega\text{m}$)
$\text{Cu}_0\text{In}_1\text{Se}_2$	1,8	2,30	4,1
$\text{Cu}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{Se}_2$	2,2	3,84	8,5
$\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$	2,8	3,05	8,4
$\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Se}_2$	4,0	3,80	15,2
$\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$	3,8	1,86	7,06
$\text{Cu}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{Se}_2$	4,2	2,25	9,4
$\text{Cu}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Se}_2$	4,3	3,12	13,41

Pelos valores relatados na Tabela 15, observa-se que o filme de estequiometria $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Se}_2$ apresenta maior resistividade elétrica na temperatura ambiente, já o filme com maior concentração de In ocorre uma forte redução nesse valor. 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 elétrica para maiores temperaturas de deposição. As resistividades dos filmes possuem um valor entre $2,1 \times 10^{-4}$ e $1,5 \times 10^3 \Omega\text{m}$. Kegao Liu, et. al. (2019) analisaram filmes de CIS depositados por spin-coating e, em seguida, tratados termicamente a uma determinada temperatura durante um determinado período de tempo para formar filmes CuInSe_2 . A resistividade média obtida foi de $2,64 \times 10^3 \Omega\text{cm}$. Segundo os autores este valor está de acordo com a faixa de resistividade elétrica de semicondutores de 10^{-3} a $10^8 \Omega\text{cm}$.

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. Islam et. al. (2017) relataram energias de ativação na faixa de 1,2 eV para filmes com espessura menor que 200 nm e energia de ativação de 1,4 eV para espessuras superiores a 300 nm. No trabalho realizado por Agilan et. al. (2010) foram relatadas duas energia de ativação, para baixas e altas temperaturas variando entre $1,33 \times 10^{-3}$ a $3,26 \times 10^{-3}$ eV e 0,155 eV a 0,706 eV, respectivamente. Os filmes com menor espessura apresentaram as energias de ativação mais elevadas.

Pela análise dos gráficos apresentados nas Figura 63 a 65 observa-se que os filmes independentemente dos parâmetros de deposição utilizados apresentaram características de filmes semicondutores, já que, aumentaram sua condutividade com a elevação da temperatura. Sendo o filme de menor energia de ativação com parâmetros de deposição: fluxo de 2mL/min, tempo de 15 min, temperatura de deposição de 400 °C e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$.

Observando os gráficos apresentados nas Figura 63 a 65, apresenta-se 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 Tabela 10 a 14. Não sendo por isso necessário o cálculo de duas energias de ativação uma em baixa e outra em alta temperatura.

As propriedades elétricas dos filmes de CIS depositados por sistema de spray-pirólise não automatizado também foram analisadas por Manhanini, C. S. (2015), os parâmetros analisados foram temperatura de deposição, tempo, fluxo e estequiometria. Os filmes apresentaram característica de semicondutor independentemente do parâmetro de deposição utilizado. O filme com maior condutividade quando relacionado fluxo e tempo de deposição foi o de 2 mL/min e 15 min, respectivamente, assim como neste trabalho. As energias de ativação apresentaram valores na faixa de 0,65 a 0,78 eV, sendo menores do que as apresentadas no trabalho atual. A resistência de folha apresentou uma ordem de grandeza menor sendo $10^6 \Omega/\square$ e a resistividade elétrica na temperatura ambiente também foi menor numa faixa de 0,13 a 1,6 K Ω m.

4.4 Caracterização ótica dos filmes de CIS

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 para filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.

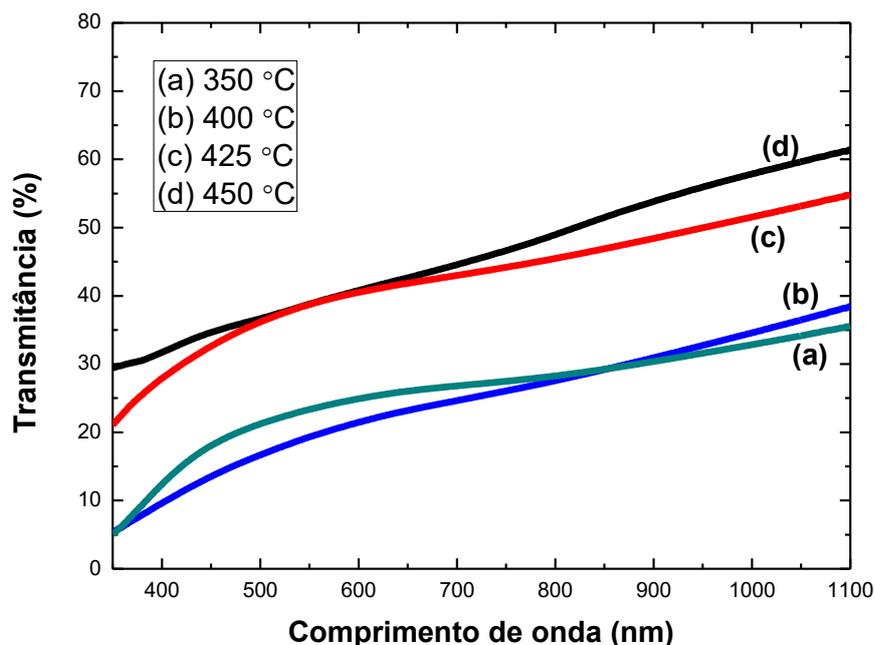
Inicialmente, foi estudada a influência da temperatura de deposição na variação da transmitância ótica para filmes depositados com fluxo de 1 mL/min, tempo de deposição de 10 min, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e variando a temperatura de deposição entre 350 a 450°C. As curvas de transmitância são apresentadas na Figura 66.

As transmitâncias óticas dos filmes depositados foram maiores para filmes depositados com o maior temperatura de substrato (temperatura de deposição), conforme pode ser visto na Figura 66. Este fato está relacionado a um decréscimo na espessura do filme, já que a quantidade de partículas que chega ao substrato

diminui com o progressivo aumento da temperatura de deposição. 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 450°C em torno de 39%. Por outro lado, o filme depositado com temperatura de substrato de 400°C apresentou menor transmitância com valor de 22%. Fato este incomum para a técnica de spray-pirólise, já que, filmes de menor temperatura de deposição possuem maior espessura e conseqüentemente uma transmitância menor. Esta situação pode estar relacionada com a morfologia do filmes depositado a 350°C ser inferior quando comparada ao filme de 400°C, podendo ter ocorrido maior reflexão devido as suas imperfeições.

Figura 66 - Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes depositados durante 10 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 350 a 450°C.

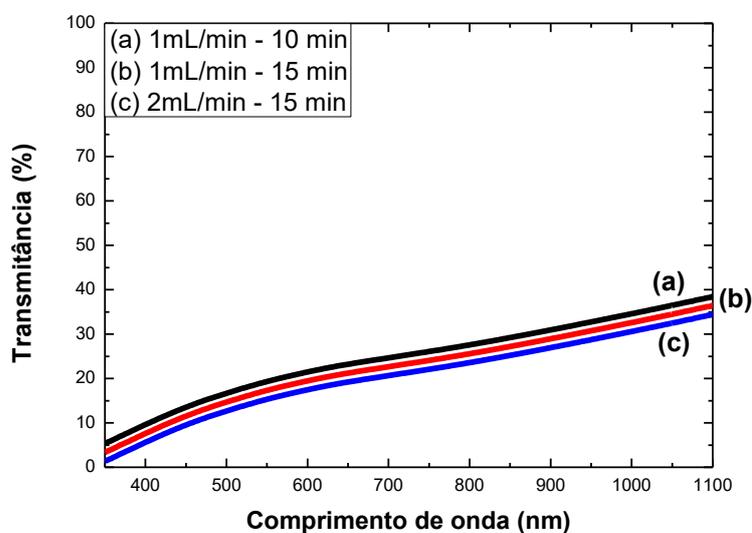


4.4.2 Variação da transmitância em função do fluxo de deposição para filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$.

Modificando os parâmetros de deposição, com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de deposição 10 e 15 min e 2 mL/min com tempo de deposição de 15 min, mantendo a temperatura de deposição 400°C e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ constantes, observa-se na Figura 67 uma maior transmitância ótica para os filmes depositados com fluxo de 1mL/min e tempo de deposição de 10 min. Este fato que é atribuído ao aumento da espessura do filme depositado com maior fluxo, já que a quantidade de partículas que chega ao substrato é maior com o aumento do fluxo e tempo 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 e tempo 10 min em torno de 19,3%, já o filme depositado com maior fluxo e tempo, 2 mL/min e 15 min, respectivamente apresentou menor transmitância em torno de 15,1%.

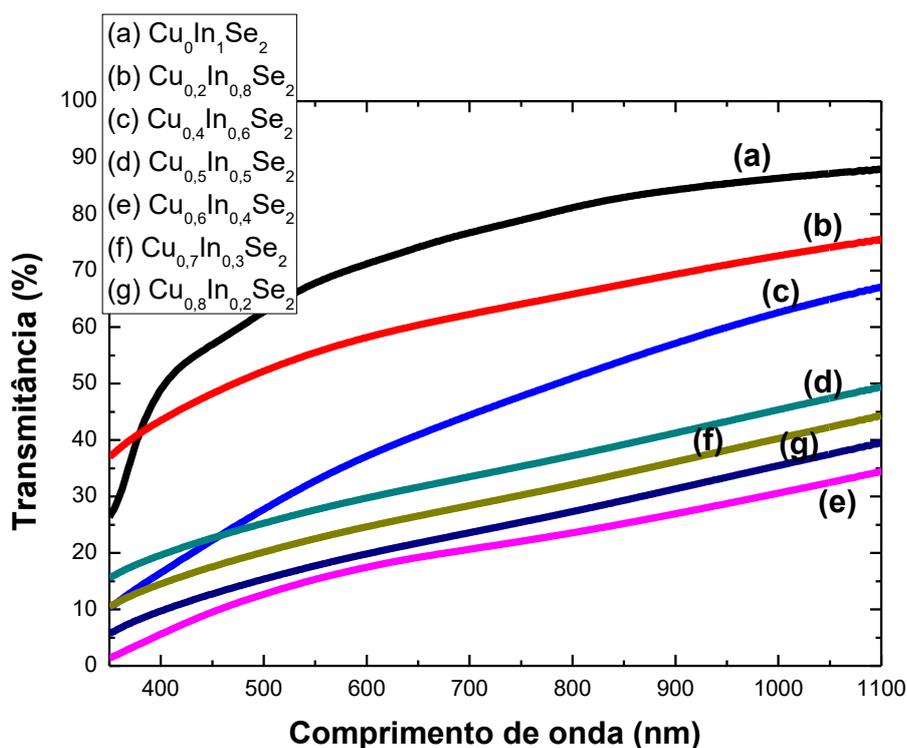
Figura 67 - Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de deposição 10 e 15 min e 2 mL/min com tempo de deposição de 15 min, mantendo constantes a temperatura de deposição 400°C e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$.



4.4.3 Variação da transmitância em função da estequiometria dos filmes de CIS.

Os espectros de transmitância dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução precursora de 2 mL/min, tempo de deposição de 15 min e temperatura de 400°C, variando-se a concentração de cobre e índio presentes na solução precursora, são apresentados na Figura 68.

Figura 68 - Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes depositados com temperatura de 400°C, fluxo de solução de 2mL/min e tempo de 15min 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 cobre. Essa redução pode estar relacionada com o aumento de portadores livres com a menor concentração de índio. Fato semelhante 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 .

Manhanini, C. S. (2015), analisou as transmitâncias dos filmes de CIS depositados por sistema de spray-pirólise não automatizado. Os parâmetros analisados foram temperatura de deposição, tempo, fluxo e estequiometria. O filme depositado com menor temperatura de substrato 250°C apresentou menor transmitância com valor de 9%, mas apresentou uma espessura de 13,78 μm . Um valor elevado de espessura o que justifica uma baixa transmitância na região do visível. O filme depositado com maior fluxo de 2 mL/min e tempo de 15 min apresentou transmitância em torno de 48%. Valor este bem acima do trabalho atual para o mesmo parâmetro que esta em torno de 15,1%. Com a variação da concentração de cobre e índio dos filmes de CIS, observou-se um aumento na transmitância ótica na região do visível para os filmes depositados com maior concentração de cobre, contrariando o que ocorre neste trabalho.

4.4.4 Coeficiente de absorção e Cálculo do “gap” ótico

O gap de energia de um semicondutor 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 analisadas a relação entre o valor de gap ótico dos filmes de disseleneto de cobre e índio de gap direto em relação as modificações realizadas nos parâmetros de deposição como: temperatura de substrato, tempo de deposição, fluxo e estequiometria.

4.4.4.1 Variação do coeficiente de absorção e gap ótico em função da temperatura de substrato para 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 10 min, estequiometria de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e modificando a temperatura de substrato entre 350 a 450°C. A Figura 69 mostra as curvas do coeficiente de absorção (α) versus energia do fóton, mostrando que o filme com menor temperatura de deposição apresenta maior coeficiente de absorção. Na Tabela 16 são apresentados os valores do “gap” ótico, assim como do coeficiente de absorção.

Figura 69 - Gráfico de (α) versus $(h\nu)$ para determinar coeficiente de absorção de filmes de CIS. Os filmes foram depositados com fluxo de 1mL/min, temperatura de 400°C, tempo de 10 min, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e variando temperatura de substrato.

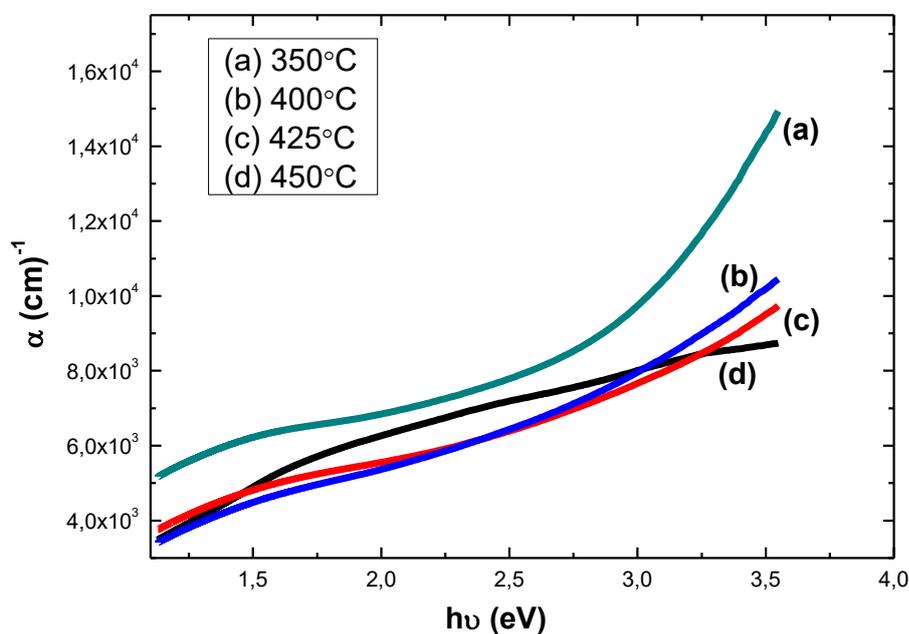


Tabela 16 - Tabela apresentando os valores do coeficiente de absorção e dos “gaps” ótico para filmes de CIS, com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de deposição 10 min com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, com diferentes temperatura de substrato.

Temperatura de substrato (°C)	Gap Ótico (eV)	Coefficiente de absorção (cm ⁻¹)
350	1,42	7,2 x 10 ³
400	1,40	5,9 x 10 ³
425	1,50	5,7 x 10 ³
450	1,45	6,7 x 10 ³

4.4.4.2 Variação do coeficiente de absorção e gap ótico em função do fluxo e tempo de deposição da solução precursora para filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,60}\text{In}_{0,40}\text{Se}_2$.

Foram analisados coeficiente de absorção e “gaps” óticos dos filmes que foram depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de deposição 10 e 15 min e 2 mL/min com tempo de deposição de 15 min, mantendo constantes a temperatura de deposição 400°C e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$. Na Figura 70 são apresentadas as curvas do coeficiente de absorção (α) versus energia do fóton sendo o maior valor para o coeficiente de absorção o filme depositado com fluxo de 1mL/min e tempo de 10 min. A Tabela 17 mostra que os valores dos “gaps” para variação de fluxo e tempo não apresentou grande alteração

Figura 70 - Gráfico de (α) versus ($h\nu$) para determinar coeficiente de absorção de filmes de CIS. Os filmes foram depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de deposição 10 e 15 min e 2 mL/min com tempo de deposição de 15 min, mantendo constantes a temperatura de deposição 400°C e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$.

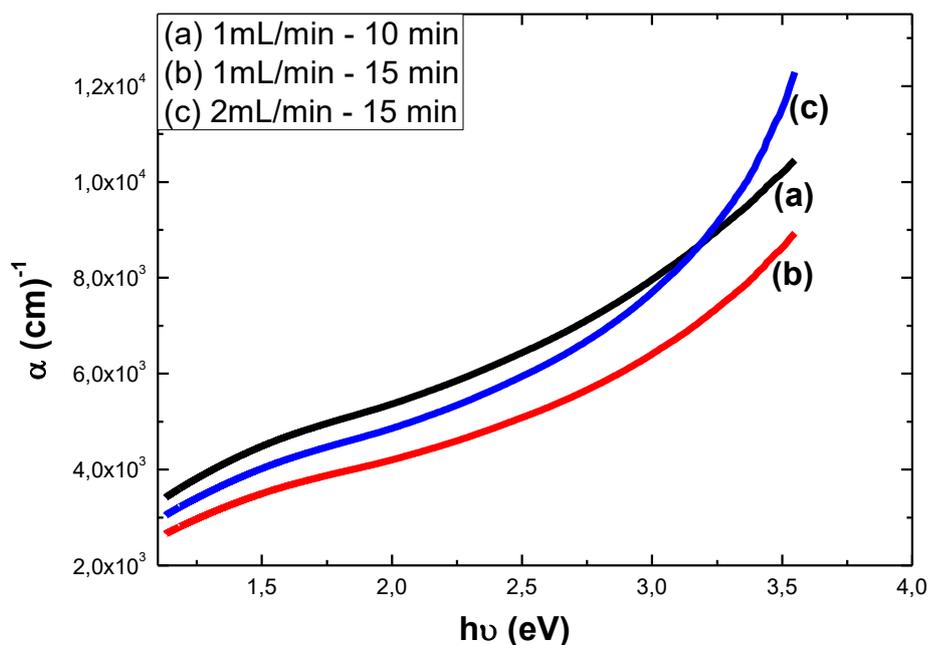


Tabela 17 - Tabela apresentando os valores dos “gaps” ótico para filmes de CIS, depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de deposição 10 e 15 min e 2 mL/min com tempo de deposição de 15 min, mantendo constante a temperatura de deposição 400°C e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$.

Fluxo (mL/min)	Tempo de deposição (min)	Gap Ótico (eV)	Coefficiente de absorção (cm^{-1})
1	10	1,4	$5,9 \times 10^3$
1	15	1,45	$4,6 \times 10^3$
2	15	1,40	$5,6 \times 10^3$

4.4.4.3 Variação do coeficiente de absorção e “gap” ótico em função da estequiometria dos filmes de CIS

A Figura 71 apresenta as curvas do coeficiente de absorção (α) versus energia do fóton dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução precursora de 2 mL/min, tempo de deposição de 15 min e temperatura de 400°C, onde variou-se a concentração de cobre e índio presentes na solução precursora. Analisando as curvas tem-se que a estequiometria utilizada interfere no valor do coeficiente de absorção sendo o filme de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ maior coeficiente de absorção como mostra Tabela 18 onde também são relatados os valores dos “gaps” óticos.

Figura 71: Gráfico de (α) versus $(h\nu)$ para determinar 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.

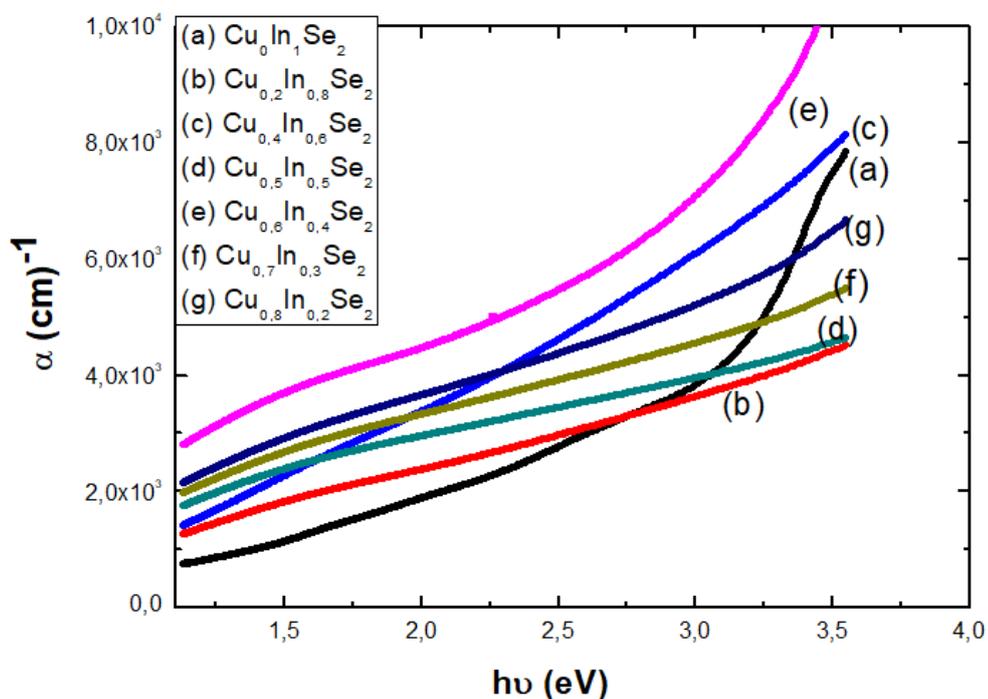


Tabela 18 - Tabela apresentando os valores do coeficiente de absorção e "gaps" óticos para filmes de CIS, com fluxo da solução 2 mL/min, tempo de deposição de 15 min e temperatura de 400°C.

Estequiometria	Gap Ótico (eV)	Coeficiente de absorção (cm^{-1})
$\text{Cu}_0\text{In}_1\text{Se}_2$	1,5	$2,4 \times 10^3$
$\text{Cu}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{Se}_2$	1,6	$2,6 \times 10^3$
$\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$	1,5	$3,9 \times 10^3$
$\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Se}_2$	1,5	$3,2 \times 10^3$
$\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$	1,4	$5,6 \times 10^3$
$\text{Cu}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{Se}_2$	1,5	$3,7 \times 10^3$
$\text{Cu}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Se}_2$	1,4	$4,1 \times 10^3$

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 e foram obtidos gaps uma faixa de valores 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 também com ordem de grandeza de 10^4 e um valor de gap 0,92 a 1,25 eV, o menor valor de gap foi atribuído ao filme com maior concentração de cobre. Rabeh, et al. (2014), analisaram propriedades óticas dos filmes de CIS depositados por evaporação. Os filmes apresentaram coeficiente de absorção na faixa de 10^4 cm^{-1} e 10^5 cm^{-1} , na faixa do visível. As Curvas $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ dos filmes usados para o calculo do gap foram apresentadas na Figura 31, apresentando valores entre 1,46 a 2,35 eV.

No trabalho realizado por Manhanini, C. S. (2015), foram analisados os coeficiente de absorção e gaps óticos dos filmes de CIS depositados por um sistema de spray-pirólise não automatizado. Os parâmetros analisados foram temperatura de deposição, tempo, fluxo e estequiometria. De forma geral foi constatado 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, valores esses que assemelham aos apresentados neste trabalho. O maior valor de coeficiente de absorção obtido foi de $5,0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, sendo menor do que o apresentado por este trabalho. Mas ambos não alcançaram a ordem de grandeza de 10^4 cm^{-1} , resultado esperado para filmes aplicados em camadas absorvedoras de células fotovoltaicas

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 de difratograma apresentado na literatura sendo este (112), já que o principal pico apresentado pelos filmes foi (204/220). O valor relativamente baixo para o coeficiente de absorção pode estar relacionado também com a reflectância que nos cálculos realizados para obtenção do mesmo não foi considerada.

4.5 Número de mérito

Nas Tabelas 19-21 são apresentados os valores encontrados para o número de mérito (F), calculado a partir da equação 3.22, assim como valor da resistividade elétrica na temperatura ambiente e coeficiente de absorção dos filmes de CIS como depositados. O coeficiente de absorção utilizado foi para $\lambda = 550\text{nm}$.

Tabela 19 - Número de mérito dos filmes de CIS depositados com fluxo 1 mL/min, tempo de deposição 10 minutos, temperatura de 400°C e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$.

Temperatura de substrato	Resistividade (K Ω m)	Coefficiente de absorção (cm ⁻¹)	Número de mérito
350	8,08	$7,2 \times 10^3$	0,89
400	4,10	$5,9 \times 10^3$	1,44
425	6,85	$5,7 \times 10^3$	0,83
450	6,58	$6,7 \times 10^3$	1,01

Tabela 20 - Número de mérito dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de deposição 10 e 15 min e 2 mL/min com tempo de deposição de 15 min, mantendo constantes a temperatura de deposição 400°C e estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$

Fluxo (mL/min)	Tempo de deposição (min)	Resistividade (K Ω m)	Coefficiente de absorção (cm ⁻¹)	Número de mérito
1	10	4,10	$5,9 \times 10^3$	1,44
1	15	9,45	$4,6 \times 10^3$	0,49
2	15	7,00	$5,6 \times 10^3$	0,80

Tabela 21 - Número de mérito dos filmes de CIS depositados com fluxo 2 mL/min, tempo de deposição 15 minutos, temperatura de 400°C para diferentes estequiometrias.

Estequiometria	Resistividade (KΩm)	Coefficiente de absorção (cm⁻¹)	Número de mérito
Cu ₀ In ₁ Se ₂	4,1	2,4 x 10 ³	0,58
Cu _{0,2} In _{0,8} Se ₂	8,5	2,6 x 10 ³	0,31
Cu _{0,4} In _{0,6} Se ₂	8,4	3,9 x 10 ³	0,46
Cu _{0,5} In _{0,5} Se ₂	15,2	3,2 x 10 ³	0,21
Cu _{0,6} In _{0,4} Se ₂	7,0	5,6 x 10 ³	0,80
Cu _{0,7} In _{0,3} Se ₂	9,4	3,7 x 10 ³	0,39
Cu _{0,8} In _{0,2} Se ₂	13,4	4,1 x 10 ³	0,31

Nas Figuras 72 a 74 é possível visualizar por meios gráficos os efeitos dos parâmetros de deposição sobre a resistividade elétrica na temperatura ambiente e coeficiente de absorção dos filmes de CIS produzidos. Em relação a temperatura de substrato o filme que apresentou menor resistividade e maior coeficiente de absorção foi o depositado a 400°C, assim como, realizando a análise em relação ao fluxo e tempo de deposição, o melhor filme foi o depositado com o tempo de 10 min e fluxo de 1 mL/min. Em relação a estequiometria observa-se uma variação de resistividade sendo o filme de estequiometria Cu₀In₁Se₂ tendo o menor valor de resistividade, mas em contra partida possui o menor valor de coeficiente de absorção. Já o filme de estequiometria Cu_{0,6}In_{0,4}Se₂ possui o segundo menor valor de resistividade, mas o maior coeficiente de absorção.

No trabalho realizado por Manhanini, C. S. (2015), foram analisados os coeficiente de absorção e resistividade dos filmes de CIS depositados por um sistema de spray-pirólise não automatizado em relação a estequiometria, sendo o filme de menor resistividade e maior coeficiente de absorção o depositado com fluxo de 1mL/min, tempo 10 min, temperatura de substrato de 10 min e estequiometria Cu_{0,20}In_{0,80}Se₂.

Figura 72 - Gráfico da resistividade elétrica na temperatura ambiente versus coeficiente de absorção de $\lambda = 550\text{nm}$ dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução precursora 1 mL/min tempo de deposição 10 min, variando temperatura de substrato (a) 350 (b) 400 (c) 425 e (d) 450 °C.

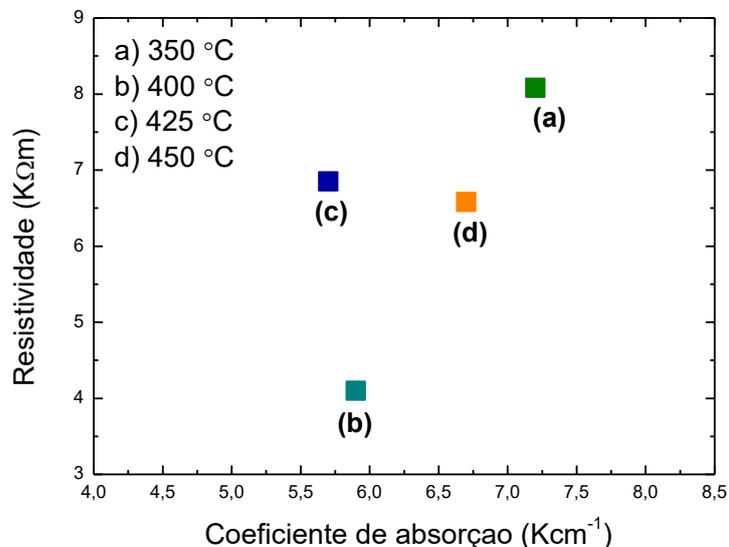


Figura 73 - Gráfico da resistividade elétrica na temperatura ambiente versus coeficiente de absorção de $\lambda = 550\text{nm}$ dos filmes de CIS depositados com fluxo da solução 1 mL/min, tempo de deposição 10 e 15 min e 2 mL/min com tempo de deposição de 15 min, mantendo constantes a temperatura de deposição 400°C e estequiometria Cu_{0,6}In_{0,4}Se₂.

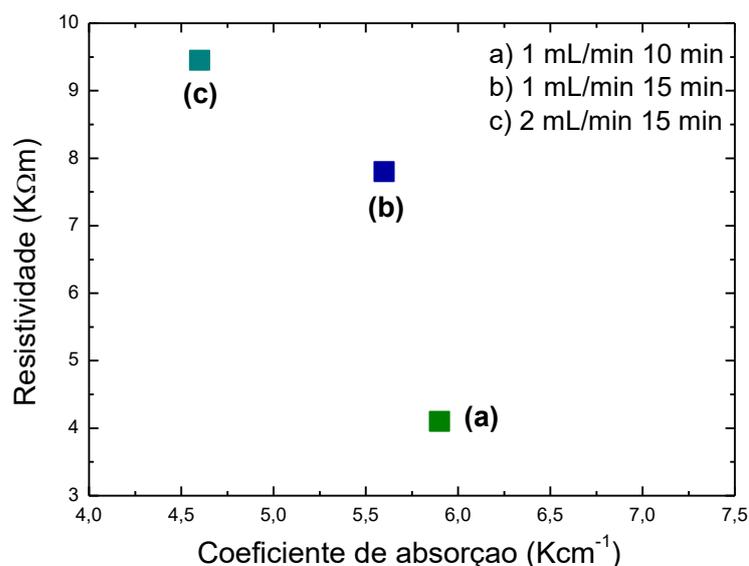
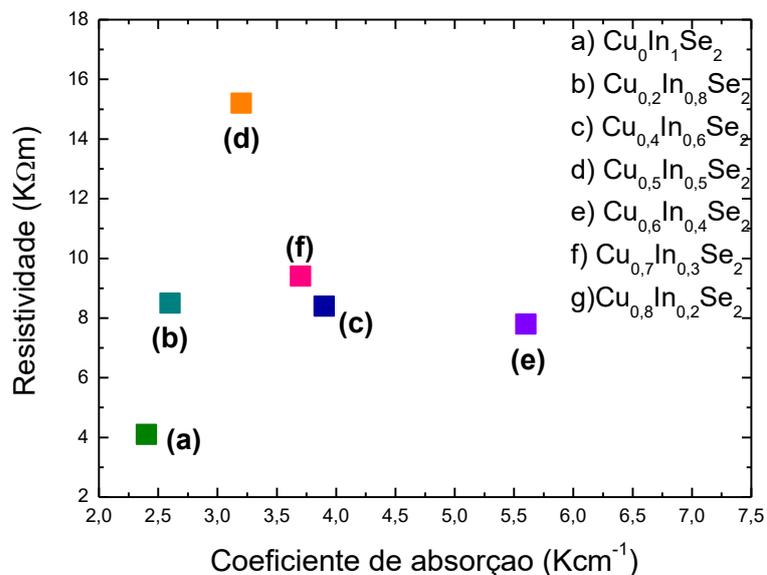


Figura 74 - Gráfico da resistividade versus coeficiente de absorção de $\lambda = 550\text{nm}$ dos filmes de CIS depositados a 400°C , fluxo da solução precursora 2 mL/min e tempo de deposição 15 min , variando a estequiometria.



4.6 Curva característica corrente-tensão (I x V) dos protótipos da homojunção de n-CIS/p-CIS.

Para uma completa caracterização de um módulo fotovoltaico é necessária a determinação da curva característica (I x V), uma vez que esta fornece importantes informações sobre o desempenho elétrico da célula e dados como a resistência série (R_s), o fator de idealidade do diodo (n) e a corrente de saturação reversa do diodo.

Neste trabalho foram analisados protótipos da homojunção de n-CIS/p-CIS, depositados em substrato de vidro revestido por filme de FTO, com temperatura de deposição de 400°C , tempo de deposição de 15 min e fluxo de 2 mL/min , utilizando a estequiometria $\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$ para obter o semiconductor tipo p e variando a estequiometria utilizada para o semiconductor tipo n. Após a deposição foram feitos 6 contatos elétricos para definir as áreas dos diodos (homojunção). O filme utilizado como contato elétrico foi o paládio, depositados pela técnica de sputtering. Mas, para as medidas de curva (I x V) foram utilizados 4 contatos elétricos denominados de C1, C2, C3 e C4.

4.6.1 Curvas (I x V) sem iluminação do protótipo da homojunção de n-Cu_{0,6}In_{0,4}Se₂/p-Cu_{0,4}In_{0,6}Se₂.

Na Figura 75 são apresentadas as curvas características (I x V) obtidas em polarização direta, com escala logarítmica de corrente, para cada contato elétrico da homojunção n-Cu_{0,6}In_{0,4}Se₂/p-Cu_{0,4}In_{0,6}Se₂. Como pode ser observado independente do contato elétrico utilizado as curvas (I x V) possuem comportamento semelhante característico da homojunção. Os parâmetros característicos da homojunção como fator de idealidade, resistência em série e corrente de saturação foram extraídos a partir das curvas (I x V) utilizando o método descrito por Garcia, e. al. (1996) e Conde, et al. (2018). Esses métodos foram descritos no item 3.2.2.1 deste trabalho.

Na Figura 76 mostra o gráfico da função auxiliar $G(I_0, V_0)$ para cada contato elétrico da homojunção n-Cu_{0,6}In_{0,4}Se₂/p-Cu_{0,4}In_{0,6}Se₂. A partir do gráfico foram obtidos valores dos parâmetros da homojunção, sendo apresentado na Tabela 22. O valor ideal para o fator de idealidade para um diodo é na faixa de 1 a 2, sendo de 2,7 o menor valor obtido para a homojunção em questão. Sua resistência em série e corrente de saturação possui um valor elevado como pode ser visto na Tabela 22.

Figura 75 - Curvas características (I x V) obtidos em polarização direta dos protótipos de homojunção (C1, C2, C3 e C4) n-Cu_{0,6}In_{0,4}Se₂/p-Cu_{0,4}In_{0,6}Se₂, depositados em substrato de vidro revestido por filme de FTO, com temperatura de deposição de 400°C, tempo de deposição de 15 min e fluxo de 2 mL/min.

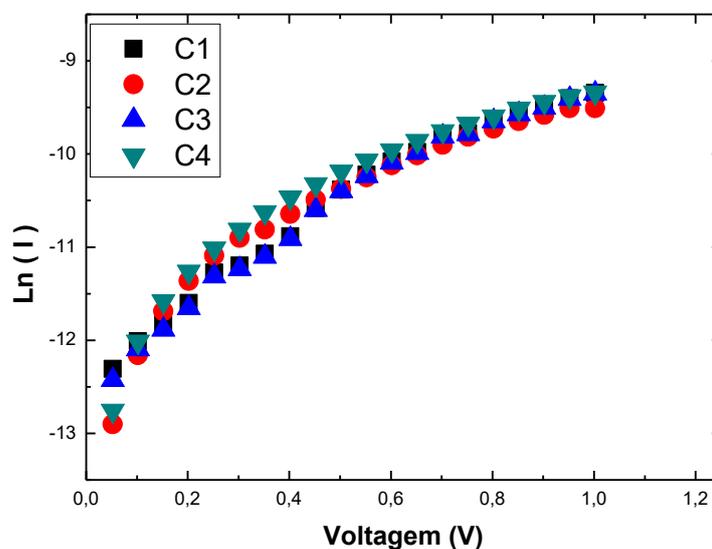


Figura 76 - Gráfico da da função auxiliar $G(I_0, V_0)$ dos protótipos de homojunção (C1, C2, C3 e C4) $n\text{-Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2/p\text{-Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$, depositados em substrato de vidro revestido por filme de FTO, com temperatura de deposição de 400°C , tempo de deposição de 15 min e fluxo de 2 mL/min.

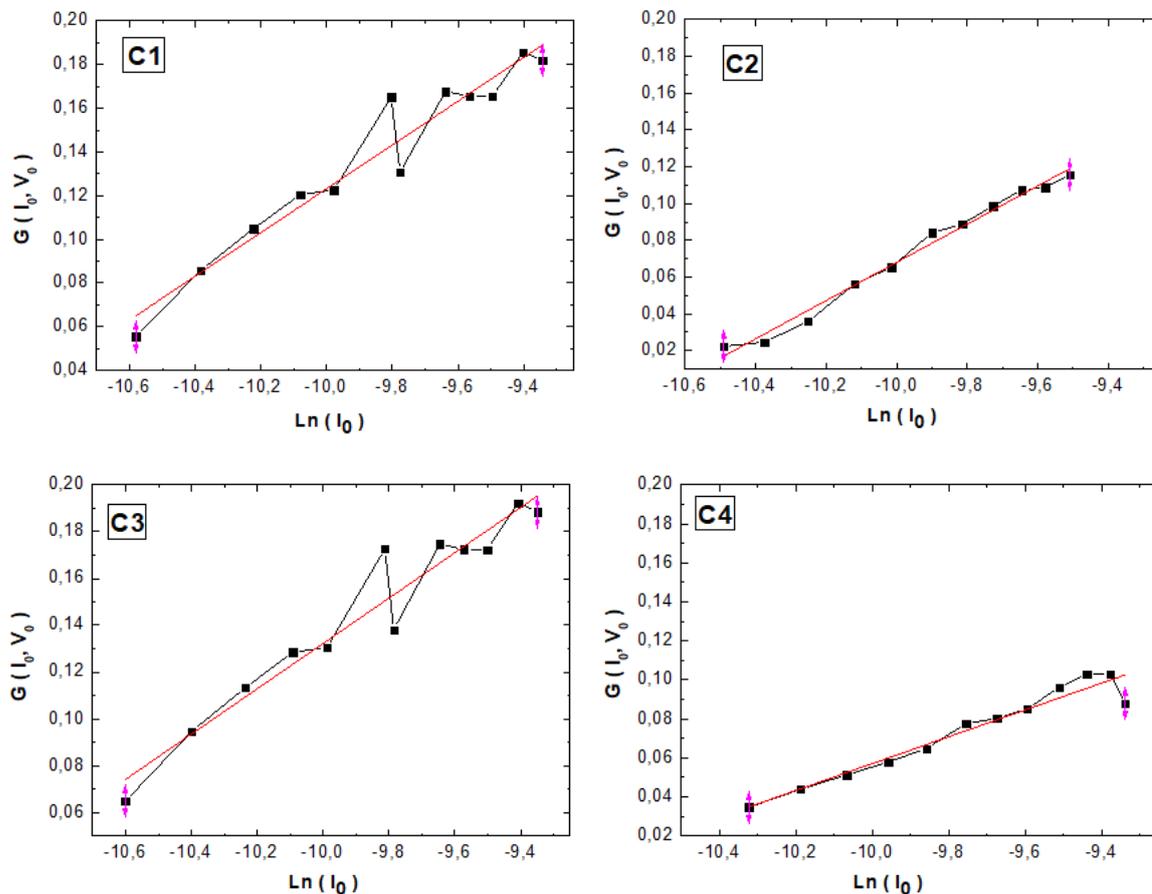


Tabela 22 - Tabela dos parâmetros característicos dos protótipos de homojunção (C1, C2, C3 e C4) $n\text{-Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2/p\text{-Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$, depositados em substrato de vidro revestido por filme de FTO, com temperatura de deposição de 400°C , tempo de deposição de 15 min e fluxo de 2 mL/min.

$n\text{-Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2/$ $p\text{-Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$	Fator de idealidade (n)	Resistência em série (R_s) ($\text{K}\Omega$)	Corrente de saturação (I_s) (μA)
C1	3,8	6,8	1,8
C2	4	8,4	3,2
C3	3,6	7,1	1,6
C4	2,7	8,4	2,7

4.6.2 Curvas (I x V) sem iluminação do protótipo da homojunção de n-Cu_{0,7}In_{0,3}Se₂/p-Cu_{0,4}In_{0,6}Se₂.

As curvas características (I x V) em polarização direta, em escala logarítmica de corrente, para cada contato elétrico da homojunção n-Cu_{0,7}In_{0,3}Se₂/p-Cu_{0,4}In_{0,6}Se₂ depositados em substrato de vidro revestido por filme de FTO, são apresentadas na Figura 77. Todas homojunções apresentam comportamento semelhantes. A partir da inclinação e interseção do gráfico da função auxiliar $G(I_0, V_0)$ foi calculado os valores de n e I_s . Os gráficos da função $G(I_0, V_0)$ são apresentados na Figura 78. O fator de idealidade demonstra a eficiência da homojunção, sendo que, quanto mais próximo de 1 melhor é o desempenho desta junção, sendo assim o melhor valor é $n=2,6$, como pode ser observado na Tabela 23.

Figura 77: Curvas características (I x V) obtidas em polarização direta dos protótipos de homojunção (C1, C2, C3 e C4) n-Cu_{0,7}In_{0,3}Se₂/p-Cu_{0,4}In_{0,6}Se₂, depositados em substrato de vidro revestido por filme de FTO, com temperatura de deposição de 400°C, tempo de deposição de 15 min e fluxo de 2mL/min.

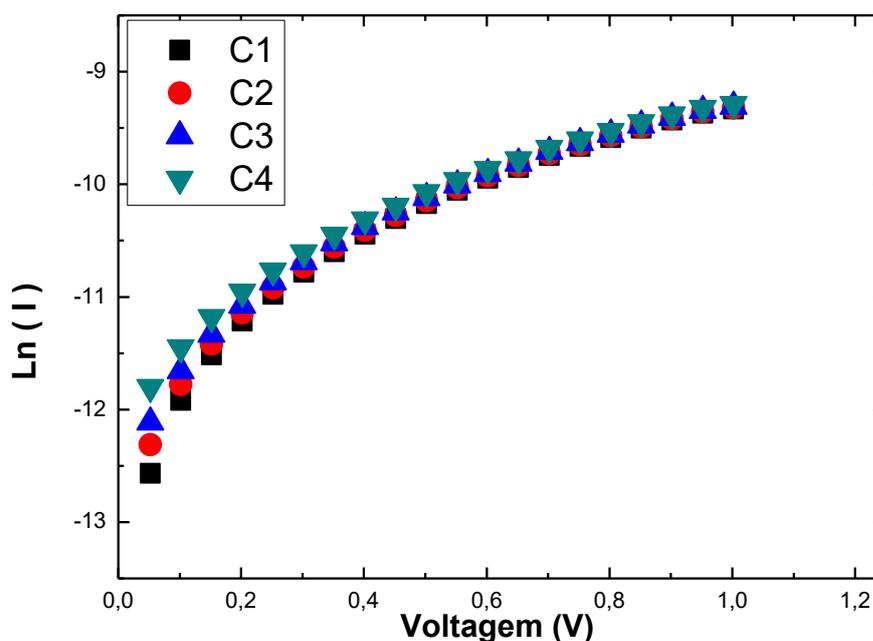


Figura 78 - Gráfico da da função auxiliar $G(I_0, V_0)$ dos protótipos de homojunção (C1, C2, C3 e C4) $n\text{-Cu}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{Se}_2/p\text{-Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$, depositados em substrato de vidro revestido por filme de FTO, com temperatura de deposição de 400°C , tempo de deposição de 15 min e fluxo de 2 mL/min.

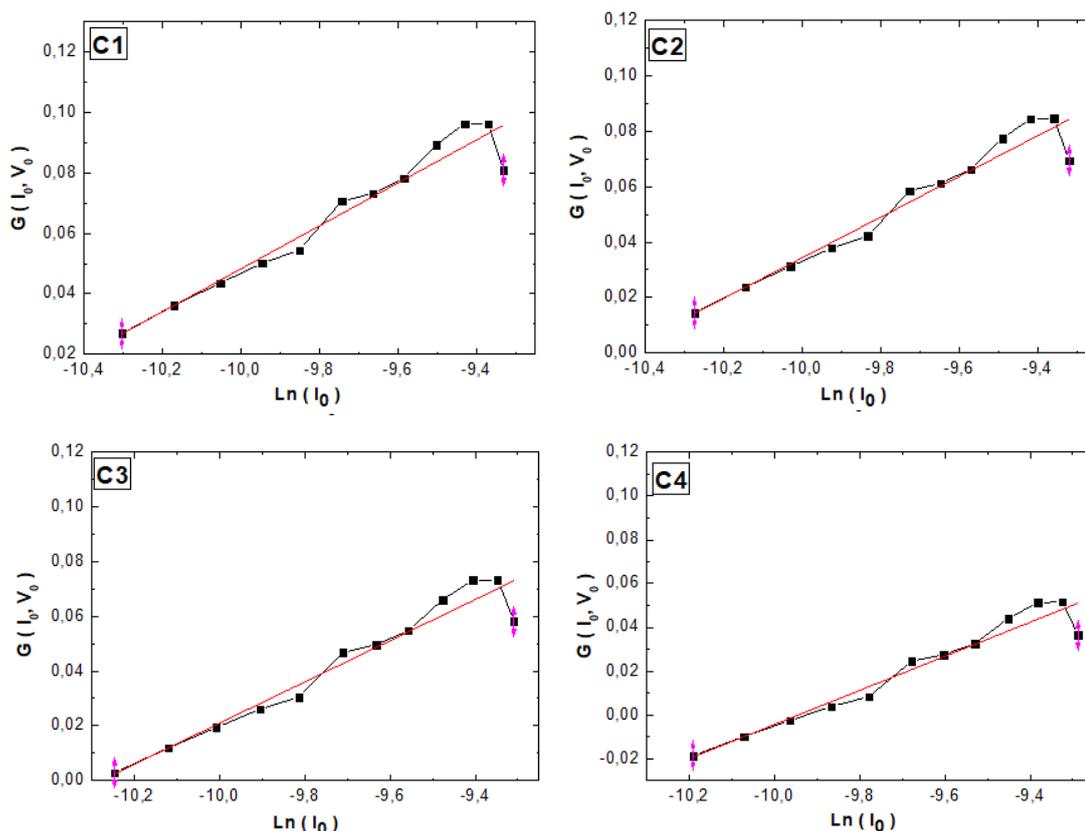


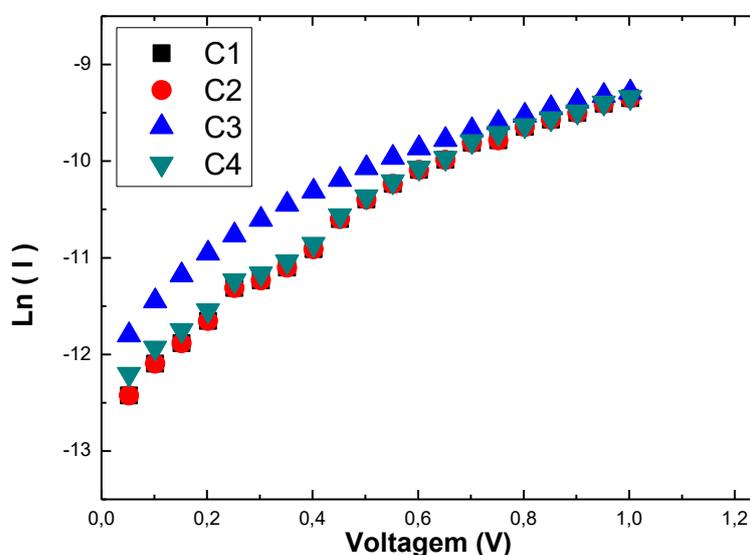
Tabela 23 - Tabela dos parâmetros característicos dos protótipos de homojunção (C1, C2, C3 e C4) $n\text{-Cu}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{Se}_2/p\text{-Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$, depositados em substrato de vidro revestido por filme de FTO, com temperatura de deposição de 400°C , tempo de deposição de 15 min e fluxo de 2 mL/min.

homojunção $n\text{-Cu}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{Se}_2/$ $p\text{-Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$	Fator de idealidade (n)	Resistência em série (R_s) ($\text{K}\Omega$)	Corrente de saturação (I_s) (μA)
C1	2,6	8,4	3,1
C2	2,8	7,8	3,8
C3	2,9	8,3	4,6
C4	2,7	8,5	6,5

4.6.3 Curvas (I x V) sem iluminação do protótipo da homojunção de n-Cu_{0,8}In_{0,2}Se₂/p-Cu_{0,4}In_{0,6}Se₂

Na Figura 79 são apresentadas as curvas características (I x V) em polarização direta, com escala logarítmica de corrente, para cada contato elétrico da homojunção n-Cu_{0,8}In_{0,2}Se₂/p-Cu_{0,4}In_{0,6}Se₂ depositados em substrato de vidro revestido por filme de FTO. Como pode ser observado independente do contato elétrico utilizado as curvas (I x V) possuem comportamento semelhante característico da homojunção.

Figura 79 - Curvas características (I x V) obtidas em polarização direta dos protótipos de homojunção (C1, C2, C3 e C4) n-Cu_{0,8}In_{0,2}Se₂/p-Cu_{0,4}In_{0,6}Se₂, depositados em substrato de vidro revestido por filme de FTO, com temperatura de deposição de 400°C, tempo de deposição de 15 min e fluxo de 2mL/min.



A Figura 80 mostra os gráficos da função auxiliar $G(I_0, V_0)$ partir da inclinação e interceptação do gráfico foi calculado o cálculo direto de n e I_s , sendo apresentado na Tabela 24. Os valores referentes ao fator de idealidade para os protótipos de homojunção mostram-se elevados em comparação com os outros protótipos acima citados, tendo valores entre 3,0 a 3,7. A resistência em série e corrente de saturação também apresentam-se com valores elevados.

Figura 80 - Gráfico da da função auxiliar $G(I_0, V_0)$ dos protótipos de homojunção (C1, C2, C3 e C4) $n\text{-Cu}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Se}_2/p\text{-Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$, depositados em substrato de vidro revestido por filme de FTO, com temperatura de deposição de 400°C , tempo de deposição de 15 min e fluxo de 2 mL/min.

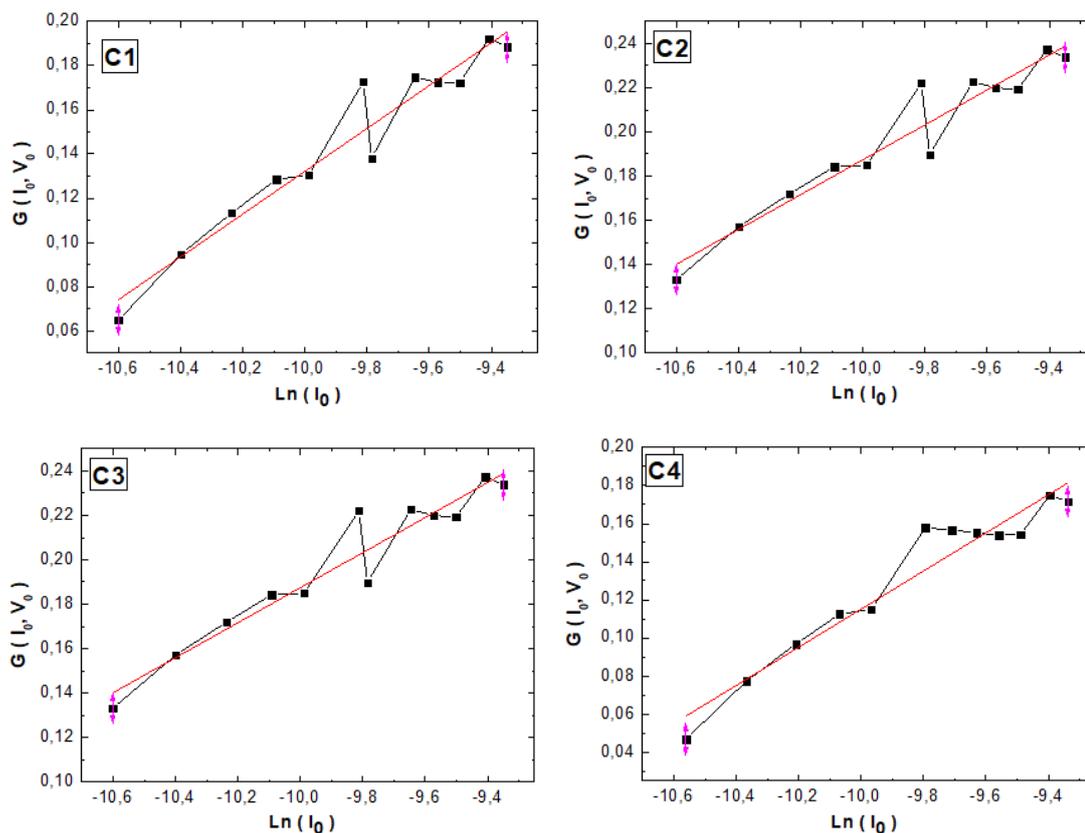


Tabela 24 - Tabela dos parâmetros característicos dos protótipos de homojunção (C1, C2, C3 e C4) $n\text{-Cu}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Se}_2/p\text{-Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$, depositados em substrato de vidro revestido por filme de FTO, com temperatura de deposição de 400°C , tempo de deposição de 15 min e fluxo de 2 mL/min.

homojunção $n\text{-Cu}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Se}_2$ / $p\text{-Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$	Fator de idealidade (n)	Resistência em série (R_s) ($\text{K}\Omega$)	Corrente de saturação (I_s) (μA)
C1	3,6	7,0	1,6
C2	3,0	9,0	5,7
C3	3,0	8,3	6,5
C4	3,7	7,1	2,0

Foram apresentados os valores dos parâmetros característicos das homojunções analisadas neste trabalho. Foi mantido constante o semiconductor tipo p, variando-se a estequiometria utilizada para o semiconductor tipo n. O fator de idealidade representa com que precisão os diodos no modelo de homojunções correspondem à equação de diodo ideal, demonstrando a eficiência da mesma, sendo que, quanto mais próximo de 1 melhor é o desempenho desta junção.

Nas Tabelas 22-24 são apresentados os valores do fator de idealidade numa faixa de 2,6 a 3,7. O afastamento do comportamento ideal ($n = 1$) pode estar relacionado com a geração e recombinação de portadores na camada de depleção, o tunelamento de portadores entre estados situados entre o topo da banda de valência e banda de condução. Em uma célula ideal, a resistência em série deveria ser igual a zero, porém em células reais, essa resistência será maior que zero. O valor das resistências em série das homojunções apresentadas são elevadas estando na faixa de 6,8 a 8,5 K Ω , este alto valor de resistência em série pode ser devido à resistência de contato e de defeitos de interface entre as camadas e devido a uma possível iluminação do protótipo em função do filme de paládio ser transparente.

Dhananjay, (2006) analisaram as características da relação entre corrente e tensão da heterojunção CIS / ZnO medida a temperatura ambiente. Os parâmetros, tais como o fator de idealidade e corrente de saturação reversa foram extraídas das curvas ($I \times V$) obtidas sem iluminação, tendo valores de 3,7 e $1,23 \times 10^{-8}$ A, respectivamente. Khudayer (2017) preparou heterojunções CuInSe₂ pela técnica de evaporação térmica a vácuo, com diferentes espessuras em substrato de silício monocristalino (tipo n). Os parâmetros característicos da heterojunção foram obtidos sob iluminação através das curvas ($I \times V$), sendo o melhor resultado para espessura de 750 nm e tratamento térmico de 600K, tendo como fator de idealidade 5,6 e resistência em série 4,8 Ω .

Por meio das curvas características ($I \times V$) obtidas em polarização direta dos protótipos da homojunção de n-CIS/p-CIS, elaborados variando a estequiometria do semiconductor tipo n, pode perceber que todas as homojunções analisadas mostram uma elevada resistência em série e corrente de saturação. Sendo o protótipo da homojunção n-Cu_{0,7}In_{0,3}Se₂/p-Cu_{0,4}In_{0,6}Se₂ apresentando o melhor desempenho.

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 depositados pela técnica de spray-pirólise automatizado (SPA) desenvolvido por Rocha (2017).

- O pico de maior intensidade indexado com orientação preferencial foi o (204/220) referente à fase CuInSe_2 , fato este que ocorre em todos os filmes analisados pela técnica de DRX.
- As micrografias obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície dos filmes de CIS indicam que estes apresentam aspecto contínuo, homogêneo e sem trincas.
- Todos os filmes depositados apresentam características similares na condutividade elétrica, e com energia de ativação variando entre 0,68 a 0,89 eV.
- A resistência de folha apresentou ordem de grandeza de $10^9 \text{ G}\Omega/\square$ e a resistividade elétrica na temperatura ambiente valores numa faixa de 4,1 a 15,2 $\text{K}\Omega\text{m}$.
- O maior coeficiente de absorção alcançado no valor de $7,2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ e o gap ótico variou de 1,4 a 1,6 eV.
- O protótipo da homojunção $n\text{-Cu}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{Se}_2/p\text{-Cu}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Se}_2$ apresentou o melhor desempenho

Comparando os resultados obtidos para filmes de CIS depositados pela técnica de spray-pirólise não automatizada com a técnica de SPA tem-se que:

- Morfológicamente: os filmes em ambas as técnicas apresentam-se sem trincas e contínuos, sendo que para a técnica de SPA os filmes apresentam maior rugosidade com valores na faixa de 0,128 a 0,260 μm , tendo uma taxa de deposição menor de 0,12 a 0,29 $\mu\text{m}/\text{min}$. Já para técnica de spray-pirólise não automatizada obteve-se uma taxa de deposição de 0,15 a 0,46 $\mu\text{m}/\text{min}$.
- Elétrica: ambas as técnicas o filme com maior condutividade quando relacionado o fluxo e tempo de deposição foi o de 2 mL/min e 15 min, respectivamente. A energia de ativação dos filmes de CIS depositados pela técnica de spray-pirólise não automatizada apresentaram valores na faixa de

0,65 a 0,78 eV, sendo menores do que as apresentadas no trabalho atual. A resistência de folha apresentou valores três ordens de grandeza menor sendo da ordem de $10^6 \Omega/\square$ e a resistividade elétrica na temperatura ambiente também foi menor, com valores numa faixa de 0,13 a 1,6 K Ω m.

- Ótica: Os valores de gap ótico para técnica de deposição de spray-pirólise não automatizada ficaram numa faixa de 1,4 a 1,7 eV, valores esses que assemelham aos apresentados neste trabalho. O maior valor de coeficiente de absorção obtido foi de $5,0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, sendo menor do que o apresentado por este trabalho. Mas ambos não alcançaram a ordem de grandeza de 10^4 cm^{-1} .

Os resultados obtidos e apresentados neste trabalho demonstram que é possível por meio da técnica spray-pirólise automatizado produzir homojunções n-CIS/p-CIS e filmes de CIS usando uma solução de cloreto de cobre, tricloreto de índio e dióxido de selênio, para aplicação em células solares.

SUGESTÕES

- Realizar o estudo da variação da pressão do gás de arraste a para reduzir a rugosidade dos filmes e possivelmente aumentar o coeficiente de absorção ótica dos filmes para valores superiores a 10^4 .
- 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.
- Caracterizar as homojunções n-CIS/p-CIS, baseadas em semicondutores derivados do disseleneto de cobre e índio, através da extração de curvas IxV sob iluminação.

Trabalhos publicados

Manhanini, C. S., Junior, H. R. P. (2017) Influência da temperatura de deposição nas propriedades de filmes de disseleneto de cobre e índio depositados por spray-pirólise. *Materia-Rio de Janeiro*. 22:11910-8.

Manhanini, C. S., Junior, H. R. P.(2017) Filmes de disseleneto de cobre e índio depositados por spray-pirólise. *Cerâmica*. 63:233-237.

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

Alaaeddin, M. H., Sapuan, S. M., Zuhri, M.Y.M., Zainudin, E. S., Faris M. A. (2019). Renewable and Sustainable Energy Reviews 102:318–332.

Aberle, G. (2009) Thin-film solar cells. Thin Solid Films 517 :4706–4710.

Agência Nacional de Energia Elétrica-aneel. Brazilian atlas of electric power (in portuguese);2014.([http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/01Introducao\(3\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/01Introducao(3).pdf)).

Alaa, A. A., Afify, H. H. (2008). Growth, microstructure, optical and electrical properties of sprayed CuInSe₂ polycrystalline films. Materials Research Bulletin 43: 1539–1548.

Ali, N., Hussain,A., Ahmed, R., Wang, M., Zhao, C., Ul Haq, B. (2016) Advances in nanostructured thin film materials for solar cell applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews 59 :726–737.

Avrutin, V., Izyumskaya, N., Morkoç H. (2011) Semiconductor solar cells: Recent progress in terrestrial applications. Superlattices and Microstructures 49:337–364

Barca S (2012) Energy, property, and the industrial revolution narrative. Ecol Econ 70:1309–15.

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.

BP Energy Outlook 2019. Disponível em: <<https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/energy-outlook.html>> (acessado em: 12/07/2019)

Buso, R. R. (2016) Projeto e construção de uma fonte de alta tensão DC para aplicação em pulverização catódica. Dissertação (Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica)- MG - Universidade Federal do Triângulo Mineiro, 167p.

Callister, W. D. Jr. (2008) Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. 3.ed. John Wiley & Sons, 912p.

Canestraro, C., Da silva, M. Silva, A.F., Oliveira, M., Valaski, R., David, D., & Pepe, I. (2008). Strong inter-conduction-band absorption in heavily fluorine doped tin oxide. *Applied Surface Science* 255:1874-1879.

Conde, A. O., Garcia, S. F. J. (2018) A new approach to the extraction of single exponential diode model parameters. *Solid State Electronics*. 144:33-38.

Desmukh, L.P., Suryawanshi, R. V., Masumdar, E.U., Sharon M. (2012) $Cu_{1-x}In_xSe_2$ thin films: Deposition by spray pyrolysis and characteristics. *Solar Energy*, 86: 1910-1919.

Dhananjay; Nagaraju, J.; Krupanidhi, S. B. (2006) Growth and transport properties of $CuInSe_2/ZnO$ heterostructure solar cell. *Materials Science and Engineering B* 127:12–16

Dhankhar, M., Singh, O.P., Singh, V.N. (2014) Physical principles of losses in thin film solar cells and efficiency enhancement methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.40:214-223.

Dias, M. S. C. (2003) Shell Solar: eletrificação rural e desenvolvimento sustentável. Disponível em: < http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000220script=sci_arttext > (acesso em: 12/07/2019).

Dornelles, K. A. (2008) Absorbância Solar de Superfícies Opacas: Métodos de Determinação e Base de Dados para Tintas Látex Acrílica e PVA. Tese de Doutorado. Campinas, Universidade Estadual de Campinas.

Fahrenbruch, M. B., Bube, R. H. (1983) Fundamentals of solar cell and photovoltaic solar energy conversion. Academic Press, New York.

Faria Filho, F. M., (2012) Compostos do sistema ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ dopados com Er para aplicação óptica. Dissertação de mestrado – Goiânia – GO, Universidade Federal de Goiás – UFG.

Ferreira, A., Kunh, S.S., Fagnani, K.C., Souza, T., Tonezer, C., Santos, G.R., Araújo, C. H. (2018) Economic overview of the use and production of photovoltaic solar energy in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81:181–191

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.

Garcia, S. F. J., Conde, O. A., Liou J.J. A parasitic series resistance-independent method for device-model parameter extraction. *IEE Proc -Cvcuzts Devices Syst.* 43:68-70.

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.

Griffiths, D. (1981) Introduction to Electrodynamics.3.d. New Jersey: Prentice Hall, 286p.

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 CuInSe_2 . *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.

Hamrounia, S., Alkhalifah, M. F., Saad, B. K. (2014) Preparation and characterization of CuInSe_2 electrodeposited thin films annealed in vacuum. *Applied Surface Science* 292 :231– 236.

Hergert, F., Hock, R., Schorr, S. (2006) Ternary chalcopyrite compounds without tetragonal deformation in the ternary system $\text{Cu}(\text{Al,Ga,In})(\text{S, Se, Te})_2$. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91: 44-46.

Hosenuzzamana, M., Rahim, N.A., Selvaraj, J., Hasanuzzaman, M., Nahar, A. (2015) Global prospects, progress, policies, and environmental impact of solar photovoltaic power generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41:284–297.

Islam, M.A., Tanveer Karim, A.M.M., Badrul, A.K.M., Khan, M.K.R., Khan, K.A. (2017) Opto-transport properties of e-beam evaporated annealed CuInSe_2 thin films. *Surfaces and Interfaces* 8:170-175.

IEA. Energy Outlook 2018. Série de Relatórios de Mercado: Eficiência Energética 2018 Disponível em <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/name-49561-en.html>> (acessado em 12/07/2019).

Jaffe, J. E., Zunger, A. (1983) Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS_2 , CuGaS_2 , CuAlSe_2 , CuGaSe_2 and CuInSe_2 . *Physical Review*, 28: 5822-5847.

Junior, M. P. L. (2009) Estudo do mecanismo de deposição de filmes finos de

nitreto de boro assistida por feixe de ions. Dissertação (Mestrado em Ciências) – São Paulo – SP – Universidade de São Paulo (Instituto de Física), 95p.

Kegao, L., Yong, X., Qilei, S., Huiping, L., Haiyang, W. (2019) Characterization of structure and physical proprieties of CuInSe_2 films prepared from chlorides under different conditions. *Results in Physics* 12:766-770.

Khudayer, I. H. (2017) Study of Physical and Optoelectronic Properties of CuInSe_2 /Si Heterojunction Solar Cells. *Energy Procedia*, 119:507-517.

Kim, C.R., Seung, Y. H., Chih, H., Chang, T. J. L. (2010). Synthesis and characterization of CuInSe_2 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.

Koo, B. R., Bae, J. W. (2019) Optoelectronic multifunctionality of combustion-activated fluorine-doped tin oxide films with high optical transparency. *Ceramics International* 45:10260-10268

Li G., Jin Y, Akram M.W., Chen X.(2017) Research and current status of the solar photovoltaic water pumping system–A review. *Renew Sustain Energy* 79:440–58.

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

Li, C.J., Li, C.X., Wang, M. (2005) Effect of spray parameters on the electrical conductivity of plasma-sprayed $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ coating for the cathode of SOFCs. *Surface and Coatings Technology* 198:278–282.

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.

Lengruber, T. Z. G. (2014) Filmes nanoestruturados de óxido de zinco para aplicação em conversão fotovoltaica de energia. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, 124p.

Luz, M. S. (2007) Efeito Hall em supercondutores. Tese (Doutorado em supercondutividade aplicada) Lorena – São Paulo Universidade de São Paulo, 107 p.

Magalhães, E. C. (2006) Propriedades Ópticas de Filmes Finos de Dióxido de Estanho. *Programa de Pós-Graduação em Física - UFBA*. Salvador, Bahia, Brasil.

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

Malvino A. P., (2000). *Princípios de Eletrônica VI edição. Amplificadores Operacionais*. 683-700.

Manhanini, C. S. (2015) Produção e caracterização de filmes de Cu_{1-x}In_xSe₂ depositados por spray-pirólise. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, 98p.

Manhanini, C. S., Junior, H. R. P. (2017) Influência da temperatura de deposição nas propriedades de filmes de disseleneto de cobre e índio depositados por spray-pirólise. *Materia-Rio de Janeiro*. 22:11910-8.

Manhanini, C. S., Junior, H. R. P. (2017) Filmes de disseleneto de cobre e índio depositados por spray-pirólise. *Cerâmica*. 63:233-237.

Márquez, E., Ramirez-Malo, J., Villares, P., Jiménez-Garay, R., Swanepoel, R. (1995) Optical characterization of wedge-shaped thin films of amorphous arsenic trisulphide based only on their shrunk transmission spectra. *Thin Solid Films*. 254: 83-91.

Meglali, O., Attaf, N., Bouraiou, J., Ainda, M.S., Medjahdi, G. (2013) Chemical bath composition effect on the properties of electrodeposited CuInSe_2 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.

Montovani, S. C. (2015) Filmes de Cobaltita Férrica de Bário Dopados com Estrôncio Depositados por Spray-Pirólise para Aplicação em PaCOS-TI. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual Norte Fluminense – UENF, 101p

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.

Noufi, R., Axton, R., Herrington, C., Deb, K. (1983) Electronic properties versus composition of thin films of CuInSe_2 . *Applied Physics Letters* 45:668.

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

OPEP. Outlook mundial de petróleo 2013. Secretaria, Organização dos Países Exportadores de Petróleo: Viena, Áustria; 2013. Disponível em www.opec.org (acessado em 2013/02/12).

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.

Pereira, C. D., Marinoski, D. L., Lamberts, R., Guths, S. (2015) Guia de medição e cálculo para refletância e absorvância solar em superfícies opacas. vol. 1 Disponível em http://cb3e.ufsc.br/sites/default/files/Guia_medicao_refletancia_CB3E_v1.pdf (acessado em 2016/09/12).

Rabeh, M. B., Khedmi, N., Fodha, M. A., Kanzari, M. (2014) The effect of thickness on optical band gap and N-type conductivity of CuInS_2 Thin Films Annealed in Air Atmosphere. *Energy Procedia* 44:52 – 60.

Razykov, T., Ferekides, C.S., Stefanakos, E., Upadhyaya, H. M. (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.

Rezende, S.R (2004). *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*.1.ed. Editora Livraria da Física, 542p.

Rocha, O. P. (2017) Implementação de um sistema de spray pirólise automatizado para deposição de filmes cerâmicos com gradiente de funcionalidade e dispositivos multicamadas. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, 151p.

Roman, L., Valaski, R., Canestraro, C., Magalhães, E., Persson, C., Ahuja, R., Da Silva, A.F. (2006). Optical band-edge absorption of oxide compound SnO_2 . *Applied Surface Science* 252:5361–5364.

Rossa, C.H, Dias J.B., Macagnan, M.H.(2014) Simulation of energy production in gridconnected photovoltaic systems from measured and calculated data from clear sky radiation model. *J Sol Energy Eng.* 1:15-17.

Rüther, R, Salamoni, I. T. (2011) O potencial dos setores urbanos brasileiros para a geração de energia solar fotovoltaica de forma integrada às edificações. 1ed. Editora Pallotti, 225-244p.

Sampaio, P.G.V., González, M.O.A. (2017) Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 74:590–60.

Sanjaysinh, M. C., Sunil, H. C., Deshpande, M.P., Jiten P. T., AnKurkumar J. K. (2018) Characterization of CBD deposited CuInSe₂ thin film. *Materials Science in Semiconductor Processing* 74:329-335.

Schaeffer R, Szklo AS, de Lucena AFP, Borba BSMC, Nogueira LPP, Fleming FP (2012). Energy sector vulnerability to climate change: a review. *Energy* 38:1–12.

Sankir, N., Aydin, E., Uluer, E., Parlak, M.(2013)Preparation and characterization of cost effective spray pyrolyzed absorber layer for thin film solar cells. *Solar Energy* 95:21–29.

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

Serway, R. A. (2003) *Eletricidade, Magnetismo e Ótica*. Rio de Janeiro: LTC, 3, p.497-563.

Silva, M. V., David, D. G., & Novais, Z. R. (2010). *Fabricação de filmes finos de CuInSe₂ por eletrodeposição para fabricação de células fotovoltaicas*. CBENS. Belém do Pará: CBENS.

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

Taesoo D. L., Abasifreke U. E. (2017) A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 70:1286–1297

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

Tolmasquim MT. *Renewable energy, hydro, biomass, wind, solar, oceanic* (in portuguese). Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisa Energética (EPE); 2016.

Zilles, R., Macêdo, W. (2012) *Sistemas Fotovoltaicos Conectados à Rede Elétrica*. São Paulo – SP: Editora Oficina de Texto.

Xue, J. (2017) Photovoltaic agriculture - new opportunity for photovoltaic applications in China. *Renew Sustain Energy Rev* 73:1–9.

Wang, D.; Shi, P., Chen Y., Yan S.(2019) Electrochromic behavior of fluorine-doped tin oxide film via guided motion of Li ions. *Journal of Alloys and Compounds* 771: 100-105

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