



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**MEDIDAS DE FOTOCONDUTIVIDADE EM FILMES FINOS
DE TiO₂, CIS E IS**

MARCOS ANTÔNIO GONÇALVES FONTES

SALVADOR, BA – BRASIL

2021

Dissertação apresentada à Pós-Graduação em Física da Universidade Federal da Bahia, como parte integrante dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Física, Área de Física do Estado Sólido.

Marcos Antônio Gonçalves Fontes

**Medidas de fotocondutividade em filmes finos
de TiO₂, CIS e IS**

Prof. Dr. Denis G. F. David
Orientador

Salvador, BA – Brasil

2021

Agradecimentos

À minha família que mesmo com esse turbilhão de acontecimentos conseguiu se manter forte e unida.

À minha esposa que vem me dando apoio e suporte em todos os momentos.

Ao meu orientador, Prof. Denis, por sempre estar disposto a tirar minhas dúvidas e acreditar em mim durante todo o processo.

Aos meus colegas de laboratório, em especial a Nuno, Yuri, Vagner e Erick, que tiravam dúvidas e me ajudavam sempre que possível.

Aos professores Marcus e Thierry pelo suporte dado a toda a pesquisa e construção do estudo.

Aos colegas do LabSolar.

Não posso deixar de levar a memória o finado professor Jailton, pelas conversas e discussões no LaPo.

In memoriam das minhas avós Maria do Carmo e Valdira.

Resumo

Com melhorias na qualidade de vida e com os processos industriais avançando a demanda da matriz energética mundial está aumentando, para suprir essa necessidade é de suma importância a procura por fontes de energia alternativas. Uma delas é a energia solar, onde as células solares de silício possuem a maior parte da fatia do mercado fotovoltaico, as células de filmes finos tendo apenas uma pequena. No entanto, essas células têm um potencial interessante em termos de custo de fabricação. Elas são fabricadas com a deposição de uma ou mais camadas de materiais fotovoltaicos em um substrato, podendo ser o vidro, plástico ou metal.

Esse trabalho de Mestrado visa a determinar a condutividade das amostras de filmes finos de TiO_2 , CuInSe_2 , In_2Se_3 depositados em um substrato de vidro revestido por um filme condutor transparente de SnO:F para a fabricação de células de Perovskite e de CIS. Foi observada a influência do fenômeno ligado às barreiras na região de fronteira dos grãos, que limita a propagação da foto-corrente nos filmes. Foi também observado a mudança da condutividade pelos portadores de carga foto-gerados no semiconductor quando submetido à radiação de luz emitida por LEDs a diferentes comprimentos de onda (400 nm, 462 nm, 591 nm e 647 nm).

Abstract

With improvements in the quality of life and with industrial processes advancing the demand of the world energy matrix is increasing, to supply this need is of paramount importance the demand for alternative energy sources. One of them is solar energy, where silicon solar cells hold the bulk of the photovoltaic market, thin film cells having only a small one. However, these cells have interesting potential in terms of manufacturing cost. They are manufactured by depositing one or more layers of photovoltaic materials on a substrate, such as glass, plastic, or metal.

This Master's work aims to determine the conductivity of the samples of thin films of TiO_2 , CuInSe_2 , In_2Se_3 deposited on a glass substrate coated by a transparent conductive film of $\text{SnO}_2:\text{F}$ for the manufacture of Perovskite and CIS cells. It was observed the influence of the phenomenon connected to the barriers in the frontier region of the grains, which limits the propagation of the photocurrent in the films. It was also observed the change of conductivity by photogenerated charge carriers in the semiconductor when subjected to light radiation emitted by LEDs at different wavelengths (400 nm, 462 nm, 591 nm, and 647 nm).

“Do. Or do not. There is no try”

Yoda

Figuras

Figura 1 – Distribuição média anual da irradiância solar ao longo da superfície da Terra.....	13
Figura 2 – Preenchimento das bandas: materiais condutores e isolantes.....	19
Figura 3 – Semicondutor intrínsecos.....	20
Figura 4 – Semicondutores dopados ou extrínsecos.....	20
Figura 5 – Curva da corrente I_D X V_G segundo Levinson.....	27
Figura 6 – Amostra (Vidro + SnO_2) + semicondutor (CIS ou IS).....	29
Figura 7 – Amostra em contato com os eletrodos.....	30
Figura 8 – Micrografia de uma amostra de $\text{SnO}_2\text{:F}$ mostrando seu aspecto granular.....	30
Figura 9 – Amostra de TiO_2 preparada pelo método do Doctor-blade.....	32
Figura 10 – Micrografia da amostra de TiO_2 preparada pelo método do Doctor-blade.....	32
Figura 11 – Secção transversal da amostra de TiO_2	33
Figura 12 – Amostra de CIS preparada por eletrodeposição.....	33
Figura 13 – Secção transversal da amostra de CIS preparada por eletrodeposição.....	34
Figura 14 – Curvas corrente x tensão no CIS.....	35
Figura 15 – Amostra de IS preparada por eletrodeposição.....	35
Figura 16 – Micrografia de uma amostra de IS crescida no $\text{SnO}_2\text{:F}$ por eletrodeposição.....	36
Figura 17 – Esquema da bancada de teste.....	38
Figura 18 – Espectros dos LEDs	40
Figura 19 – Esquema do efeito Peltier na célula.....	40
Figura 20 – Foto tirada da câmara térmica.....	41
Figura 21 – Equipamento em que a amostra é colocada.....	41
Figura 22 – Curva Corrente x Tensão no TiO_2 no escuro e ajuste da lei de Seto.....	43
Figura 23 – Curva Corrente x Tensão no CIS no escuro e ajuste da lei de Seto.....	44

Figura 24 – Curva Corrente x Tensão no CIS com iluminação a 400 nm e ajuste da lei de Seto às medidas.....	45
Figura 25 – Curva Corrente x Tensão no CIS com iluminação a 462 nm e ajuste da lei de Seto às medidas.....	46
Figura 26 – Curva Corrente x Tensão no CIS com iluminação a 591 nm e ajuste da lei de Seto às medidas.....	47
Figura 27 – Curva Corrente x Tensão no CIS com iluminação a 647 nm e ajuste da lei de Seto às medidas.....	48
Figura 28 – Conjunto das curvas Corrente x Tensão no CIS obtidas com e sem iluminação.....	49
Figura 29 – Curva Corrente x Tensão no IS no escuro e ajuste da lei de Seto às medidas.....	51
Figura 30 – Curva Corrente x Tensão no IS com iluminação a 400 nm e ajuste da lei de Seto às medidas.....	52
Figura 31 – Curva Corrente x Tensão no IS com iluminação a 462 nm e ajuste da lei de Seto às medidas.....	53
Figura 32 – Curva Corrente x Tensão no IS com iluminação a 591 nm e ajuste da lei de Seto às medidas.....	54
Figura 33 – Curva Corrente x Tensão no IS com iluminação a 647 nm e ajuste da lei de Seto às medidas.....	55
Figura 34 – Conjunto das curvas Corrente x Tensão no IS obtidas com e sem iluminação.....	55

Tabelas

Tabela 1 – Classificação da condutividade de materiais.....	21
Tabela 2 – Relação da resistividade de alguns metais.....	24
Tabela 3 – Propriedades de condutividade do SnO ₂ :F.....	31
Tabela 4 – Relação dos LEDs utilizados.....	39
Tabela 5 – Dados coletados do experimento com corrente de escuro TiO ₂	42
Tabela 6 – Dados coletados do experimento com corrente de escuro CIS.....	44
Tabela 7 – Dados coletados aplicando radiação na faixa dos 400 nm na amostra de CIS.....	45
Tabela 8 – Dados coletados aplicando radiação na faixa dos 462 nm na amostra de CIS.....	46
Tabela 9 – Dados coletados aplicando radiação na faixa dos 591 nm na amostra de CIS	47
Tabela 10 – Dados coletados aplicando radiação na faixa dos 647 nm na amostra de CIS.....	48
Tabela 11 – Relação dos parâmetros do ajuste da lei de Seto às curvas Corrente x Tensão medidas no CIS.....	49
Tabela 12 – Dados coletados do experimento com corrente de escuro IS.....	50
Tabela 13 – Dados coletados aplicando radiação na faixa dos 400 nm na amostra de IS.....	51
Tabela 14 – Dados coletados aplicando radiação na faixa dos 462 nm na amostra de IS.....	52
Tabela 15 – Dados coletados aplicando radiação na faixa dos 591 nm na amostra de IS.....	53
Tabela 16 – Dados coletados aplicando radiação na faixa dos 647 nm na amostra de IS.....	54
Tabela 17 – Relação dos parâmetros do ajuste da lei de Seto às curvas Corrente x Tensão medidas no IS.....	56
Tabela 18 – Condutividades no CIS em função da iluminação (em $(\Omega cm)^{-1}$).....	58
Tabela 19 – Condutividades no IS em função da iluminação (em $(\Omega cm)^{-1}$).....	59

Índice

1	Introdução	12
2	Objetivos	17
2.1	Objetivo geral.....	17
2.2	Objetivos específicos.....	17
3	Condutividade nos cristais	18
3.1	Bandas de energia dos elétrons nos cristais.....	18
3.2	Semicondutores.....	19
3.3	Condutividade elétrica.....	21
3.3.1	Modelo de Drude para um gás de elétrons livres (metais).....	22
3.3.2	Condutividade dos semicondutores intrínsecos.....	24
3.3.3	Condutividade dos semicondutores extrínsecos.....	25
3.3.4	Condutividade de materiais com estrutura de grãos.....	25
4	Materiais e Métodos	29
4.1	Problemática de medição de condutividade em filmes finos.....	29
4.2	Descrição das amostras estudadas.....	30
4.2.1	O substrato e seu filme transparente condutor de SnO ₂ :F.....	30
4.2.2	Amostra de TiO ₂	31
4.2.3	Amostra de CIS.....	33
4.2.4	Amostra de IS.....	35
4.1	Montagem Experimental.....	36
4.3.1	Montagem elétrica.....	37
4.3.2	Iluminação por LED.....	38
4.3.3	Controle de temperatura.....	40
4.3.4	Aspectos mecânicos.....	41

5	Resultados.....	42
5.1	TiO ₂	42
5.2	CuInSe ₂	43
5.3	In ₂ Se ₃	49
6	Discussão.....	57
6.1	TiO ₂	57
6.2	CIS.....	57
6.3	IS.....	58
7	Conclusão.....	60
8	Referências Bibliográficas.....	61

Capítulo 1: Introdução

Com melhorias na qualidade de vida e com os processos industriais avançando a demanda da matriz energética mundial está aumentando, para suprir essa necessidade é de suma importância a procura por fontes de energia alternativas. O avanço de práticas sustentáveis também obteve crescimento nos últimos anos, dessa forma pesquisas com energias “limpas” torna-se o foco de muitos pesquisadores.

Esta necessidade advém da constatação que algumas tecnologias, que permitem a geração de energia limpa, ainda não são maduras e muitos recursos financeiros estão sendo destinados no desenvolvimento das mesmas com vistas a torná-las mais eficientes e competitivas a nível internacional (Nogueira; Cardoso, 2007).

O Sol fornece à Terra uma quantidade imensa de energia. Essa energia alimenta grandes correntes oceânicas e atmosféricas além do ciclo de evaporação e condensação que impulsiona o fluxo dos rios, tufões, furacões e tornados. No que tange a geração de energia elétrica, ao construirmos usinas hidroelétricas e eólicas, estamos utilizando o Sol indiretamente como fonte renovável. Ao utilizarmos o petróleo e o carvão, estamos utilizando o Sol, mas de maneira não renovável (Dienstmann, 2009). Em um segundo o Sol entrega para a Terra cerca de 10^{17} J de energia. Para termos de comparação a reserva de petróleo no planeta poderia fornecer uma energia estimada de 10^{22} Já esse valor representa a energia incidindo na Terra devido a iluminação do Sol em 1,5 dias.

Teoricamente a energia solar possui o potencial para suprir a demanda energética mundial se tivermos tecnologia para a produção e abastecimento prontamente disponíveis (Ehsanul et al, 2018). Essa energia pode ser aproveitada das formas mais versáteis possíveis, sendo elas através de painéis solares convertendo os elétrons excitados em eletricidade, a luz solar concentrada pode ser convertida em energia térmica para o uso direto ou indireto na produção de energia elétrica ou até em sistemas para aquecimento residencial de água.

Apesar de ser abundante, a energia solar é pouco utilizada dentro da matriz elétrica mundial. A maior parte da demanda mundial é abastecida por combustíveis fósseis, produto de biomassa antiga armazenado na superfície da Terra por milhões de anos (Branker; Pathak; Pearce, 2011). Esses combustíveis são transformados em energia útil através do processo de combustão produzindo como sub-matéria gases do efeito estufa e outros poluentes. Além disso, temos o fato de que esse material está concentrado com poucos, já os raios solares são inesgotáveis e não possui barreiras geopolíticas, como pode ser observado na Figura 1.

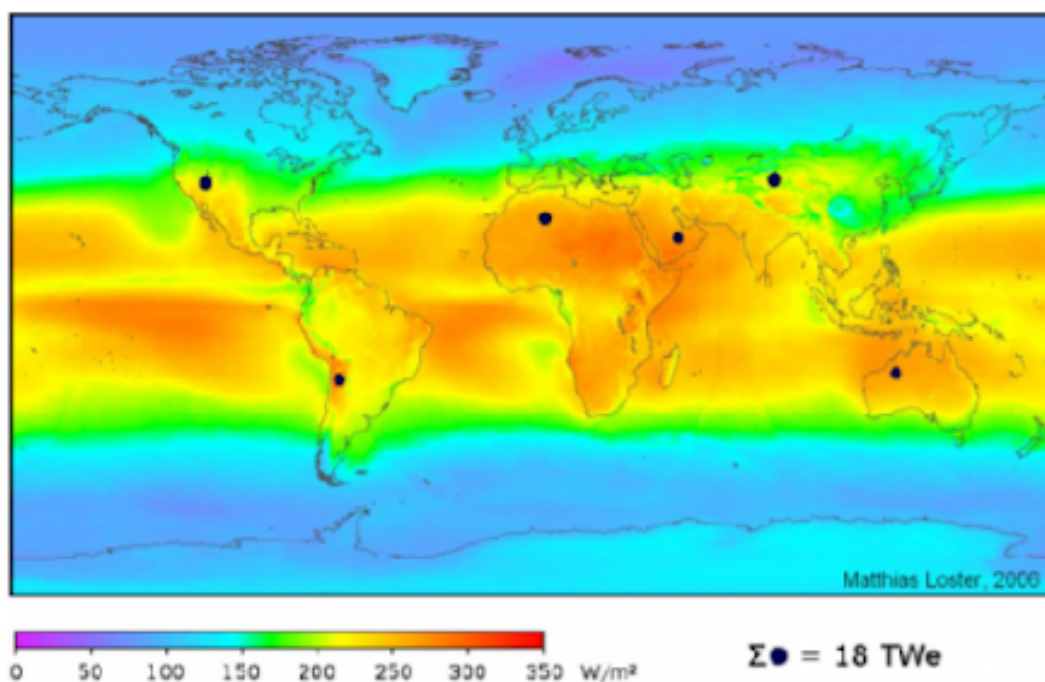


Figura 1 - A figura mostra o potencial médio de irradiância solar na superfície terrestre.

Fonte: Administração Nacional de Aeronáutica e Espaço dos Estados Unidos da América (NASA). *Clouds and the Earth's Radiant Energy System (CERES)*; 2014.

Existe uma grande lacuna entre o potencial da energia solar e o uso dela por conta do custo da capacidade de conversão. Os combustíveis fósseis são encontrados em fontes concentradas de energia, enquanto o Sol distribui de forma uniforme pela Terra em uma densidade de energia mais modesta. As pesquisas se concentram no aproveitamento dessa fonte de forma a aumentar a eficiência na conversão já que a eficiência do módulo à base de silício mono cristalino ainda é de cerca de 20% e o custo de produção de energia fotovoltaica permanece consideravelmente alto.

Com o auxílio de nanociência novas técnicas de fabricação estão sendo utilizadas e aperfeiçoadas tornando possível compreender processos, controlar estruturas dinâmicas na conversão de fótons. Novas abordagens como células ultrafinas, semicondutores orgânicos, sensibilidade à corantes (*dye sensitization*) oferecem oportunidades fascinantes para a fabricação de células mais eficientes e de maior duração.

As células produzidas com filmes finos são construídas de forma que diminua o custo do painel fotovoltaico sem comprometer o tempo de vida das células, sem que exista um dano adicional ao meio ambiente. Nos painéis solares de silício, os mais comercializados, as células

compondo um módulo são fabricadas a partir de um wafer (fatia do lingote de silício cristalizado) dopado com boro, e em seguida com fósforo para formar uma homojunção. Já os painéis produzidos com filmes finos são fabricados através da deposição de certos materiais em camadas finas no substrato do vidro ou aço inoxidável, utilizando métodos como o *sputtering*, a pirólise de spray e a eletrodeposição. Essas novas tecnologias em curso de desenvolvimento procuram reduzir significativamente o custo dos módulos fotovoltaicos, já que possibilitam a utilização de um volume menor de material para sua fabricação (Manhanini; Paes Jr., 2017) Esses procedimentos mostram-se vantajosos pelo fato de que a espessura das camadas depositadas é de apenas alguns microns enquanto os materiais cristalinos são de centenas de microns. Além disso, a criação de células fotovoltaicas flexíveis é possível com os filmes finos. A Universidade Politécnica de Hong Kong (*PolyU*) desenvolveu com sucesso células solares tandem de perovskita-silício com a maior eficiência de conversão de energia do mundo, 25,5% recentemente. (The Hong Kong Polytechnic University, 2016).

Entre os materiais com faixa de absorção ótica mais promissora para as células solares está o CuInSe_2 (disseleneto de cobre índio - CIS), uma espécie de calcopirita (Da Silva, 2010). Os compostos calcopiritas são completamente miscíveis entre si, quimicamente estáveis e variando-se as proporções desses elementos obtêm-se propriedades semicondutoras, que absorvem intensamente a radiação solar (Alaa; Afify, 2017). A calcopirita é considerada excepcional para perspectivas de aplicação fotovoltaica, se transformando em um material promissor para módulos fotovoltaicos da próxima geração. Nos últimos anos formas mono- e policristalinas de CIS foram testadas em células solares formando heterojunções com uma ampla janela de absorção com gap estreito melhorando a eficiência dessas células. As heterojunções formadas a partir da fase ordenada apresentam boa conversão (PV), enquanto a de fase desordenada apresenta resposta muito ruim (Alaa; Afify, 2017). Existe uma variedade de técnicas para a deposição em filmes finos de CIS, mas caros equipamentos de vácuo, custos de instrumentação do processo fazem com que o custo seja alto. Uma técnica que possui um baixo custo é a eletrodeposição. Essa técnica é interessante por apresentar baixo custo de aplicação a grandes áreas, não possuir gases tóxicos, além de gerar pouco descarte e se mostrar apropriada para aplicações industriais (Kang et al., 2006) (Samantilleke et al., 2011); (LI et al., 2012).

Óxidos condutores transparentes (TCOs) são fundamentalmente importantes em células solares, telas planas, diodos emissores de luz orgânicos, telas sensíveis ao toque e telas de cristal líquido. Destaca-se dentre os TCOs o dióxido de estanho SnO_2 . O dióxido de estanho SnO_2 é

um material semicondutor que pode ser obtido na forma de filmes finos e tem sido amplamente utilizado em dispositivos optoeletrônicos (Terrier, 1997). O SnO_2 chama atenção da comunidade acadêmica por suas características como estabilidade química, resistência a altas temperaturas, alta condutividade elétrica, alta transmissão no ultravioleta e alta refletância no infravermelho (Purushothaman; Dhanashakar; Muralidharan, 2009). Quando encontrado na natureza em sua forma bruta, cassiterita, o SnO_2 apresenta uma baixa condutividade, porém é possível aumentar a condutividade através do processo de dopagem. O dióxido de estanho (SnO_2) é um semicondutor do tipo n e tem um gap de energia em torno de 3,6 eV, pode ser encontrado na natureza como minério cassiterita (Borges, 2011). Devido a suas propriedades ópticas e elétricas, os filmes finos de dióxido de estanho (SnO_2) dopado com flúor (F) ou antimônio (Sb) tem se mostrado eficiente na aplicação em células solares como eletrodos transparentes (Santos, 2018). De acordo com Pereira (2018, p. 74) ao longo dos anos foram feitos aperfeiçoamentos e com o substrato de $\text{SnO}_2:\text{F}$ para crescimento de filmes finos produzidos no Laboratório de Materiais (LabMat) do Instituto de Física da UFBA com excelentes características. Como as amostras utilizadas nesse trabalho foram produzidas no LabMat, o substrato é o $\text{SnO}_2:\text{F}$.

Os filmes finos fotocondutivos estudados, como exemplo CIS, CuO , Cu_2O , SnO_2 , Perovskite, foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (AFM), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS), espectroscopia ótica.

Tendo como base a teoria de recombinação dos portadores na fronteira entre grãos e o acesso a filmes finos constituído por CIS (CuInSe_2) e IS (In_2Se_3), testes foram realizados para a observação do comportamento desses filmes sendo excitado com LEDs de diferentes comprimentos de onda. Vários pesquisadores começaram a estudar os efeitos da fronteira entre grãos em células solares multigrãos. Os cálculos mostraram que as técnicas de varredura de feixe de luz podem ser usadas para deduzir a velocidade de recombinação de portadores minoritários (Zook, 1981). Existem alguns métodos para analisar a condutividade de materiais fotovoltaicos, dentre eles o método de Van Der Pauw, quatro pontas e corrente induzida de Foucault. Para as amostras que são produzidas no LabMat, com substrato de $\text{SnO}_2:\text{F}$ existem alguns problemas na utilização dessas técnicas. Nos casos do método de Van Der Pauw e quatro pontos a corrente aplicada pode atravessar o filme e circular pelo $\text{SnO}_2:\text{F}$, medindo apenas a condutividade do eletrodo transparente. Para a corrente induzida de Foucault, o problema está

na frequência do campo eletromagnético aplicado. O que deve ser feito é encontrar um modo de atravessar uma corrente, por todo o filme semicondutor, de forma perpendicular a sua superfície da amostra criando um contato elétrico na superfície do filme estudado e fechando o circuito de medida pelo filme de CIS (CuInSe_2) e IS (In_2Se_3).

Capítulo 2: Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de uma bancada de testes de fotocondutividade para as amostras de filmes finos semicondutores produzidas pelo LabMat do Instituto de Física.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar a condutividade em semicondutores.
- Analisar propriedades das amostras de CIS, IS e TiO₂.
- Testar eletrodos para conexão com as amostras de filmes finos semicondutores.
- Desenvolver acoplamento que facilite a reutilização sem que haja danos nas amostras utilizadas.
- Estabelecer um modelo para a análise dos dados de filmes finos de CIS, IS e TiO₂.

Capítulo 3: Condutividade dos semicondutores

Neste capítulo iremos definir e verificar matematicamente como pode-se medir o fluxo de fotoelétrons em um semicondutor.

Se um cristal possui na unidade de célula primitiva um número ímpar de elétrons o cristal é classificado como condutor, se esse número for par o cristal só pode ser classificado como condutor se a banda de condução e a banda de valência não forem separadas por um *bandgap* (banda de energia proibida). Se houver separação pela banda de energia proibida ele será um isolante.

Existe a possibilidade de quando o gap de energia for suficientemente estreito, alguns elétrons que ocupam estados no topo da banda de valência podem ganhar energia térmica e se transferir para estados vazios na banda de condução dessa forma temos um semicondutor (Kittel, 2006). No processo de formação de um semicondutor ocorrem defeitos estruturais como vacância, fazendo com que existam níveis de energias adicionais entre a banda de valência e a de condução. Por meio da medida da fotocondutividade podemos detectar os estados localizados entre o nível de Fermi e a banda de condução. A fotocondutividade é a propriedade que certos materiais apresentam de se tornarem condutores pela ação da luz. Quando um semicondutor absorve fótons de energia apropriada, são criados pares elétrons buracos que conduzem a um aumento da condutividade elétrica, que é proporcional ao fluxo de fótons (Araújo, 2015).

3.1 Bandas de energia dos elétrons nos cristais

Em materiais sólidos, as interações entre os átomos transformam a camada de valência em uma banda de níveis de energia chamada banda de valência. Os elétrons de valência estão confinados a essa banda. Quando um elétron adquire energia adicional suficiente, ele pode deixar a camada de valência, tornar-se um elétron livre e existir no que é conhecido como banda de condução. A diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução é chamada de gap de energia ou band gap. Esta é a quantidade de energia que um elétron de valência deve ter para saltar da banda de valência para a banda de condução. Uma vez na banda de condução, o elétron está livre para se mover por todo o material e não está preso a nenhum átomo.

A Figura 2 mostra diagramas de energia para isolantes e condutores. O gap de energia ou band gap é a diferença entre dois níveis de energia e os elétrons “não são permitidos” neste gap de energia com base na teoria quântica. Embora um elétron possa não existir nesta região,

ele pode “saltar” através dela sob certas condições. Para isolantes, a lacuna pode ser ultrapassada apenas quando ocorrem condições de ruptura - como quando uma tensão muito alta é aplicada ao material. O band gap é ilustrado na Figura 2 (b) para isolantes. Nos condutores, a banda de condução e a banda de valência se sobrepõem, de modo que não há gap, como mostrado na Figura 2 (a). Isso significa que os elétrons na banda de valência se movem livremente para a banda de condução, de modo que sempre há elétrons disponíveis como elétrons livres.

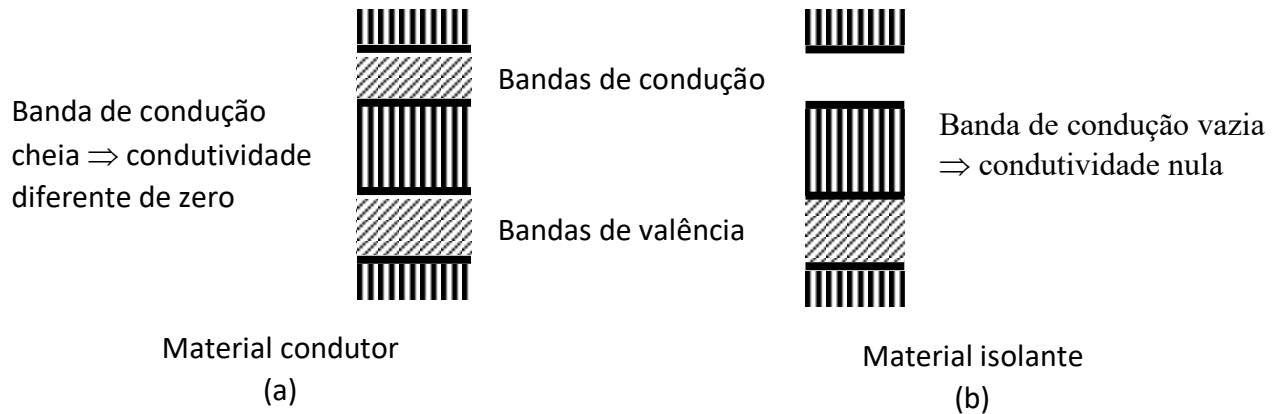


Figura 2 – Preenchimento das bandas: materiais condutores (a) e isolantes (b). As regiões proibidas estão com traços verticais, as regiões ocupadas com traços inclinados. Fonte: Produzido pelo autor.

3.2 Semicondutores

Um semicondutor é um material que está entre condutores e isolantes em sua capacidade de conduzir corrente elétrica. Nos semicondutores, o band gap é menor, permitindo que um elétron na banda de valência salte para a banda de condução por excitação térmica. O band gap depende do material semicondutor. Em termos de bandas de energia, os semicondutores podem ser definidos como aqueles materiais que têm uma banda de condução quase vazia e uma banda de valência quase cheia com um gap de energia muito estreito (da ordem de 1 eV) separando os dois. A figura 3 nos mostra um esquema de acordo com o princípio de bandas de energia de semicondutores.

Um semicondutor em seu estado puro (intrínseco) não é um bom condutor nem um bom isolante. Os semicondutores de elemento único são caracterizados por átomos com quatro elétrons de valência, como o germânio e o silício. O silício é o semicondutor mais comumente usado. Semicondutores binários, como arseneto de gálio, fosfeto de índio, nitreto de gálio, carbeto de silício e germânio de silício foram também desenvolvidos.

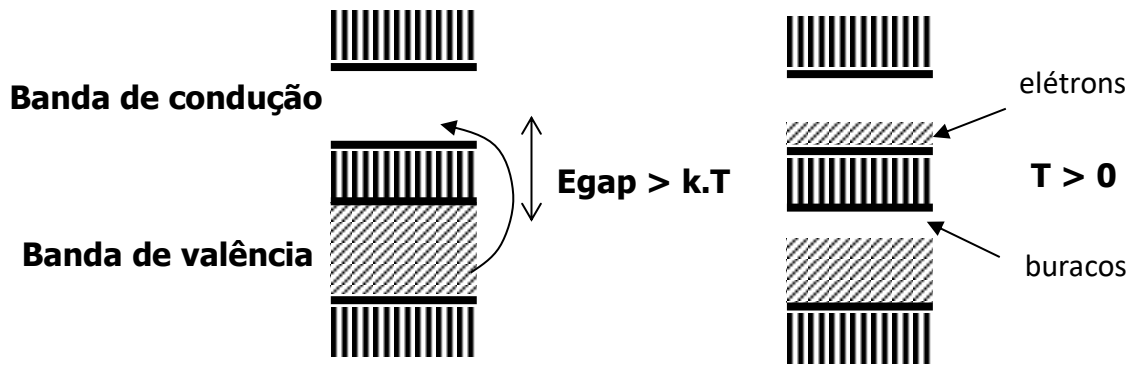


Figura 3 – Semicondutores intrínsecos possuem o mesmo número de buracos e elétrons livres ($n = p$). Fonte: Produzido pelo autor.

O germânio puro e o silício possuem band gap de 0,72 eV e 1,1 eV respectivamente. A diferença de energia é tão pequena, que mesmo à temperatura ambiente normal há muitos elétrons que possuem energia suficiente para saltar através da região proibida, entre as bandas de valência e de condução.

Aqueles semicondutores intrínsecos aos quais alguma impureza adequada ou agente de dopagem ou dopagem foi adicionado em quantidades extremamente pequenas (cerca de 1 parte em 10^8) são chamados de semicondutores extrínsecos ou de impureza. Dependendo do tipo de material de dopagem utilizado, os semicondutores extrínsecos podem ser subdivididos em duas classes: Semicondutores tipo N e semicondutores do tipo P.

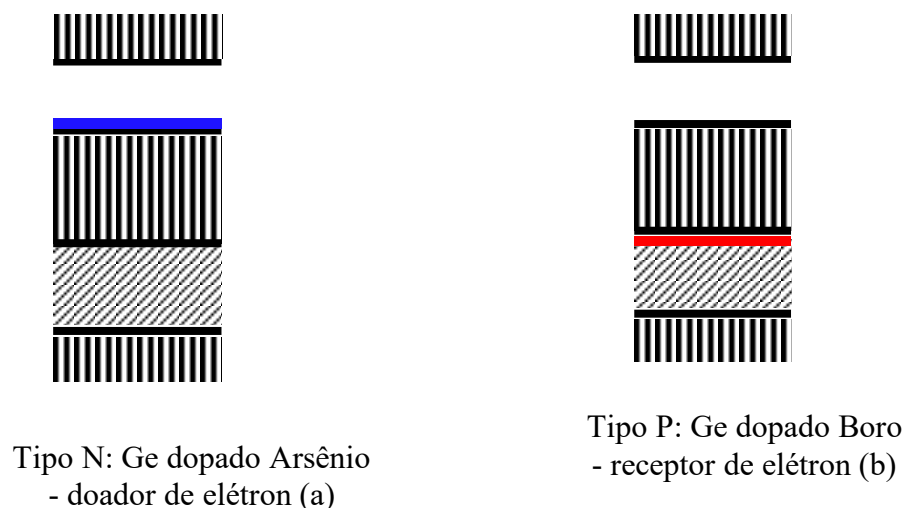


Figura 4 - Semicondutores dopados ou extrínsecos. Em azul: elétrons doados, em vermelho: elétrons capturados. Fonte: Produzido pelo autor.

Este tipo de semicondutor é obtido quando um átomo pentavalente como o arsênio (As) é adicionado ao cristal de germânio puro. A partir dessa dopagem um elétron do arsênio ganha

liberdade de mobilidade, podendo transitar na banda de condução com a aplicação de campo elétrico ou aumento de energia térmica. Vê-se a partir da descrição acima que em semicondutores do tipo N, os elétrons são os portadores majoritários, enquanto os buracos constituem os portadores minoritários. Um exemplo desse tipo de semicondutor está na Figura 4 (a).

O semicondutor de tipo P é obtido quando traços de um átomo trivalente como o boro (B) são adicionados a um cristal de germânio puro. Neste caso, os três elétrons de valência do átomo de boro formam ligações covalentes com quatro átomos de germânio circundantes, mas uma ligação é deixada incompleta e dá origem a um buraco. A Figura 4 (b) mostra através da teoria de bandas como funciona o semicondutor de germânio dopado com boro.

Assim, o boro, que é chamado de impureza aceitadora, causa tantos buracos positivos em um cristal de germânio quanto átomos de boro, produzindo assim um semicondutor extrínseco do tipo P. Neste tipo de semicondutor, a condução se dá pelo movimento de buracos na banda de valência.

3.3 Condutividade elétrica

A tabela seguinte é uma tentativa de classificação dos materiais entrando na fabricação de células fotovoltaicas de filmes finos. Mostra a diversidade dos tipos encontrados. Por essa razão é importante abordar as diversas teorias aplicáveis a esses materiais.

Tabela 1 – Classificação da condutividade de materiais.

Material	Tipo de condutividade
Vidro (substrato)	Isolante, $\sigma = 0$
SnO ₂ :F (filme transparente condutor)	Condutor (quase metal)
CIS (semicondutor de tipo P)	Semicondutor “extrínseco” condutividade fraca devida aos buracos, mas a princípio pouco dependente da temperatura
IS (semicondutor de tipo N)	Semicondutor “extrínseco” condutividade fraca devida aos elétrons, mas a princípio pouco dependente da temperatura

3.3.1 Modelo de Drude para um gás de elétrons livres (metais)

Nesse modelo, é suposto que os elétrons livres vão ficar acelerados pelo campo elétrico, mas que as colisões com os íons e defeitos da rede cristalina vão freá-los, de tal maneira que a densidade de corrente \vec{j} , é dada pela lei de Ohm $\vec{j} = \sigma_0 \cdot \vec{E}$ onde σ_0 é a condutividade do cristal e \vec{E} o campo elétrico.

A equação do movimento de um elétron tendo a velocidade \vec{v} segundo a direção do campo é:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{f} - e\vec{E}$$

Onde \vec{f} é uma força de atrito à origem da resistência do cristal. Se o atrito for considerado viscoso ele pode ser escrito:

$$\vec{f} = -\frac{m\vec{v}}{\tau}$$

Nessa expressão τ tem evidentemente a dimensão de um tempo. Ele se chama tempo de relaxação dos elétrons. Ele é ligado ao livre caminho médio e à velocidade média de um elétron entre duas colisões:

$$\tau \approx \frac{\bar{l}}{\bar{v}}$$

Essa hipótese do tempo de relaxação é uma maneira cômoda de levar em conta as colisões. Aqui se supõe τ independente de v : isso é válido somente na primeira aproximação. τ é da ordem de 10^{-14} s para os metais à temperatura ordinária.

Nessas condições a equação do movimento se escreve:

$$m \left(\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{\vec{v}}{\tau} \right) + e \cdot \vec{E} = 0$$

Essa equação diferencial tem como solução geral a soma de uma solução particular da equação completa e a solução geral da equação $m \left(\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{\vec{v}}{\tau} \right) = 0$. Essa solução tem a forma $\vec{v} = \vec{v}(0) \cdot e^{-t/\tau}$.

Ela se amortece com a constante de tempo τ (regime transitório). Pode-se dizer ainda que τ é o tempo que o sistema de elétrons precisa para voltar no equilíbrio quando ele foi

perturbado. Quando o campo elétrico existe com um tempo grande em comparação a τ , o regime permanente é alcançado e tem-se:

$$\vec{v} = -\frac{e\tau}{m} \cdot \vec{E} = -\mu \cdot \vec{E},$$

Se tiver n elétrons por unidade de volume, a densidade de corrente é:

$$\vec{j} = (-ne) \left(-\frac{e\tau}{m} \vec{E} \right) = ne^2 \frac{\tau}{m} \vec{E}$$

A condutividade é então:

$$\sigma_0 = \frac{n \cdot e^2 \cdot \tau}{m} = n \cdot e \cdot \mu \quad \text{onde } \mu = \frac{e\tau}{m} \text{ é a mobilidade dos elétrons.}$$

Em um semicondutor, tem dois tipos de portadores: os elétrons de densidade n , de massa efetiva m_n , de tempo de relaxação τ_n , e de carga $-e$, e os buracos de densidade p , de massa efetiva m_p , de tempo de relaxação τ_p e de carga $+e$. As condutividades se adicionam:

$$\sigma = \frac{n \cdot e^2 \cdot \tau_n}{m_n} + \frac{p \cdot e^2 \cdot \tau_p}{m_p} = n \cdot e \cdot \mu_n + p \cdot e \cdot \mu_p$$

Onde $\mu_n = \frac{e\tau_n}{m_n}$ e $\mu_p = \frac{e\tau_p}{m_p}$ são as respectivas mobilidades dos portadores.

Esse modelo se aplica bem aos metais onde pode se considerar a densidade de elétrons de condução constante. Então na expressão $\sigma_0 = \frac{n \cdot e^2 \cdot \tau}{m} = n \cdot e \cdot \mu$, a única dependência com a temperatura é do tempo de relaxação.

Demonstra-se que o tempo de relaxação dos elétrons livres é em primeira aproximação inversamente proporcional à temperatura absoluta. Então se acha que a resistividade de um metal varia linearmente com a temperatura: $\rho(T) = \rho_0(1 + \alpha(T - T_0))$.

Praticamente, observa-se desvio dessa resposta linear por causa:

- da dilatação da rede,
- da influência de T sobre a energia cinética dos elétrons livre,
- da pureza do metal.

Tabela 2 – Relação da resistividade de alguns metais. Fonte: *Les capteurs en instrumentation industrielle, Georges Ash e colaboradores, Dunod (5ª edição), 1998*

Material	Cobre	Níquel	Platina	Tungstênio
Grandeza				
ρ ($\Omega.m$)	$1,72.10^{-8}$	$10,0.10^{-8}$	$10,6.10^{-8}$	$5,52.10^{-8}$
α_T ($^{\circ}C^{-1}$)	$3,9.10^{-3}$	$4,7.10^{-3}$	$3,9.10^{-3}$	$4,5.10^{-3}$
$T_{fusão}$ ($^{\circ}C$)	1083	1453	1769	3380

Caso do SnO₂:F:

Um caso interessante é o do óxido de estanho dopado com flúor e cloro que confere ao óxido uma forte condutividade. Ele é um quase-metal já que sua banda de condução está ocupada por uma concentração de elétrons elevada. Então a teoria de Drude se aplica bem. (Da Silva, 2007); (David; Da Silva; Cerqueira, 2013)

3.3.2 Condutividade dos semicondutores intrínsecos

Ao contrário dos metais onde a densidade eletrônica é constante e a temperatura influencia unicamente a mobilidade, nesse caso é essencialmente a densidade de cargas livres que é afetada pela temperatura.

A agitação térmica autoriza a passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução, o que aumenta o número de pares elétron – buraco. O número de pares assim formadas por unidade de tempo e de volume é:

$$G = A.T^a \cdot \exp(-q.E_i/k.T)$$

onde **T** é a temperatura absoluta no semicondutor e E_i a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução, **A** e **a** são constantes do material. Mas os elétrons e os buracos podem se recombinar. O número de recombinação por unidade de tempo e de volume é: **R = r.n.p** onde **r** é o coeficiente de recombinação. Mas como para conservar a neutralidade do meio **n = p**, acha-se: **R = r.n²**

No equilíbrio: $G = R$. Então, acha-se: $n = \left(\frac{A.T^a}{r} \right)^{1/2} \cdot \exp(-q.E_i/2.k.T)$

Levando em conta a influência de T sobre a mobilidade dos elétrons e dos buracos, achase: $\sigma = C.T^b \cdot \exp(-q.E_i/2.k.T)$ onde E_i , C e b são constantes características do material. Tipicamente b varia de 1 a 4. Assim explica-se a forma da variação da resistividade nos semicondutores: $\rho(T) = \rho_0 \cdot \exp(B.(1/T - 1/T_0))$.

Observa-se que a resistividade dos semicondutores intrínsecos diminui com a temperatura, ao inverso dos metais.

3.3.3 Condutividade dos semicondutores extrínsecos

No caso dos semicondutores extrínsecos a densidade de portadores de carga varia pouco com a temperatura. Então o modelo de Drude para condutividade pode ser aplicado tanto para o semicondutor de tipo P, como no caso do CIS com lacunas como portadores majoritários, quanto de tipo N, como no caso do IS com elétrons como portadores majoritários. (Ribeiro; David; Silva, 2020)

Então podemos aceitar condutividades se comportando como:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_n}{m_n} + \frac{pe^2\tau_p}{m_p} = ne\mu_n + pe\mu_p$$

Com $n \ll p$ no caso do CIS e $n \gg p$ no IS.

No entanto as mobilidades nesses materiais são bem menores do que num metal porque, além das colisões elásticas com os núcleos da rede, podemos ter diminuição da condutividade por causa de impurezas que aumentam as probabilidades de colisão. Enfim, devido à estrutura granular ou fractal desses materiais (ver Figuras 9, 11, 12, 14 e 17), há necessidade de considerar a teoria de condução entre grãos.

3.3.4. Condutividade de materiais com estrutura de grãos

O comportamento não linear das curvas I x V medidas pode surgir da condutividade entre grãos como descrito por Seto (Seto, 1975). Achamos uma lei corrente x tensão, ($I_A \times V_A$) supondo que a corrente atravessa N grãos no semicondutor:

$$V_A = N(V_{TI} + V_{gr\tilde{a}o})$$

onde:

$$V_{TI} = \frac{kT}{q} \ln \left(1 + \frac{I_A}{I_{TI}} \right) \quad \text{e} \quad V_{gr\tilde{a}o} = R_{gr\tilde{a}o} I_A$$

V_{TI} corresponde à emissão termiônica:

$$J_{TI} = \alpha T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{kT} - 1\right) \right].$$

Acha-se:

$$I_{TI} = J_{TI}A = A\alpha T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{kT} - 1\right) \right]$$

Onde A é a área de contato entre grãos. E para a parte puramente ôhmica:

$$R = NR_{grão}$$

$R_{grão}$ é ligado a condutividade do semiconductor dentro do grão:

$$R_{grão} = \frac{\rho l}{S} = \frac{l}{\sigma S}$$

Onde l é o comprimento do grão entre dois contatos, e S é sua seção. Com:

$$\sigma = n_e \mu_e + n_h \mu_h$$

Onde n_e e n_h são as concentrações de portadores (elétrons e buracos) e μ_e e μ_h são as mobilidades. Levando em conta a fotocondutividade, as concentrações podem ser escritas:

$$n_e = n_e^0 + \delta n \quad \text{e} \quad n_h = n_h^0 + \delta n$$

Onde δn é a concentração de pares produzidos pela absorção de luz. Conduz à condutividade com iluminação:

$$\sigma = \sigma_0 + \delta n(\mu_e + \mu_h)$$

Onde σ_0 é a condutividade no escuro:

$$\sigma_0 = n_e^0 \mu_e + n_h^0 \mu_h$$

Voltando à resistência medida, obtemos:

$$R = \frac{L}{[\sigma_0 + \delta n(\mu_e + \mu_h)]S}$$

Onde $L = Nl$ corresponde aproximadamente à espessura do filme. A medida da corrente de escuridão permite determinar:

$$R_0 = \frac{L}{\sigma_0 S}$$

Com iluminação o aumento da corrente permite medir $\delta n(\mu_e + \mu_h)$.

A lei podendo ser diretamente comparada às curvas experimentais pega a forma:

$$V_A = V_{TI}^0 \ln \left(1 + \frac{I_A}{I_{TI}} \right) + RI_A$$

É uma lei ligando V_a a I_a com três parâmetros: V_{TI}^0 , I_{TI} e R com $V_{TI}^0 = N \frac{kT}{q}$, a serem determinados pela comparação teoria - experiência.

Segundo Levinson (1982) o estudo sobre o modelo de armadilhas no limite de grãos foi utilizado com sucesso, este modelo descreve a dependência da condutividade do policristais de Si na concentração do doador e na densidade das armadilhas. Além de Levinson, Baccarni et al 1978 obteve sucesso no seu trabalho modelando a condutividade de semicondutores com o modelo de fronteira entre grãos.

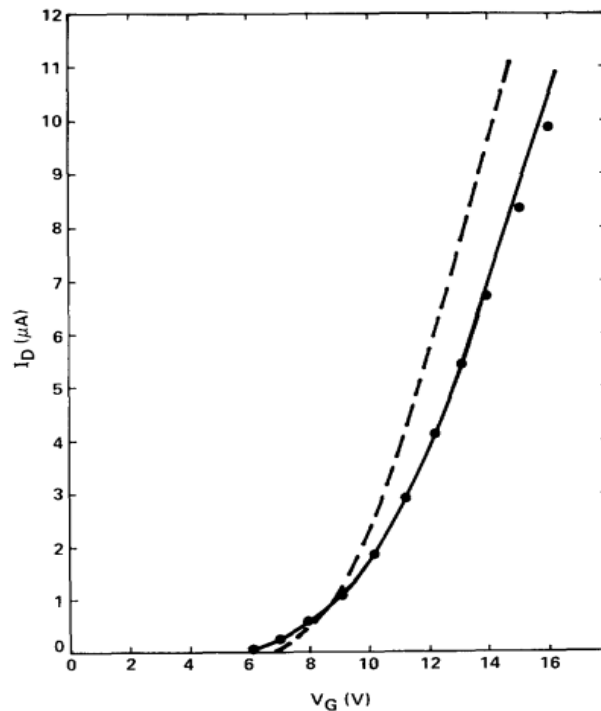


Figura 5 – Curvas corrente x tensão: experimental, cheia com pontos; teórica, pontilhada. Fonte: Levinson (1982).

Com os dados das amostras de CIS e de IS temos a observação de comportamentos semelhantes ao observado na figura 25. A nível de comparação o comportamento começa a mudar quando a tensão aplicada nas amostras está na faixa do 8 V, já o cristal de silício começa a ter um comportamento linear a partir dos 11 V. Essa diferença está associada com a energia necessária para movimentar os portadores de carga em cada cristal.

Esses efeitos produzem reduções dramáticas na eficiência dos dispositivos fotovoltaicos policristalinos de filme fino (Seager, 1981).

Capítulo 4: Materiais e Métodos

4.1 Problemática de medição de condutividade em filmes finos

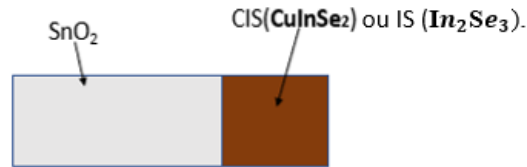


Figura 6 – Amostra vista de cima Vidro + SnO_2 + semicondutor (CIS ou IS). Fonte: Produzido pelo autor.

(1) Métodos de Van der Pauw e de 4 pontos:

Precisa estabelecer quatro contatos acima do filme, na periferia no caso do método de Van der Pauw e alinhados no caso do método de 4 pontos. O problema é que o filme semicondutor tem condutividade muito menor do que o $\text{SnO}_2:\text{F}$ em que ele foi eletrodepositado. O filme semicondutor é pouco espesso (1 a 2 μm). Em consequência disso as correntes aplicadas tanto no método de Van der Pauw quanto no método de 4 pontos atravessam o filme e circulam pelo $\text{SnO}_2:\text{F}$. Então não está se medindo a condutividade no filme semicondutor, mas no $\text{SnO}_2:\text{F}$!

(2) Medição das correntes de Foucault:

A medição pelas correntes de Foucault é sem contato e caracteriza a condutividade proporcional à área do material. Foi demonstrado no laboratório a sua viabilidade em filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$. Mas, como a condutividade do filme semicondutor é muito menor do que a do $\text{SnO}_2:\text{F}$, precisaria aumentar bastante a frequência do campo eletromagnético aplicado (na faixa de GHz). Ainda não foi possível.

(3) Medição da corrente atravessando o filme:

O método que foi finalmente adotado é de medir a corrente atravessando o filme semicondutor perpendicularmente a sua superfície, graças a um eletrodo cobrindo o filme semicondutor, recolhendo essa corrente no filme de $\text{SnO}_2:\text{F}$ que cumpre seu papel de coletar de cargas. A dificuldade encontrada foi na procura desse eletrodo. Esse ponto é abordado na descrição da montagem experimental.

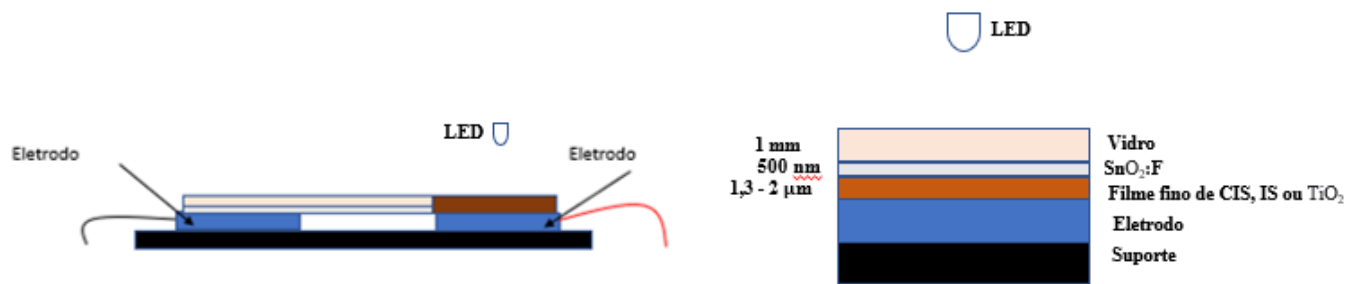


Figura 7 – Amostra em contato com os eletrodos. Fonte: Produzido pelo Autor.

4.2 Descrição das amostras estudadas

4.2.1. O substrato e seu filme transparente condutor de SnO₂:F

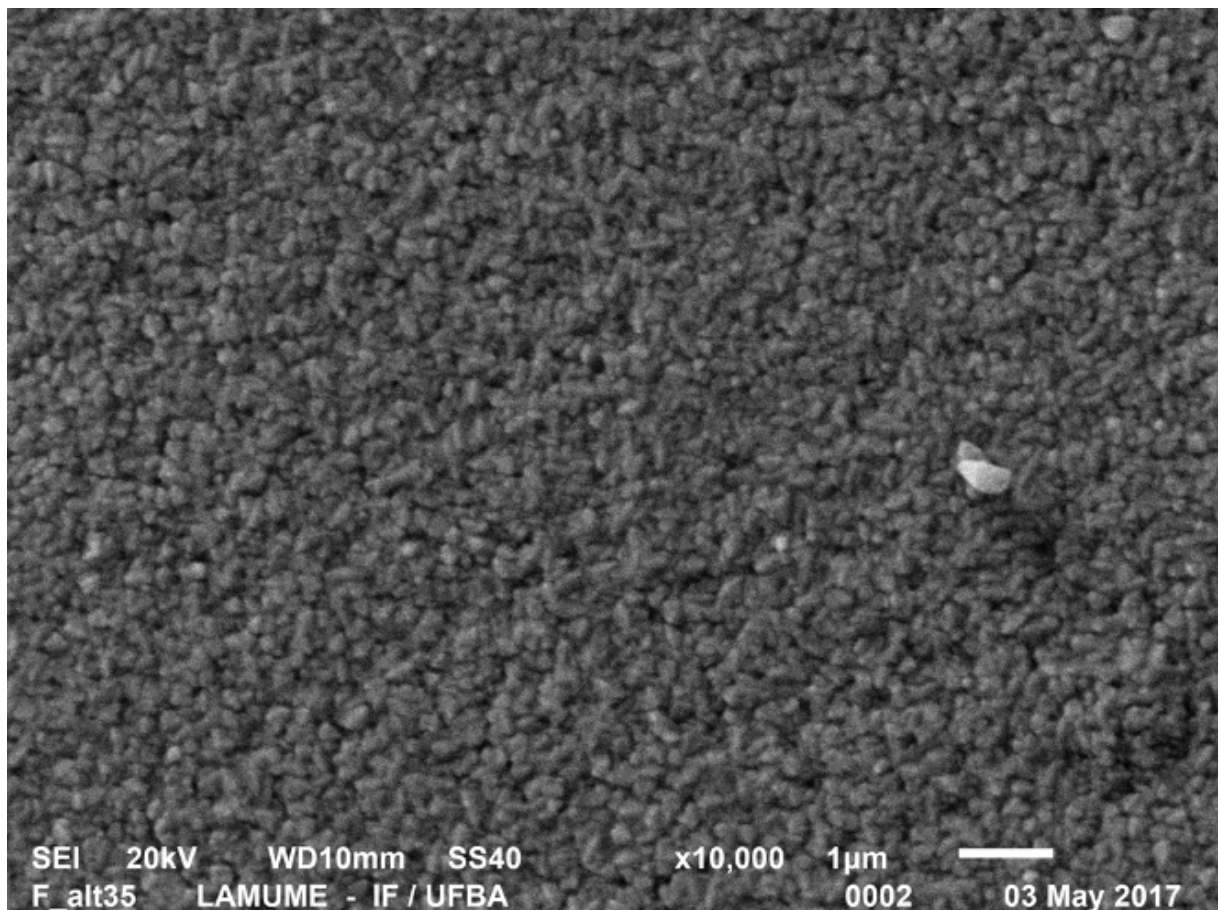


Figura 8 – Micrografia de uma amostra de SnO₂:F mostrando seu aspecto granular.

Fonte: Santos, Mestrado 2019.

O filme de SnO₂:F é utilizado para compor com o substrato de vidro uma janela transparente no visível e condutora. Ele é depositado numa lâmina de vidro por pirólise de spray (Cerqueira, 2013; Dos Santos, 2014; Santos, 2019.) A espessura típica do filme é de 800 nm e ele apresenta uma estrutura granular.

Devido às substituições de átomos de oxigênio por flúor ou cloro (o precursor do estanho é SnCl₂:nH₂O ou SnCl₄:nH₂O), o material é de tipo N.

A sua resistência de folha alcança valores mínimos de 10 Ω quadrado. Ele tem de fato um comportamento quase metálico (Santos, 2009), sendo ao mesmo tempo transparente no visível (Da Silva, 2007).

Tabela 3 – Propriedades de condutividade do SnO₂:F para duas concentrações de flúor na solução precursora, medidas pelo método de quatro pontas ou determinadas a partir da função dielétrica ajustada a partir de espectros de reflexão / transmissão. Fonte: David et al, 2014.

Author	Resistivity (x10 ⁻⁴ Ω.cm)	Mobility (cm ² /V.s)	Concentration (x10 ²⁰ cm ⁻³)
4 pontas [F] = 20%	14.1	9.8	4.5
4 pontas [F] = 30%	10.6	9.4	6.3
óptico [F] = 20%	1.27	65.1	7.6
óptico [F] = 30%	2.04	39	7.9

Essa diferença entre os dois métodos de medição se explica pela natureza granular do filme: o método óptico mede a resistividade no bulk enquanto o método de quatro pontas mede também a resistência de contato entre grãos.

4.2.2. Amostras de TiO₂

O filme de TiO₂ poroso é utilizado em células fotovoltaicas para hospedar o material absorvedor como o corante ou a perovskite. O papel dele é de coletar os elétrons retirados do material absorvedor pela absorção de luz. Ele é um material de gap importante (E_g ≈ 3,3 eV), se bem que não está sendo procurado fotocondutividade nele. Com efeito o LED de mais curto comprimento de onda (400 nm) emite fótons de apenas 3,1 eV.

Ele é depositado numa lâmina com filme de SnO₂:F pela técnica do Doctor-blade, o filme de SnO₂:F servindo de eletrodo transparente no dispositivo desenvolvido (célula de perovskite).



Figura 9 – Amostra de TiO₂ preparada pelo método do Doctor-blade. Fonte: Ferreira, 2017.

A lâmina tem uma largura 16,5 de mm, um comprimento de 25 mm e uma espessura de 1 mm. O filme de TiO₂ ocupa 60% do comprimento. A espessura do filme varia de 1,3 a 1,4 μm . As micrografias seguintes, obtidas no LAMUME por microscopia eletrônica de varredura (MEV) evidenciam nitidamente o aspecto granuloso desse filme.

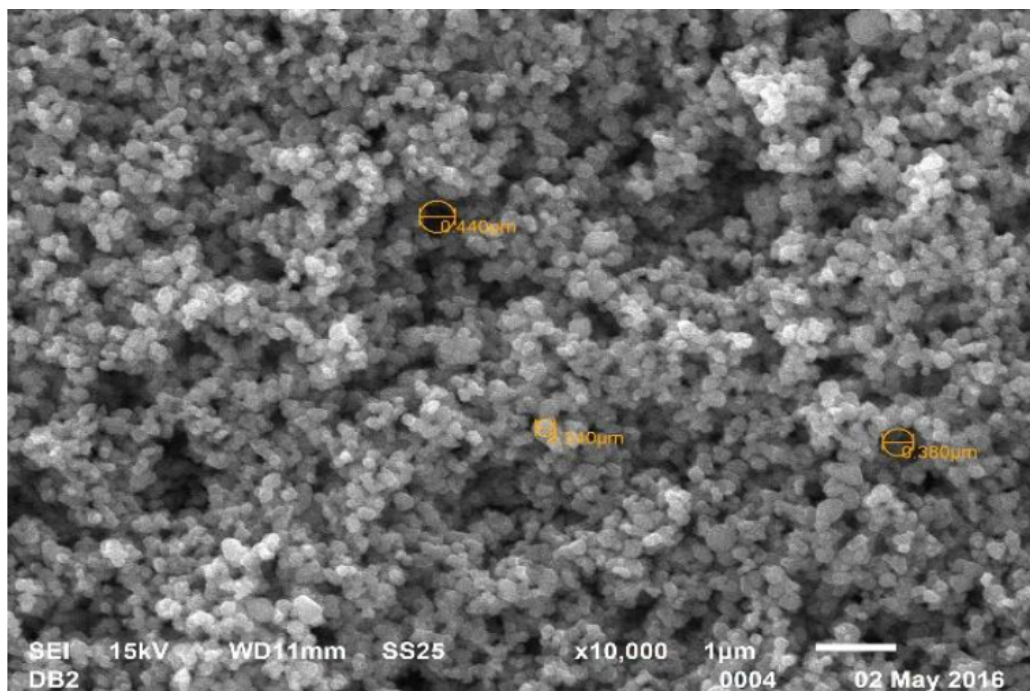


Figura 10 – Micrografia da amostra de TiO₂ preparada pelo método do Doctor-blade mostrando a granularidade. Fonte: Ferreira, 2017

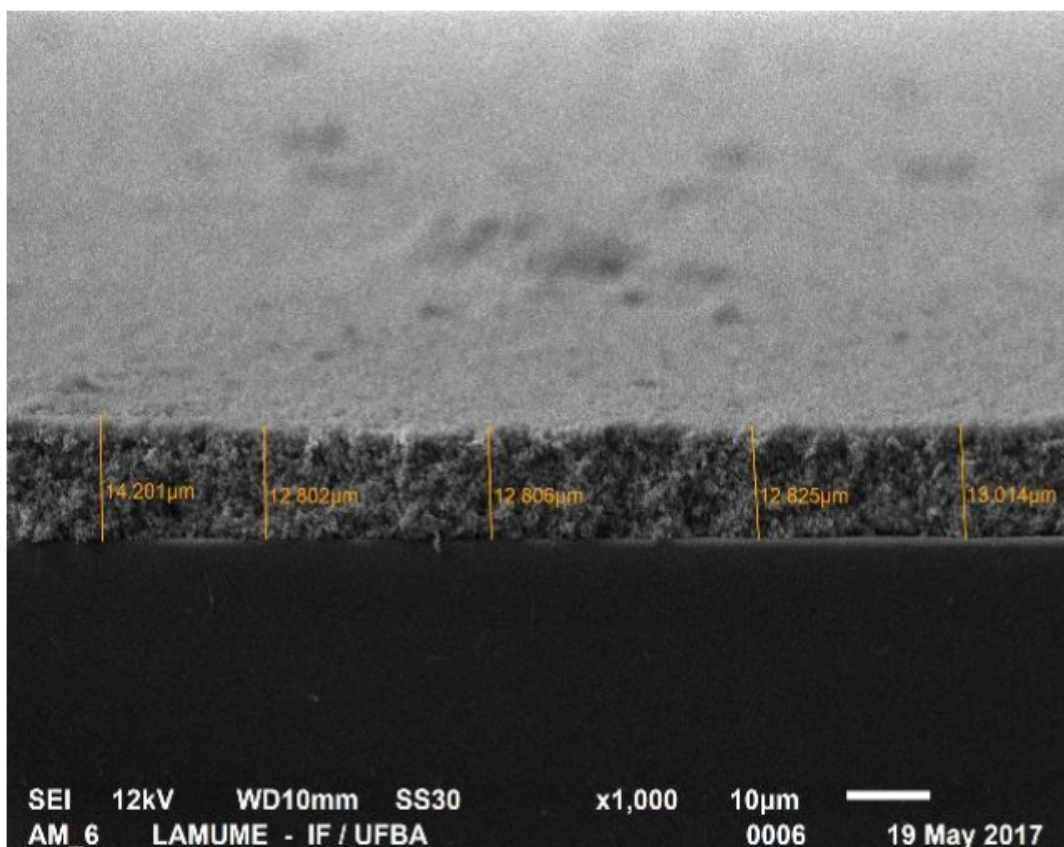


Figura 11 – Secção transversal da amostra de TiO₂ preparada pelo método do Doctor-blade. Fonte: Ferreira, Mestrado 2017

4.2.3. Amostras de CIS

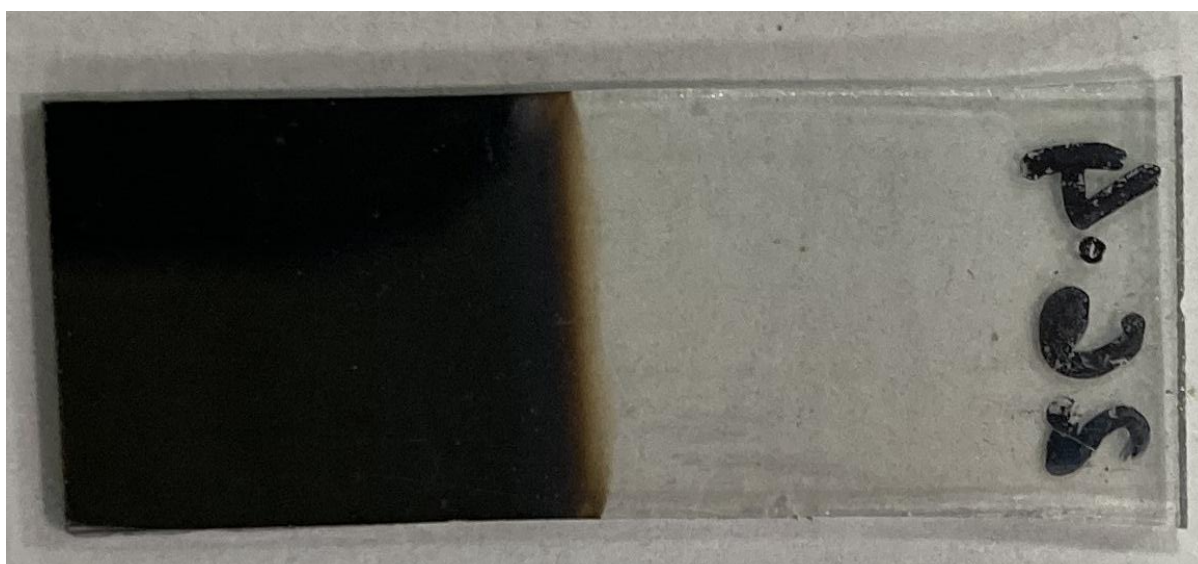


Figura 12 – Amostra de CIS preparada por eletrodeposição. Fonte: Da Silva, Doutorado 2011

O filme de disseleneto de cobre e índio, CuInSe_2 ou CIS, é um bom absorvedor da radiação solar ($E_g \approx 1 \text{ eV}$). Ele é fabricado por eletrodeposição sobre uma lâmina com filme de $\text{SnO}_2:\text{F}$ a partir de uma solução precursora disponibilizando cobre, índio e selênio. A presença do filme de $\text{SnO}_2:\text{F}$ é indispensável porque ele serve de eletrodo no processo de deposição.

A lâmina tem uma largura 10 de mm, um comprimento de 26 mm e uma espessura de 1 mm. O filme de CIS ocupa 40% do comprimento, correspondendo a parte imersa na solução precursora.

As micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelam uma estrutura arborescente partindo de pontos de nucleação no $\text{SnO}_2:\text{F}$.

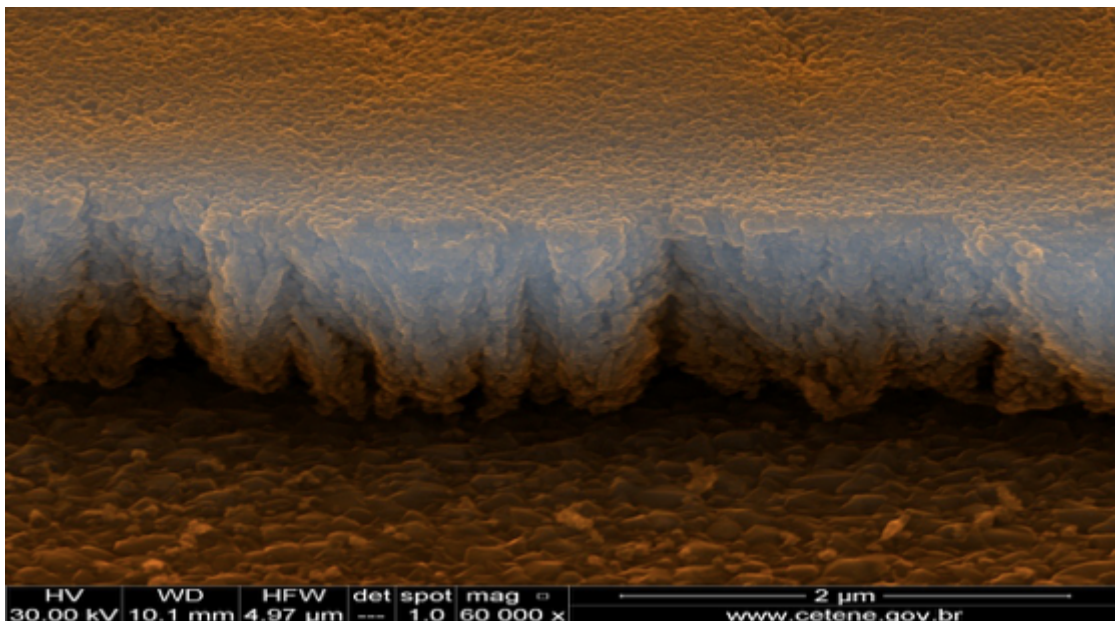


Figura 13 – Secção transversal da amostra de CIS preparada por eletrodeposição. Fonte: Da Silva, Doutorado 2011

Devido às lacunas de cobre, o material depositado apresenta uma condutividade de tipo P. Como o $\text{SnO}_2:\text{F}$ é do tipo N, espera-se um comportamento de heterojunção, seja de diodo. Mas as medidas preliminares não confirmaram esse comportamento. O conjunto desses dois filmes apresenta mais uma resistência não linear, com polarização tanto positiva quanto negativa. É esse fato que incentivou a realização de um estudo de resistividade mais aprofundado.

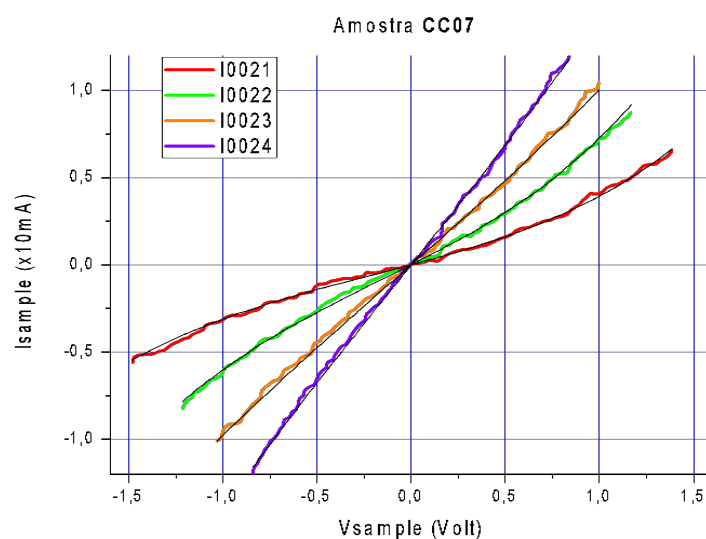


Figura 14 – Curvas corrente x tensão no CIS. Fonte: David, Seminário 2019.

A espessura do filme é da ordem de 1200 nm.

4.2.4. Amostras de IS

O filme de seleneto de índio, In_2Se_3 ou IS, é absorvedor da radiação solar ($E_g \approx 1,54$ eV). Ele é fabricado por eletrodeposição sobre uma lâmina com filme de $\text{SnO}_2:\text{F}$ a partir de uma solução precursora disponibilizando índio e selênio. A presença do filme de $\text{SnO}_2:\text{F}$ é indispensável porque ele serve de eletrodo no processo de deposição.



Figura 15 – Amostra de IS preparada por eletrodeposição. Fonte: Ribeiro, 2018.

A lâmina tem uma largura de 10 mm, um comprimento de 16 mm e uma espessura de 1 mm. O filme de IS, de cor bege, ocupa 50% do comprimento, correspondendo à parte imersa na solução precursora.

As micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelam uma estrutura granular.

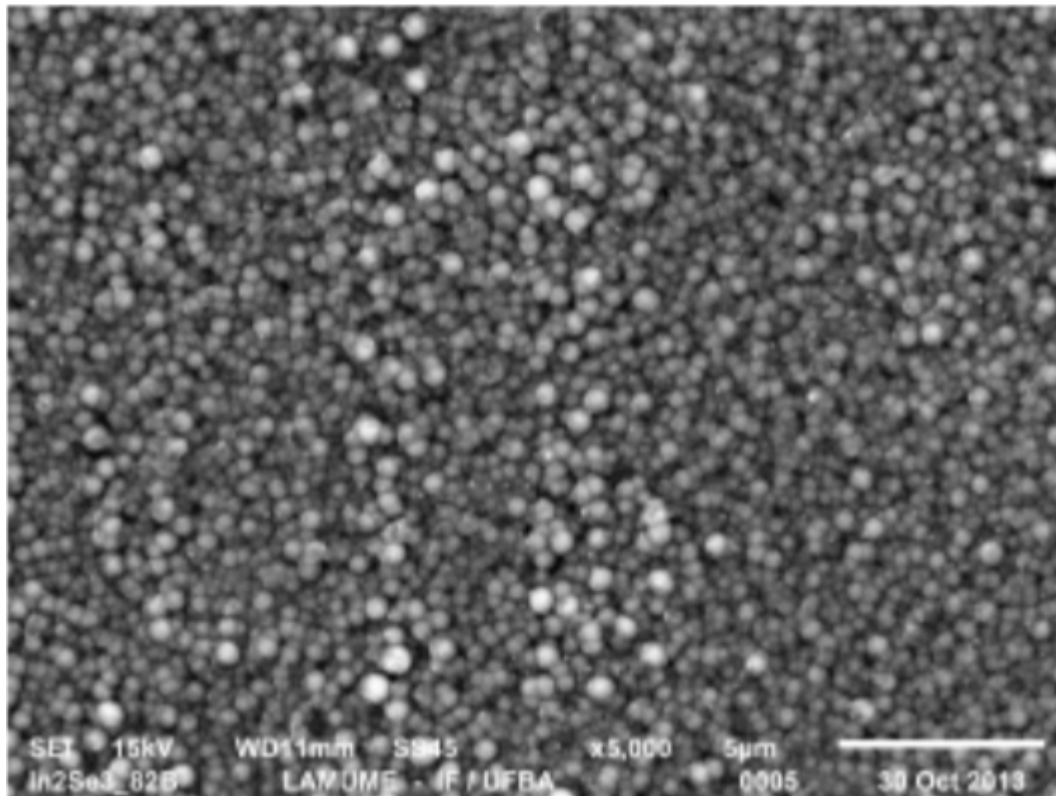


Figura 16 – Micrografia de uma amostra de IS crescida no SnO₂:F por eletrodeposição. Fonte: Ribeiro, 2018.

Devido ao excesso de selênio, o material depositado apresenta uma condutividade de tipo N. Colocado entre o filme de SnO₂:F e o de CIS, espera-se obter uma heterojunção IS-CIS mais eficiente do que a heterojunção SnO₂:F-CIS.

4.3 Montagem experimental

A montagem experimental foi projetada para medir a condutividade dos filmes de semiconductor eletro-depositados em função da tensão de polarização aplicada, das condições de iluminação (no escuro ou iluminado por LED), da temperatura.

4.3.1 Montagem elétrica

A montagem elétrica é descrita na figura 8. Ela é composta com alguns equipamentos eletrônicos como uma fonte de tensão (Instrutherm, 3030) para polarizar a amostra, um multímetro (Icel, Md-6510) para medir a corrente, um gerador de funções (Keithley, PWS) para modular a intensidade do LED e de um osciloscópio (Tektronix TDS2022C) para medir a modulação da corrente da amostra pelo efeito da fotocondutividade.

Um ponto importante para essa montagem foi o desenvolvimento de contatos elétricos de qualidade com o filme semicondutor e o filme de SnO₂:F. Foi testada uma tinta condutora de carbono ou ainda uma Carbon Conductive Assembly Paste da MG Chemicals. Infelizmente esses produtos podem causar curtos-circuitos nas bordas do filme semicondutor. Também as amostras ficam modificadas e não podem ser reutilizadas. A solução que foi achada é o uso de contactos de silicone condutor (Carci ES9050) usados na área médica. Esses contatos não afetam o filme semicondutor e assim a amostra fica em bom estado.

A resistividade dos contatos de borracha foi medida pelo método de quatro pontas, utilizando a fórmula (Giroto, 2002):

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} F$$

onde I é a corrente aplicada nas pontas externas, V a tensão medida entre as pontas interna, s é o espaçamento entre as pontas, e F é o fator de correção:

$$F = F_1 \times F_2$$

com $F_1 = \frac{x}{2 \ln\left(\frac{\sinh(x)}{\sinh(x/2)}\right)}$ no caso de uma amostra sobre um substrato isolante e $x = \frac{w}{s}$ onde

w é a espessura da amostra,

e $F_2 = \frac{\pi}{\pi v + \ln(1 - e^{4\pi v}) - \ln(1 - e^{2\pi v}) + e^{-2\pi(u-2v)} \frac{(1 - e^{-6\pi v})(1 - e^{-2\pi v})}{1 + e^{-2\pi v}}}$ no caso de

uma amostra retangular com $u = \frac{a}{b}$ e $v = \frac{s}{b}$ onde a é o comprimento da amostra e b sua largura.

No caso dos contatos de borracha, temos a = 21 mm e b = 17 mm e achamos $F_1 = 0,345$ e $F_2 = 4,43$, seja $F = 1,534$. A corrente foi fixada, como sugere a norma, a I = 4,53 mA. O valor da resistividade achado é:

$$\rho = 19,27 \Omega m$$

Seja uma resistência apresentada pelos contatos de borracha:

$$R = \frac{\rho W}{ab} = 54\Omega$$

Esse valor é bem menor do que a resistência de carga colocada no circuito de medição e não deve então influenciar o resultado das medidas.

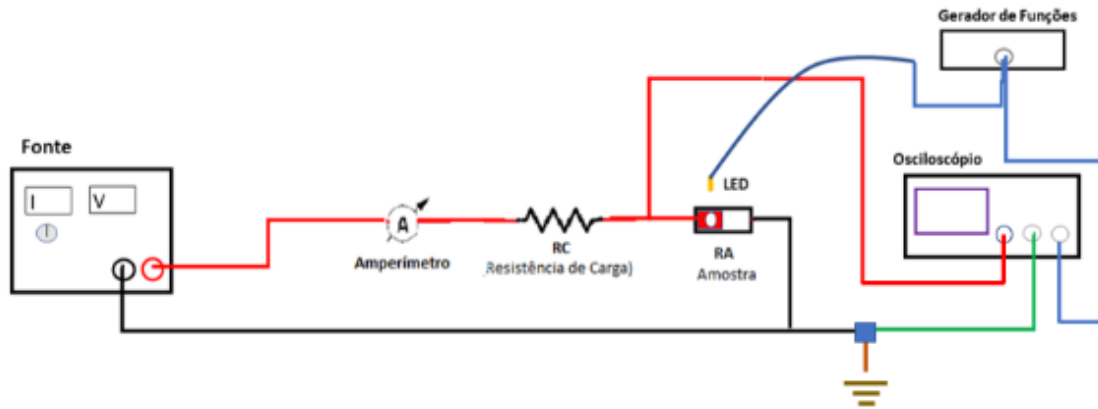


Figura 17 – Esquema da bancada de teste. Fonte: Produzido pelo autor.

O resistor R_c de $1\text{ k}\Omega$ colocado em série entre a fonte de tensão de polarização e a amostra permite obter a curva $I \times V$ no filme variando a tensão de polarização. A medição da tensão no borne da amostra é feita pelo osciloscópio. A corrente na amostra pode ser medida diretamente pelo amperímetro ou através da relação:

$$V_p - V_a = R_c I_a$$

Onde V_p é a tensão de polarização, V_a é a tensão na amostra e I_a é a corrente na amostra. Essa polarização é variada de 0 V a 20 V , não sendo possível aplicar um valor maior por causa do aquecimento do filme.

4.3.2 Iluminação por LED

Um dos objetivos deste trabalho é de medir fotocondutividade nos filmes semicondutores desenvolvidos no LabMat. Para isso, foi escolhido utilizar LEDs emitindo na faixa visível. Foram separados quatro LEDs de comprimentos de onda 400 nm (violeta), 462 nm (azul), 591 nm (laranja) e 647 nm (vermelho).

A energia dos fótons emitidos pelo LED pode ser calculada por:

$$E_{LED} = \frac{hc}{\lambda_{LED}}$$

Com h a constante de Planck ($h = 4,14 \times 10^{-15}$ eV.s), c é a velocidade da luz no vácuo ($c = 3 \times 10^8$ m/s) e λ é o comprimento de onda da luz emitida pelo LED.

Com uma resistência de carga de 470Ω e uma tensão de polarização de 5V, é possível determinar a potência convertida em luz através da equação:

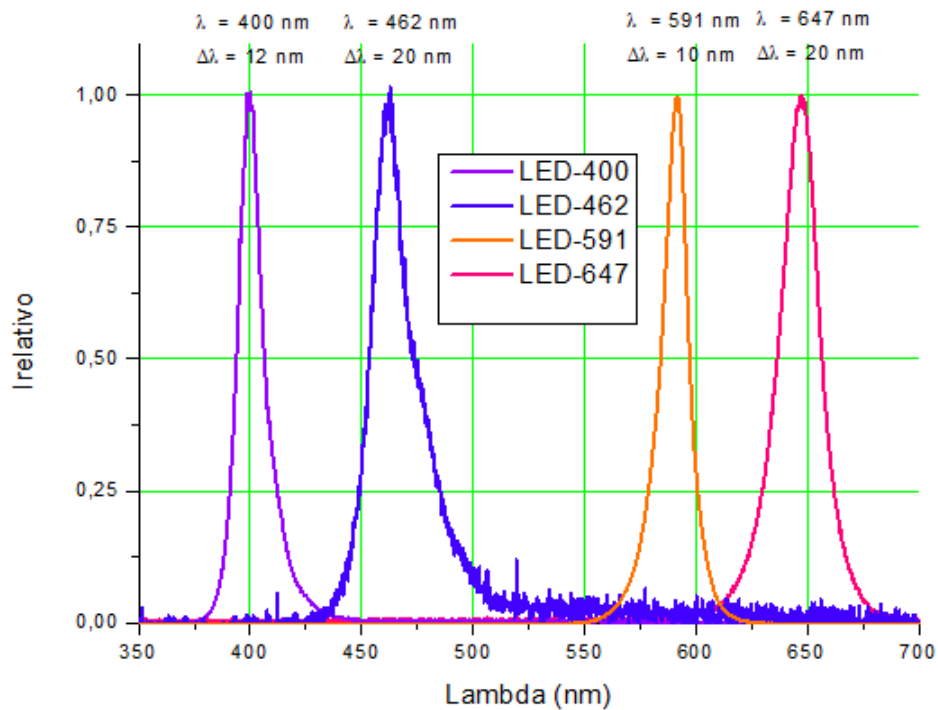
$$P_{LED} = V_{LED} I_{LED} = V_{LED} \frac{V_{pol} - V_{LED}}{R_C}$$

Tabela 4 – Relação dos LEDs utilizados.

λ (nm)	Largura (nm)	Energia (eV)	P_{LED} (mW)
400	12	3,1	12,5
462	20	2,64	13,25
591	10	2,1	13,0
647	20	1,92	12,5

A área de iluminação sendo da ordem de 1cm^2 , temos uma intensidade na amostra da ordem $10 \text{ mW/cm}^2 = 100\text{W/m}^2$.

Verifica-se que E_{LED} é maior do que o gap medido no CIS (1,0 eV) e do IS (1,54 eV), condição necessária para obter fotocondutividade.



Figura

18 – Espectros de emissão dos LEDs

4.3.3 Controle de temperatura

A utilização de uma célula Peltier foi adotada para controlar e variar a temperatura da amostra. Com efeito com a passagem de corrente num sanduíche entre duas placas de cerâmica de um semiconductor como o telureto de bismuto alternando entre o tipo N e o tipo P, uma face esfria enquanto a outra aquece. A temperatura pode então ser controlada pelo controle da corrente.

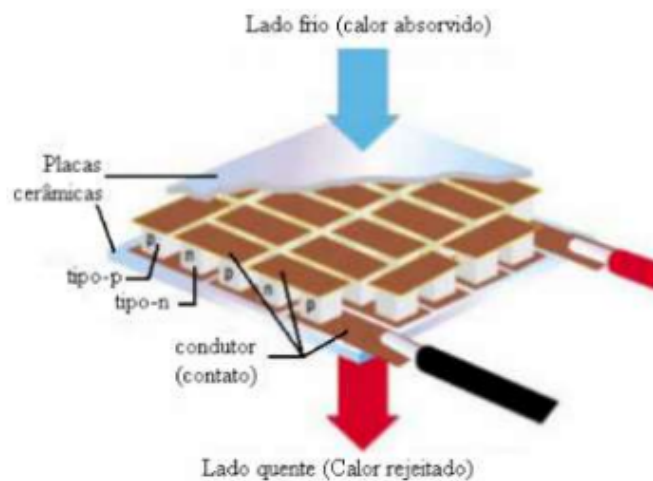


Figura 19 – Esquema do efeito Peltier na célula. Fonte: Fernandes et al, 2010.

A célula Peltier utilizada é o modelo HC TEC-12709, quadrada, de 40 mm de lado e 3,5 mm de espessura. Sua potência máxima é de 108 W, com uma tensão de 12V e uma corrente de 9 A. Apresenta uma resistência de 1,2 a 2,2 Ω .

Para manter a eficiência do dispositivo, uma ventoinha extrai o calor na face quente, enquanto o dispositivo a ser resfriado adere na face fria.

Infelizmente os testes de estabilidade e de homogeneidade da distribuição de temperatura mostraram que não íamos alcançar o objetivo e as medidas apresentadas neste trabalho correspondem à temperatura ambiente (25°C).



Figura 20 - Foto tirada da câmera térmica para observação da homogeneidade da temperatura na célula Peltier. Fonte: Produzido pelo autor.

4.3.4 Aspectos mecânicos

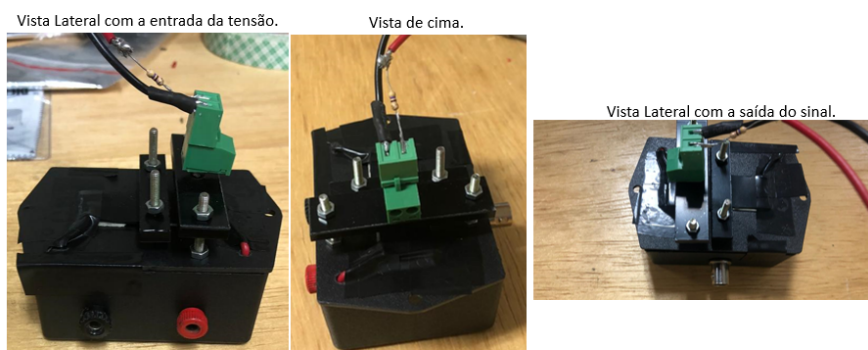


Figura 21 – Equipamento em que a amostra é colocada. Fonte: Produzido pelo autor.

O LED foi encaixado numa placa de polipropileno de maneira a evitar seu deslocamento em relação à amostra e irradiar uma área definida. Por meio de pressões mecânicas foi garantido que a amostra ficaria durante todo o experimento em contato com os eletrodos de silicone condutor.

Capítulo 5: Resultados

Apresentamos aqui sequencialmente os resultados obtido no TiO₂ (unicamente medidas na escuridão), e em seguida no CuInSe₂ (na escuridão e nos quatro comprimentos de onda disponíveis), enfim no In₂Se₃ (na escuridão e nos quatro comprimentos de onda disponíveis).

5.1 TiO₂

Apesar de não apresentar fotocondutividade nos comprimentos de onda dos LED utilizados, devido a seu gap elevado ($E_g \approx 4 \text{ eV}$), a condutividade de filmes de TiO₂ foi estudada já que ele pode entrar em certas células fotovoltaicas como as células de *perovskite*. Isso dará a oportunidade de caracterizar a condutividade entre grãos.

Uma das técnicas para a fabricação da amostra de TiO₂ foi a doctor-blade. Essa técnica consiste na formação de uma fina camada do substrato rolando com uma haste de vidro cilíndrica, esse processo de deposição do substrato ocorre até que seja obtida a espessura desejada. Segundo Dinh, 2009 a técnica doctor-blade deve-se utilizar uma solução coloidal de óxido de titânio com partículas de 15 nm de tamanho, com isso o filme fino eletrocromico de TiO₂ anatase é depositado sobre substratos de óxido de estanho dopado com F (FTO). Segundo Ferreira, 2018 foram observados alguns problemas nessa técnica, pois o controle de espessura não é muito preciso, já que é realizado a olho nu, outro fato registrado é que o processo de deposição de filmes é muito suscetível à não uniformidades.

Apresentamos aqui dados do experimento realizado para medição da corrente do circuito com a amostra de TiO₂. A tensão descrita na tabela é a tensão medida nos bornes da amostra.

Tabela 5 – Dados coletados do experimento com corrente de escuro TiO₂.

Tensão na Fonte (V)	Tensão medida pelo osciloscópio na amostra (V)	Corrente (mA)
0	0,04	0,004
2	1,8	0,31
4	3	1,262
6	4	2,12
8	4,92	3,36

10	5,36	4,96
12	5,92	6,46
14	6,48	7,91
16	7,04	9,4
18	7,6	10,9
20	8,2	12,5

A explicação do comportamento não linear da condutividade no TiO_2 pode surgir do modelo de armadilhas entre grão (Seto, 1975). A partir deste modelo, achamos uma lei para as curvas corrente – tensão no TiO_2 :

$$V_A = N V_{grao} = N \left(\frac{kT}{q} \ln \left(1 + \frac{I}{I_0(T)} \right) + R_{bulk} I \right)$$

Os detalhes são dados na discussão. O ajuste obtido é dado na figura seguinte:

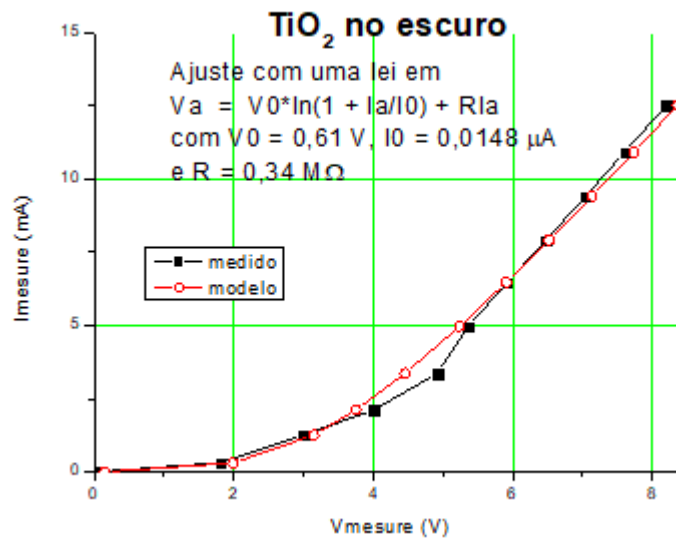


Figura 22 – Curva Corrente x Tensão no TiO_2 no escuro e ajuste da lei de Seto às medidas.

Fonte: Produzido pelo autor.

5.2 CIS - CuInSe_2

Seguindo o protocolo foi aplicada uma tensão contínua de forma variável (2 em 2 V) passando por um resistor de carga até que a tensão máxima de 20 V fosse atingida, conforme indica a tabela 3.

Tabela 6 – Dados coletados do experimento com corrente de escuro CIS.

Vo(V)	Va(V)	I (mA)
0	0	0,0023
2	0,6	0,77
4	1,2	1,83
6	1,8	3,06
8	2,4	4,43
10	2,8	5,87
12	3,2	7,38
14	3,6	8,94
16	4	10,62
18	4,2	12,22
20	4,4	13,97

Fonte: Produzido pelo autor.

Sendo V_o , a tensão aplicada pela fonte, V_a , a tensão da amostra registrada no osciloscópio, e I a corrente na amostra.

Pode-se observar na Figura 17 que a curva $I \times V$ da amostra não tem um comportamento linear, mas similar ao do TiO_2 . A Figura 17 mostra também o ajuste obtido.

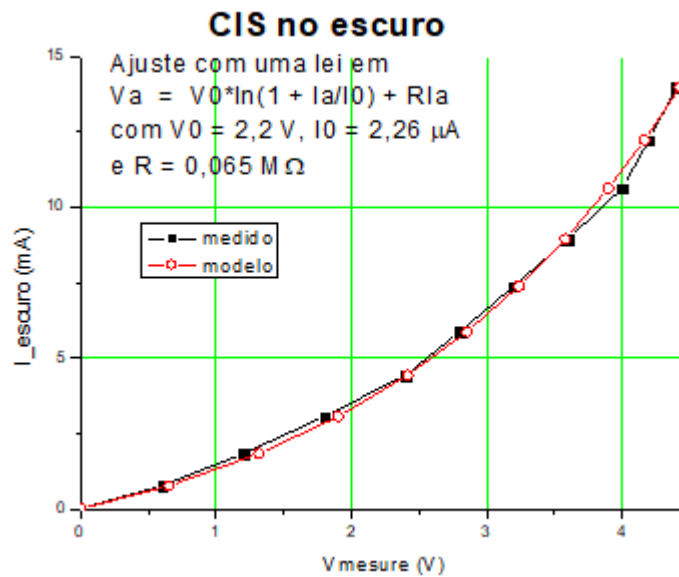


Figura 23 – Curva Corrente x Tensão no CIS no escuro e ajuste da lei de Seto às medidas.

Fonte: Produzido pelo autor.

Seguem os dados obtidos com iluminação. As figuras 18, 19, 20 e 21 mostram os ajustes obtidos com iluminação a 400 nm, 462 nm, 591 nm e 647 nm.

Tabela 7 – Dados coletados aplicando radiação na faixa dos 400 nm na amostra de CIS.

Vo(V)	Va(V)	I (mA)
0	0,08	0,0016
2	0,8	0,937
4	1,36	2,11
6	1,84	3,42
8	2,32	4,91
10	2,64	6,35
12	3,04	7,94
14	3,2	9,64
16	3,52	11,35
18	3,68	13
20	3,92	14,79

Fonte: Produzido pelo autor.

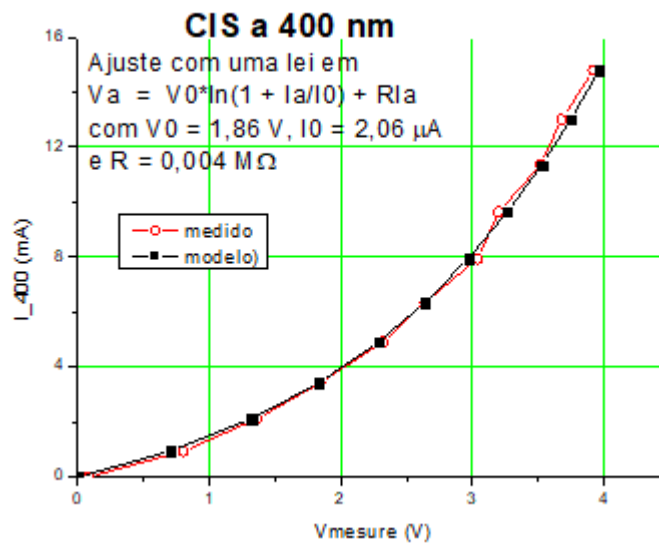


Figura 24 – Curva Corrente x Tensão no CIS com iluminação a 400 nm e ajuste da lei de Seto às medidas. Fonte: Produzido pelo autor.

Tabela 8 – Dados coletados aplicando radiação na faixa dos 462 nm na amostra de CIS.

Vo(V)	Va(V)	I (mA)
0	0,08	0,0017
	0,72	0,7
4	1,44	1,79
6	1,92	3
8	2,4	4,47
10	2,72	5,9
12	3,04	7,6
14	3,28	9,2
16	3,52	10,9
18	3,76	12,6
20	4	14,31

Fonte: Produzido pelo autor.

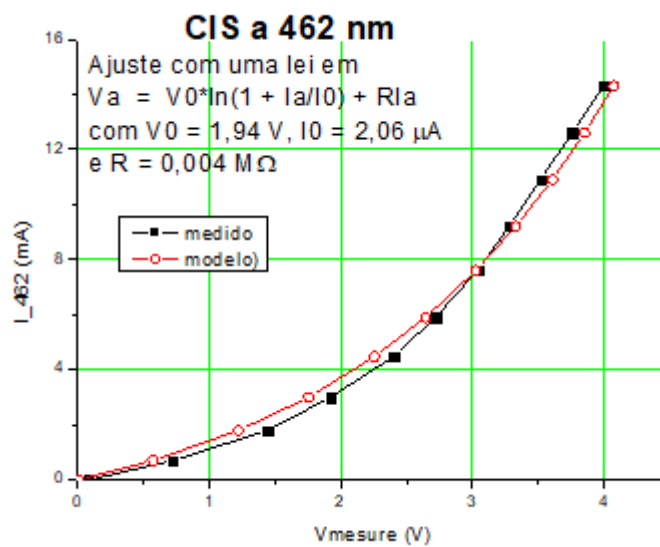


Figura 25 – Curva Corrente x Tensão no CIS com iluminação a 462 nm e ajuste da lei de Seto às medidas. Fonte: Produzido pelo autor.

Tabela 9 – Dados coletados aplicando radiação na faixa dos 591 nm na amostra de CIS. Fonte: Produzido pelo autor.

Vo(V)	Va(V)	I (mA)
0	0	0,0029
2	0,72	0,963
4	1,36	2,14
6	1,84	3,49
8	2,24	4,96
10	2,64	6,52
12	2,96	8,06
14	3,28	9,7
16	3,54	11,37
18	3,68	13,19
20	3,92	14,84

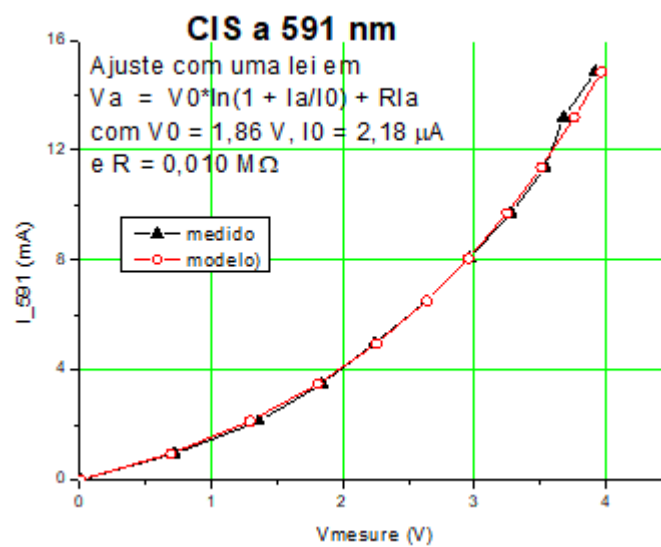


Figura 26 – Curva Corrente x Tensão no CIS com iluminação a 591 nm e ajuste da lei de Seto às medidas. Fonte: Produzido pelo autor.

Tabela 10 – Dados coletados aplicando radiação na faixa dos 647 nm na amostra de CIS. Fonte: Produzido pelo autor.

Vo(V)	Va(V)	I (mA)
0	0,04	0,006
2	0,7	1,91
4	1,28	2,35
6	1,74	3,7
8	2,18	5,1
10	2,58	6,6
12	2,86	8,19
14	3,2	9,78
16	3,52	11,45
18	3,68	13,21
20	3,92	14,95

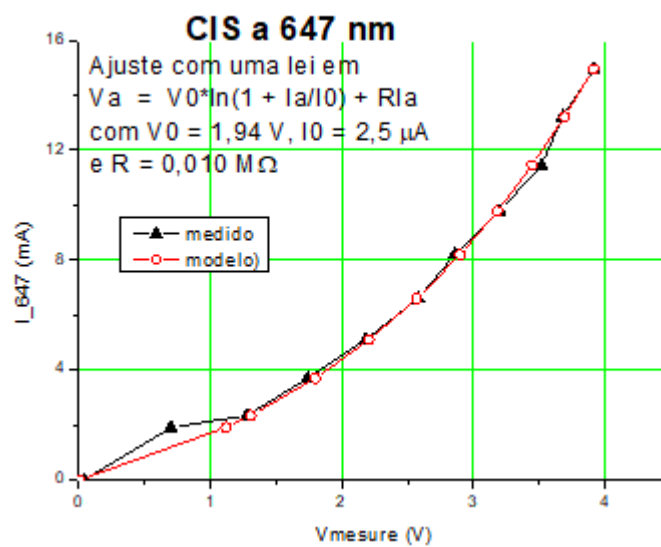


Figura 27 – Curva Corrente x Tensão no CIS com iluminação a 647 nm e ajuste da lei de Seto às medidas. Fonte: Produzido pelo autor.

O conjunto das medidas está visualizado na figura seguinte. Essa figura mostra que a corrente é maior com iluminação do que no escuro, comprovando a existência de fotocondutividade no CIS.

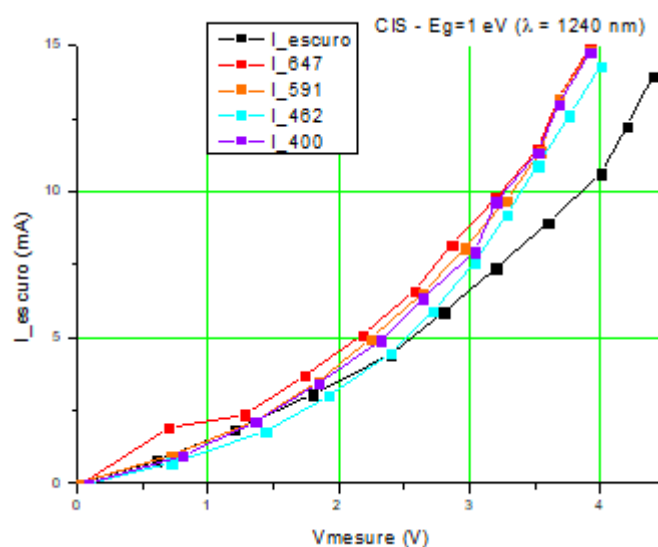


Figura 28 – Conjunto das curvas Corrente x Tensão no CIS obtidas com e sem iluminação.

Fonte: Produzido pelo autor.

A Tabela 10 faz a síntese dos parâmetros do ajuste da lei de Seto às curvas no CIS.

Tabela 11 – Relação dos parâmetros do ajuste da lei de Seto às curvas Corrente x Tensão medidas no CIS. Fonte: Produzido pelo autor.

Condição de iluminação	V_0 (V)	I_0 (microA)	R (MOhm)	1/R (1/MOhm)	Incerteza sobre V_0 (V)
Sem	2	2,3	0,045	22,2	0,064
LED 647 nm	1,94	2,5	0,010	100	0,131
LED 591 nm	1,86	2,18	0,010	100	0,039
LED 462 nm	1,94	2,06	0,004	250	0,119
LED 400 nm	1,86	2,06	0,004	250	0,057

5.3 IS - In_2Se_3

Com o protocolo definido, o experimento foi realizado com uma outra amostra construída no LabMat (amostra 3.6.B) constituída por IS (In_2Se_3). Segundo Y.H.L Ribeiro, esse filme possui característica de um semiconductor do tipo-n, com *gap* experimental de 1,38

eV. Nessa parte da dissertação serão apresentados os dados coletados dessa amostra para a análise da fotocondutividade. A tabela 9 apresenta as medidas na ausência de iluminação, a fim de determinar a corrente de escuro da amostra.

Tabela 12 – Dados coletados do experimento com corrente de escuro IS. Fonte: Produzido pelo autor.

Vo(V)	Va(V)	I (mA)
0	0,16	0,0006
2	1,6	0,292
4	2,56	0,95
6	3,44	1,9
8	4,16	3,06
10	4,8	4,27
12	5,44	5,51
14	6	6,89
16	6,92	7,76
18	7,76	9,21
20	8,24	10,6

Para facilitar a análise dos dados e observar o comportamento da amostra de IS, foi feita a figura 30 da corrente, detectada no amperímetro, com a tensão da amostra observada no osciloscópio.

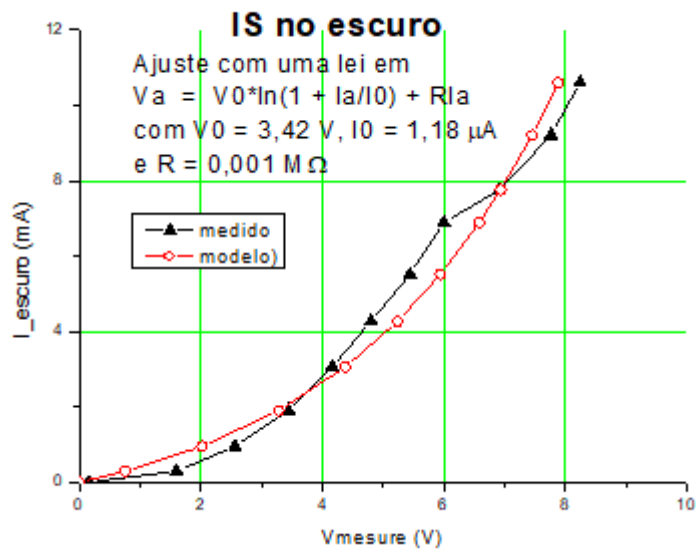


Figura 29 – Curva Corrente x Tensão no IS no escuro e ajuste da lei de Seto às medidas. Fonte: Produzido pelo autor.

Tabela 13 – Dados coletados aplicando radiação na faixa dos 400 nm na amostra de IS. Fonte: Produzido pelo autor.

Vo(V)	Va(V)	I (mA)
0	0,16	0,0015
2	1,44	0,372
4	2,64	0,956
6	3,68	1,73
8	4,56	2,73
10	5,36	3,83
12	6,16	5,05
14	6,72	6,3
16	7,36	7,7
18	7,84	9,11
20	8,4	10,42

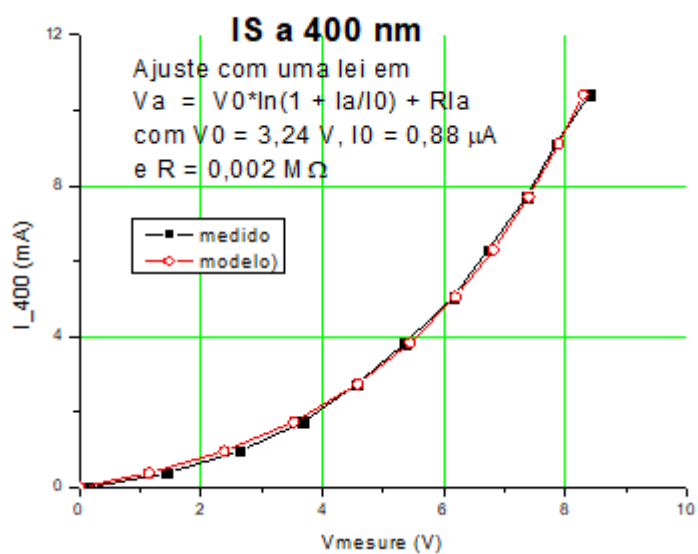


Figura 30 – Curva Corrente x Tensão no IS com iluminação a 400 nm e ajuste da lei de Seto às medidas. Fonte: Produzido pelo autor.

Tabela 14 – Dados coletados aplicando radiação na faixa dos 462 nm na amostra de IS. Fonte: Produzido pelo autor.

Vo(V)	Va(V)	I (mA)
0	0,16	0,0022
2	1,68	0,437
4	2,88	1,06
6	3,84	1,87
8	4,72	2,84
10	5,52	3,91
12	6,24	5,06
14	6,88	6,33
16	7,44	7,66
18	8	8,92
20	8,64	10,3

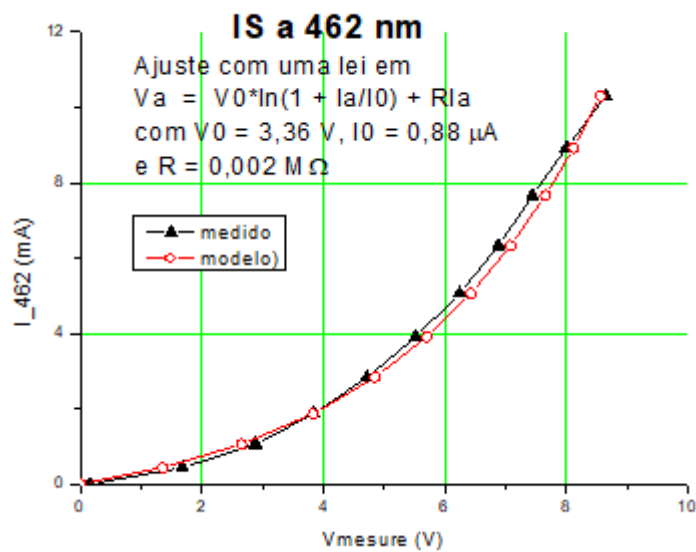


Figura 31 – Curva Corrente x Tensão no IS com iluminação a 462 nm e ajuste da lei de Seto às medidas. Fonte: Produzido pelo autor.

Tabela 15 – Dados coletados aplicando radiação na faixa dos 591 nm na amostra de IS. Fonte: Produzido pelo autor.

Vo(V)	Va(V)	I (mA)
0	0,16	0,0012
2	1,68	0,323
4	2,88	0,861
6	3,92	1,62
8	4,8	2,51
10	5,6	3,56
12	6,4	4,7
14	7,2	5,92
16	7,84	7,16
18	8,48	8,52
20	9,12	9,83

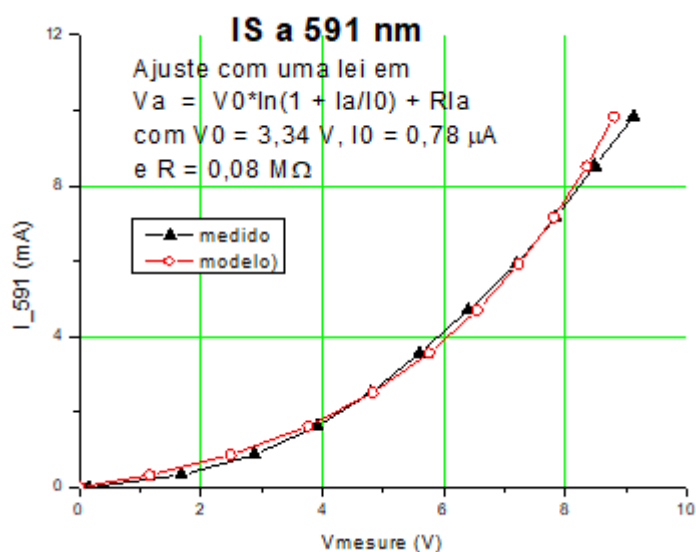


Figura 32 – Curva Corrente x Tensão no IS com iluminação a 591 nm e ajuste da lei de Seto às medidas. Fonte: Produzido pelo autor.

Tabela 16 – Dados coletados aplicando radiação na faixa dos 647 nm na amostra de IS. Fonte: Produzido pelo autor.

Vo(V)	Va(V)	I (mA)
0	0,16	0,0018
2	1,68	0,403
4	2,88	0,991
6	3,92	1,76
8	4,88	2,66
10	5,76	3,63
12	6,64	4,68
14	7,44	5,78
16	8,16	6,95
18	8,8	8,25
20	9,6	9,41

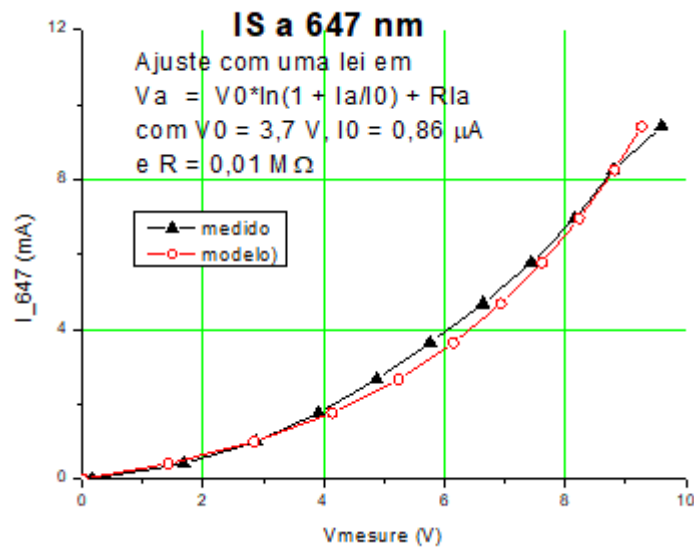


Figura 33 – Curva Corrente x Tensão no IS com iluminação a 647 nm e ajuste da lei de Seto às medidas. Fonte: Produzido pelo autor.

O conjunto das medidas está visualizado na figura seguinte. Essa figura mostra que a corrente com iluminação cresce com o comprimento de onda comprovando a existência de fotocondutividade no IS. A curva obtida no escuro parece estar errada e não permite a comparação.

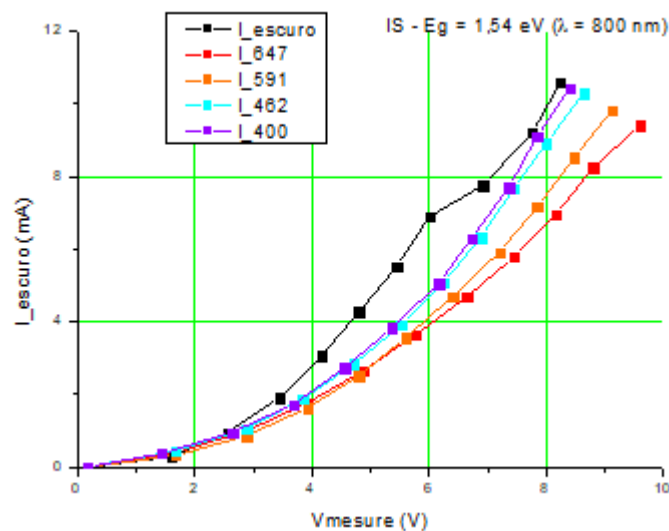


Figura 34 – Conjunto das curvas Corrente x Tensão no IS obtidas com e sem iluminação. Fonte: Produzido pelo autor.

A Tabela 16 faz a síntese dos parâmetros do ajuste da lei de Seto às curvas no IS.

Tabela 17 – Relação dos parâmetros do ajuste da lei de Seto às curvas Corrente x Tensão medidas no IS. Fonte: Produzido pelo autor.

Condição de iluminação	V0 (V)	I0 (microA)	R (MOhm)	1/R (1/MOhm)	Incerteza sobre V (V)
Sem	3,42	1,18	0,001	1000	0,438
LED 647 nm	3,7	0,86	0,01	100,0	0,244
LED 591 nm	3,34	0,78	0,08	12,5	0,242
LED 462 nm	3,36	0,88	0,002	500,0	0,182
LED 400 nm	3,24	0,88	0,002	500,0	0,146

Capítulo 6: Discussão

6.1 TiO₂

No caso do TiO₂ não teve medição com iluminação visto que o gap elevado desse material (4 eV) não permite observar fotocondutividade com os LEDs utilizados.

O ajuste do modelo de condução através de grão às curvas corrente x tensão no TiO₂ indica os parâmetros $V_0 = 0,61$ V, $I_0 = 0,0148$ μ A e $R = 0,34$ M Ω . As micrografias indicam grãos da ordem de 400 nm enquanto o filme tem uma espessura em torno de 12 μ m. Isso significa que a corrente através do filme de TiO₂ encontra da ordem de 30 barreiras. Relembrando que $V_{TI}^0 = N \frac{kT}{q}$, teríamos a 298 K (temperatura ambiente 25°C) um valor teórico $V_{TI}^0 = 30 \times 0,025 = 0,75$ V. Esse valor é próximo do valor do ajuste.

Concernente a corrente I_0 , precisaria fazer um estudo em função da temperatura para verificar no mínimo o seu comportamento em $T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right)$.

Finalmente, determinamos a resistência no bulk $R = 303$ k Ω . Partindo da expressão teórica $R = NR_{grão} = N \frac{\rho l}{S} = N \frac{l}{\sigma S}$, considerando que Nl é a espessura do filme e S é a área de medição. Com $S \approx 1,4 \times 1,4 \approx 2$ cm², achamos a condutividade:

$$\sigma_{TiO_2} = \frac{Nl}{RS} = \frac{12 \times 10^{-4}}{303 \times 10^3 \times 2} \approx 2 \times 10^{-9} (\Omega cm)^{-1}$$

6.2 CIS

Tanto no escuro, quanto com iluminação, o comportamento do CIS é parecido com o do TiO₂. O resultado dos ajustes do modelo de condução através dos grãos às curvas x corrente x tensão no CIS estão na Tabela 11. Essa tabela mostra que V_0 e I_0 são quase constantes nas 5 medidas: $\underline{V}_0 \approx 1,92$ V, $\underline{I}_0 \approx 2,2$ μ A. As micrografias indicam grãos da ordem de 40 nm enquanto o filme tem uma espessura em torno de 1,2 μ m. Isso significa que a corrente através do filme de CIS encontrará da ordem de 30 barreiras. Relembrando que $V_{TI}^0 = N \frac{kT}{q}$, teríamos a 298 K (temperatura ambiente 25°C) um valor teórico $V_{TI}^0 = 30 \times 0,025 = 0,75$ V. Esse valor é menor do que o valor do ajuste. Talvez isso seja devido à estrutura em "couve flor" do material fabricado que implicaria um percurso mais complexo da corrente através do filme.

Concernente a corrente I_0 , precisaria fazer um estudo em função da temperatura para verificar no mínimo o seu comportamento em $T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right)$.

O único parâmetro que muda é, como esperado, a resistência. Fica claro na Figura de 28 que a amostra fica mais condutiva sob iluminação. Partindo da expressão teórica $R = NR_{grão} = N \frac{\rho l}{S} = N \frac{l}{\sigma S}$, considerando que Nl é a espessura do filme e S é a área de medição. Com $S \approx 1 \times 1 \approx 1 \text{ cm}^2$, achamos a condutividade em função da iluminação $\sigma_{CIS} = \frac{Nl}{RS} \approx \frac{1,2 \times 10^{-4}}{R \times 1} (\Omega \text{cm})^{-1}$. As condutividades obtidas estão na tabela seguinte:

Tabela 18 – Condutividades no CIS em função da iluminação (em $(\Omega \text{cm})^{-1}$).

No escuro	a 647 nm	a 591 nm	a 462 nm	a 400 nm
$2,4 \times 10^{-9}$	$12,0 \times 10^{-9}$	$12,0 \times 10^{-9}$	$30,0 \times 10^{-9}$	$30,0 \times 10^{-9}$

O mecanismo de fotocondutividade fica assim bem estabelecido.

Uma avaliação da concentração de portadores no CIS obtida a partir das concentrações em vacâncias de cobre na amostra (ver Apresentação Denis 2019) permite determinar a mobilidade no CIS dos portadores majoritários, buracos, com a medida no escuro $\sigma = pe\mu_p$. Com $p \approx 0,22 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ obtemos:

$$\mu_p = \frac{\sigma}{pe} = \frac{2,4 \times 10^{-9}}{0,22 \times 10^{22} \times 1,6 \times 10^{-19}} \approx 7,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / (Vs)$$

Com a iluminação, a corrente fica dominada pelos portadores minoritários (elétrons) cuja mobilidade é geralmente maior do que a dos portadores majoritários (buracos). Como não teve medida da intensidade de iluminação (em fótons/m²/s), nem do tempo de vida dos pares elétron-buraco, é difícil nesse ponto determinar as concentrações de pares foto-geradas.

6.3 IS

Tanto no escuro quanto com iluminação, o comportamento do IS é parecido com o do TiO₂. O resultado dos ajustes do modelo de condução através dos grãos às curvas corrente x tensão no IS estão na Tabela 17. Essa tabela mostra que V_0 e I_0 são quase constantes nas 5 medidas: $V_0 \approx 3,4 \text{ V}$, $I_0 \approx 0,92 \mu\text{A}$.

As micrografias indicam grãos da ordem de 300 nm enquanto o filme tem uma espessura em torno de 1,0 μm . Isso significa que a corrente através do filme de IS encontrará da ordem

de 3 barreiras. Relembrando que $V_{TI}^0 = N \frac{kT}{q}$, teríamos a 298 K (temperatura ambiente 25°C) um valor teórico $V_{TI}^0 = 3 \times 0,025 = 0,075 V$. Esse valor é nitidamente menor do que o valor do ajuste. Há um desacordo grande entre o modelo e o comportamento do material. Por sinal, as figuras 30 a 34 mostram que a variação da corrente medida tem uma curvatura muito mais forte do que no modelo para baixas tensões de polarização. Isso pode indicar um mecanismo de condução diferente.

Outro problema aparecendo claramente na figura 35 é que a curva corrente x tensão do IS no escuro fica acima das curvas sob iluminação. Isso está contradizendo o esperado. Partindo da expressão teórica $R = NR_{grão} = N \frac{\rho l}{S} = N \frac{l}{\sigma S}$, considerando que Nl é a espessura do filme e $S \approx 1 \times 1 \approx 1 \text{ cm}^2$ é a área de medição, achamos a condutividade em função da iluminação $\sigma_{IS} = \frac{Nl}{RS} \approx \frac{1,0 \times 10^{-4}}{R \times 1,0} (\Omega \text{cm})^{-1}$. As condutividades obtidas estão na tabela seguinte:

Tabela 19 – Condutividades no IS em função da iluminação (em $(\Omega \text{cm})^{-1}$).

No escuro	a 647 nm	a 591 nm	a 462 nm	a 400 nm
100,0x10 ⁻⁹	10,0x10 ⁻⁹	1,25x10 ⁻⁹	50,0x10 ⁻⁹	50,0x10 ⁻⁹

Constatamos que a condutividade do IS no escuro seria a maior, enquanto ficaria baixíssima a 647 nm e 591 nm, mas voltaria a crescer a 460 nm e 400 nm! A análise dos desvios quadráticos mostra que os desvios no IS são quase o dobro dos desvios no CIS, e que o do IS no escuro é ainda maior que todos os outros casos. Isso conduz a considerar novas medidas no IS e procurar um outro modelo de condução.

Não foi possível determinar no IS a mobilidade dos portadores majoritários, elétrons, com a medida no escuro $\sigma = ne\mu_n$ porque a concentração de portadores no IS não foi determinada.

7 Conclusão e Perspectivas

Neste trabalho foi desenvolvido um método adequado para a medição de condutividade e fotocondutividade e filmes finos depositados em um substrato de vidro recoberto por um óxido transparente condutor, o $\text{SnO}_2\text{:F}$. Para as medidas de fotocondutividade foram utilizados LEDs cobrindo o espectro visível.

Esse método foi aplicado com sucesso aos seguintes materiais: In_2Se_3 , CuInSe_2 e TiO_2 fabricados no LabMat do Instituto de Física. Devido à estrutura granular desses materiais resultando da eletrodeposição no filme de $\text{SnO}_2\text{:F}$, mostramos que a condução é controlada pelo efeito termiônico (condução entre grãos).

Um modelo descrevendo a relação entre tensão nos bornes da amostra e corrente nela permitiu determinar a condutividade nos grãos (bulk). Assim foi possível determinar a variação dessa condutividade com iluminação (fotocondutividade) no caso do CIS e do IS. Não foi possível no caso do TiO_2 devido ao seu band gap elevado.

No caso do CIS a fotocondutividade foi evidenciada, enquanto o IS não demonstrou claramente a sua existência.

À luz desses resultados as perspectivas são as seguintes:

- A montagem desenvolvida deve ser melhorada de modo a reduzir as causas de incerteza de medida.
- Seria importante terminar o desenvolvimento do dispositivo Peltier de controle de temperatura da amostra para confirmar o efeito da temperatura sobre a condutividade das amostras.
- O uso de um amplificador síncrono (lock-in) parece necessário considerando a amplitude da variação da condutividade com iluminação. Esse método é facilitado devido ao uso de LEDs cuja corrente pode ser facilmente modulada.
- Além disso, seria possível assim medir tempos de vida nas amostras com a variação de frequência da corrente modulada aplicada ao LED.

Agradecimentos:

Reforço o agradecimento aos meus colegas do LabMat para a preparação das amostras de TiO_2 , CIS e IS e à equipe do Labsolar pela hospedagem de meu dispositivo experimental.

8 Referências bibliográficas

- Ahmed, Syed Naeem. *Physics & Engineering of Radiation Detection*. 2 Edition. Ontario, 2007.
- Alaa A. Akl, H.H. Afify. *Growth, microstructure, optical and electrical properties of sprayed CuInSe₂ polycrystalline films*, Materials Research Bulletin, Vol.43, Issue 6, p.1539-1548, 2008.
- Araújo, W. R., *Sistema para Medida de Fotocondutividade resolvida em comprimento de onda em materiais fotocondutores*, Tese de Pós-graduação em tecnologia, Campinas, 2015.
- Baccarani, G., et al. J. Appl. Phys. Vol.49, p.5565, 1978.
- Borges, P. *Propriedades físicas do SnO₂: defeitos, impurezas, ligas e superredes*. Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo, 2011.
- Branker, K., Pathak, M. J. M., & Pearce, Joshua M. (2011). *A review of solar photovoltaic levelized cost of electricity*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(9), p.4470-4482. http://digitalcommons.mtu.edu/materials_fp/28/
- C. Kittel, *Introduction to Solid State Physic*, 8th edition John Wiley & Sons, 2005
- Cerqueira, Jaciara da Cruz. *Preparação de filmes finos de SnO₂:F pelo método de pirólise de spray*. Dissertação (Física) - Universidade Federal da Bahia, 2013.
- Da Silva, Marcus Vinicius Santos, *Estudo de filmes finos de CuInSe₂ para aplicação em células fotovoltaicas*. Tese de Doutorado Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.
- Da Silva, Marcus Vinicius Santos. *Estudo de Filmes Finos de SnO₂ por Espectroscopia Infravermelha*. Dissertação (Física) - Universidade Federal da Bahia, 2007.
- Danvic. *Efeito Peltier*, 2019. Disponível em < <http://www.peltier.com.br/> >. Acesso em novembro de 2021.
- David, Denis Gilbert Francis; Da Silva, Marcus Vinicius Santos; Cerqueira, Jaciara da Cruz; Bargiela, Pascal; Da Silva Tenilson Souza, *Fabrication and characterization of transparent-conductive Tin-oxide films obtained by spray pyrolysis for solar energy conversion*, Energy and Environment, 2014.
- David, Denis, *Modelização de células fotovoltaicas*, Seminário do LAPO, 2019.
- Dienstmann, Gustavo. *Energia Solar: Uma comparação de tecnologia*. Projeto de Diplomação. UFRGS. Departamento de Engenharia Elétrica, 2009.
- Dos Santos, Erick Santana. *Estudo experimental das propriedades elétricas em função da temperatura de filmes de SnO₂ e de GaAs dopado por carbono*. Dissertação (Física) - Universidade Federal da Bahia, 2009.

Dos Santos, Tércio Neres, *Fabricação e estudo de filmes finos de SnO₂:F por pirólise de spray*. Dissertação (Física) - Universidade Federal da Bahia, 2014.

Ehsanul Kabir, Pawan Kumar, Sandeep Kumar, Adedeji A. Adelodun, Ki-Hyun Kim, *Solar energy: Potential and future prospects, Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.82, Part 1, p.894-900, 2018.

Fernandes, Jaine Daniele F. S. et al. *Refrigeração utilizando pastilhas de efeito Peltier*, Natal, Rio Grande do Norte, Vol. 2, pp. 25-31, 2010.

Ferreira, Nuno Marques. *Fabricação e caracterização de células fotovoltaicas de Perovskite*. Dissertação (Física) - Universidade Federal da Bahia, 2018.

Giroto, E.M. e Santos, I.A. *Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: Como Efetuá-las Corretamente*. Química Nova, Vol. 25, N^o4, pp. 639-647, 2002.

<https://www.ufrgs.br/enfitecjunior/blog/diodo-emissor-de-luz-led/>. [Acesso Outubro de 2021].

J. D. Zook, *Appl. Phys. Lett.* Vol.37, p.223, 1980.

J. Levinson, F. R. Shepherd, P. J. Scanlon, W. D. Westwood, G. Este et al. *Conductivity behavior in polycrystalline semiconductor thin film transistors*. *Journal of Applied Physics* Vol.53, p.1193, 1982.

J.-P. Colinge, C. A. Colinge - *Physics of Semiconductor Devices*, Kluwer, 2005

John Y. W. Seto, *The electrical properties of polycrystalline silicon films*, *J. Appl. Phys.* Vol.46, p.5247, 1975.

Kang, S. H.; Kim, Y. -K.; Choi, D.-S.; Sung, Y.-E. *Characterization of electrodeposited CuInSe₂ (CIS) film*. *Electrochimica Acta*, Vol.51, p. 4433-4438, 2006.

Kittel, Charles. *Introdução a física do estado sólido*. Oitava edição. LTC, 2006

LI, Y.; Shaikh, S. S.; Menezes, S. *Film growth mechanism for electrodeposited copper indium selenide compounds*. *Thin Solid Films*, Vol. 658, p.774 – 779, 2016.

Luque A & Hegedus S (Eds) - *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Wiley, 2003.

M.M.G. Destriau, M.J. Perrin, *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences* Vol.208, p.36, 1939.

Manhanini, C. S. ; PAES JR., H. R. . *Filmes de disseleneto de cobre e índio depositados por spray-pirólise*. *Cerâmica*, Vol.63, p.233-237, 2017

Mello, Hilton Andrade. Biasi, Ronaldo Sérgio. *Introdução à física dos semicondutores*. São Paulo. MEC, 1975.

Moraes, Rafael da Silva. *Aprendizagem de conceitos físicos a partir da construção de uma mini-geladeira de pastilha Peltier*. Universidade Federal do Amazonas Instituto de Saúde e Biotecnologia - Licenciatura em Ciências: Matemática e Física, 2019.

Moura, S. L. *Constante de Planck: Uma nova visão para o Ensino Médio*. Química Nova na Escola, Vol. 33, 2011.

N. N. Dinh, N. M. Quyen, L. H. Chi, T. T. C. Thuy, T. Q. Trung, *Characterization of solar cells using nano titanium oxide and nanocomposite materials*, AIP Conf. Proc. N°1169 p.25–31, 2009.

National Aeronautics and Space Administration. *Plotted from satellite data supplied by NASA Clouds and the Earth's Radiant Energy System (CERES)*; 2014. Acesso em Agosto de 2021.

Nogueira, Luiz Augusto Horta, Cardoso, Rafael Balbino (cardosorb@unifei.edu). *Perspectives for the world energy matrix and the Brazil; Perspectivas da matriz energética mundial e no Brasil*. Brazil: N. p., 2007. Web.

Purushothaman, K.; Dhanashankar, M.; Muralidharan, G. *Preparation and characterization of F doped SnO₂ films and electrochromic properties of FTO/NiO films*. Current Applied Physics, v. 9, n. 1, p. 67 -72, 2009.

Ribeiro, F.S. *Projeto de uma Transportadora de Vacinas Portátil*, Tese de Conclusão de Curso, Engenharia Mecânica, UFRGS, 2007.

Ribeiro, Y. H. L.; David, D.G.F.; Silva, M. V. S.; da Rocha Z. N. *Analysis and growth modeling of CuInSe₂ films for photocell applications*. Brazilian Journal of Physics, 2020.

Ribeiro, Yuri Hamayano Lopes. *Desenvolvimento de células solares baseadas na tecnologia de filmes finos de CuInSe₂*. 135f. Tese de Doutorado – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2018.

Richard. H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, Wiley, 1960

S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley-Interscience, 2007

Samantilleke, A. P.; Sahal, M.; Ortiz, L.; Cerqueira, M. F.; Marí B. *Flexible CuInSe₂ photovoltaic cells fabricated by non-vacuum techniques*. Thin Solid Films, Vol.519, p. 7272-7275, 2011.

Santos, Erick Santana dos, Roberto dos Santos Menezes Jr. e Victor Mancir da Silva Santana. *Determinação Experimental da Constante de Planck pela Observação da Corrente de Descarga de um Capacitor*. Caderno Brasileiro de Ensino de Física, Vol.32, N°3, 2015.

Santos, Vagner Oliveira, *Produção e caracterização de filmes finos de SnO₂:F por pirólise de spray*. Dissertação apresentada à Pós-Graduação em Física da Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA - Brasil, 2018.

Seger, C. H., *Grain boundary recombination: Theory and experiment in Silicon.* , New Mexico, J. Applied Physics, Vol.52, p. 3968 - 3968, 1981.

TERRIER C. et al, *Analysis of antimony doping in tin oxide thin films obtained by the sol-gel method.* Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol.10, N°1, p.7581, 1997.

The Hong Kong Polytechnic University. Perovskite-silicon tandem solar cells with the world's highest power conversion efficiency. ScienceDaily. (www.sciencedaily.com/releases/2016/04/160412104814.htm) [Acesso Julho de 2021].

Véras, Júlio Cezar de Cerqueira. *Análise experimental dos efeitos termoelétricos em geradores termoelétricos.* 2014. 68 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

W. Shockley and W. T. Read Jr. *Statistics of the Recombination of Holes and Electrons.* Physical Review Vol.87, N°5, 1952.