

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Marcus Vinícius Santos da Silva

ESTUDO DE FILMES FINOS DE CuInSe_2
PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS
FOTOVOLTAICAS

SALVADOR, DEZEMBRO DE 2010.

Marcus Vinícius Santos da Silva

ESTUDO DE FILMES FINOS DE CuInSe_2
PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal da Bahia, como parte integrante dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Física.

ORIENTADOR: DENIS G. F. DAVID

CO-ORIENTADORA: ZENIS N. ROCHA

SALVADOR, DEZEMBRO DE 2010.

Marcus Vinícius Santos da Silva

ESTUDO DE FILMES FINOS DE CuInSe_2
PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal da Bahia, como parte integrante dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada em

(Denis Gilbert Francis David, Professor Adjunto do Instituto de Física da UFBA)

(Zênis Novais Rocha, Professora Adjunto do Instituto de Química da UFBA)

(Antonio Ferreira da Silva, Professor Titular do Instituto de Física da UFBA)

(Nelson Veissid, Professor Titular do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais)

(Iuri Muniz Pepe, Professor Adjunto do Instituto de Física da UFBA)

(Kleber Queiroz Ferreira, Professor Adjunto do Instituto de Química da UFBA)

À minha mãe, sempre em meus pensamentos...
Ao meu refúgio e bem maior, minha Família: Vânia, Luísa e Lothair.

AGRADECIMENTOS

“Se eu atingi meus objetivos, foi porque pessoas me ajudaram a alcançá-lo.”

Gostaria de começar agradecendo ao Amigo, Professor e Orientador Denis G. F. David, que propiciou nesses 6 anos a melhor formação acadêmica que eu poderia ter conseguido. Agradeço pelo respeito, paciência e muitíssima dedicação.

Agradeço a Professora Zênis N. Rocha, pela total dedicação e disponibilidade a este trabalho e à minha pessoa. Agradeço pela sensibilidade e pela lealdade. Agradeço pela oportunidade de estar em sua presença, por ser naturalmente especial.

Agradeço ao Professor Iuri Pepe, pela paciência e tolerância. Agradeço pelas lições de vida e pela disposição em ajudar sempre.

Agradeço ao Professor Antonio Ferreira da Silva, presente todos esses anos de minha caminhada acadêmica, e sempre propositivo.

Agradeço ao Professor Jailton de Almeida, pela amizade, pelos incentivos e pelas contribuições.

Agradeço ao Laboratório de Propriedades Ópticas (LaPO), do qual faço parte, em especial aos amigos Itã Teodoro, Victor Mancir, Luis Carlos, Rogério das Neves, Tenilson Souza, e todos àqueles que contribuíram para melhorar nosso dia-a-dia.

Agradeço aos companheiros do LaPO-Hall, Jime, Jadiel, Jéssica, Yuri Hamayano e Jaciara Cruz, em especial ao Amigo e Irmão Erick Santana, não só pela amizade, mas principalmente pelas contribuições teóricas e experimentais nesse trabalho.

Agradeço à Professora Lucimara Roman, pela colaboração nesse trabalho.

Agradeço a todos aqueles que não se furtaram em estar atentos aos 4 anos de meu doutorado, em especial aos Amigos José Carlos Oliveira, Maria Clara, Jailton Brito e Almira da Silva.

Agradeço a todos os meus familiares, pelo carinho e compreensão.

Agradeço aos professores do Instituto de Física da UFBA que colaboraram e me ajudaram nessa minha formação.

Agradeço ao Instituto de Química e aos técnicos Vilberto e Pascal Bargiela.

Agradeço às agências financiadoras, à CAPES/CNPq e à FAPESB pelo apoio financeiro.

A todos vocês, muitíssimo obrigado!

RESUMO

Neste trabalho, apresentamos os estudos para o desenvolvimento de filmes finos de CuInSe_2 , depositados sobre substrato de vidro, recoberto com camada de óxido transparente condutor de SnO_2 , para aplicações em células fotovoltaicas. O CuInSe_2 é um dos materiais que apresentam faixa de absorção óptica mais promissora para células solares de filmes finos, além de estabilidade de longo prazo e elevada eficiência de conversão fotovoltaica, entre as células de filmes finos. Já o SnO_2 apresenta ótimas propriedades como janela seletiva, energia de gap na região do ultravioleta, sendo que suas propriedades condutoras podem ser bastante melhoradas pela dopagem com F ou Cl.

Os filmes finos de CuInSe_2 foram fabricados pelo método de eletrodeposição em solução aquosa contendo sais de cobre e índio (CuSO_4 , $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$) e óxido de selênio (Se_2O) diluídos em solução contendo eletrólito suporte de NaBF_4 ou KCl . Além disso, os filmes foram submetidos a tratamento térmico de recozimento em atmosfera controlada buscando melhorar a estrutura cristalina dos filmes formados a partir da deposição.

Os filmes finos foram caracterizados por diversas técnicas experimentais, tais como difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), espectroscopia de fotoelétrons X (XPS), espectroscopia de transmissão óptica, método de quatro pontas, efeito Hall e método de "hot probe".

Os resultados encontrados evidenciam a formação de filmes de boa qualidade e com propriedades promissoras para aplicações em células fotovoltaicas.

ABSTRACT

We present studies for the development of CuInSe_2 thin films, deposited on glass substrate, coated with transparent conductive oxide layer of SnO_2 , for applications in photovoltaic cells. The CuInSe_2 is a range of materials with optical absorption most promising thin film solar cells, and long-term stability and high conversion efficiency of photovoltaic cells from thin films. Already the SnO_2 has very good properties such as selective window, energy gap in the ultraviolet region, allowing the transmission of much visible spectrum solar radiation and its conductive properties can be improved enough by doping with F or Cl.

CuInSe_2 thin films were fabricated by electrodeposition method in aqueous solution containing salts of copper and indium (CuSO_4 , $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$) and selenium oxide (Se_2O) diluted in a solution containing supporting electrolyte of NaBF_4 or KCl . Moreover, the films were subjected to annealing in controlled nitrogen atmosphere seeking to improve the crystalline structure of films formed from the deposition.

The thin films were characterized by various experimental techniques such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission spectroscopy optical method of four corners, Hall effect and method of "hot probe".

The results show the formation of good quality movies, with promising properties for applications in photovoltaic cells.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Espectros de irradiância solar, com as regiões de absorção dos vários materiais utilizados para a fabricação de células fotovoltaicas.33
- Figura 2 – Esquema da célula cristalina do CuInSe_2 . Estrutura de calcopirita34
- Figura 3 - Célula unitária de uma estrutura cristalina de SnO_2 . As esferas maiores indicam átomos de oxigênio e as esferas menores indicam átomos de estanho.37
- Figura 4 – Representação esquemática de um material não estequiométrico mostrando defeitos cristalográficos. Esses defeitos podem funcionar como centros doadores ou aceitadores.39
- Figura 5 – Representação esquemática do processo de transferência de elétrons através da interface eletrodo-eletrólito ao aplicar ao eletrodo um potencial (a) negativo e (b) positivo46
- Figura 6 - Modelo da tripla camada (Grahame): IPH - plano de Helmholtz interno; OHP – plano de Helmholtz externo47
- Figura 7 – Distribuições de concentração iônica na superfície do eletrodo catódico para diferentes instantes de tempo.51
- Figura 8 – Distribuições de corrente de íons na solução eletrolítica a partir da superfície do eletrodo para diferentes instantes de tempo.51
- Figura 9 - Curva de corrente em função do potencial aplicado sobre a superfície de um eletrodo, que está imerso na solução de um analito.55
- Figura 10 - Sistema para medidas voltamétricas. 1- eletrodo de trabalho; 2- eletrodo de referência; 3- eletrodo auxiliar; 4- cela eletroquímica.56
- Figura 11. Variação do potencial em função do tempo de varredura em: a- voltametria cíclica; b- voltametria de pulso diferencial. Os períodos variam em torno de 10 a 25 ms.57
- Figura 12 - Voltamograma cíclico para solução aquosa preparada a partir de 10 mmol de CuSO_4 ($V=1\text{L}$) em $\text{KCl } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}=3$). $V=100 \text{ mV s}^{-1}$60
- Figura 13- Voltamograma cíclico para solução aquosa preparada a partir de $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (3.75 mmol ($V=1 \text{ L}$) em $\text{KCl } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}=3$). $v=100 \text{ mV s}^{-1}$ 61

- Figura 14- Voltamograma cíclico para solução aquosa preparada a partir de SeO_2 (6,89 mmol (V = 1 L) em KCl 0.1 mol L^{-1} (pH =3). $v=100 \text{ mV s}^{-1}$ 62
- Figura 15- Voltamograma cíclico para solução aquosa preparada a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1,14 mmol) e SeO_2 (6,89 mmol e em KCl 0.1 mol L^{-1} ($v= 1\text{L}$)(pH =3). $v =100 \text{ mV s}^{-1}$.a e b – Voltamograma cíclico para as amostras separadas. c - mistura binária63
- Figura 16- Voltamograma cíclico para solução aquosa preparada a partir de SeO_2 (6,89 mmol e $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (3,75 mmol) em KCl 0.1 mol L^{-1} (V= 1L)(pH =3). $v =100 \text{ mV s}^{-1}$.a e b – Voltamograma cíclico para as amostras separadas. c - mistura binária64
- Figura 17- Voltamograma cíclico para solução aquosa preparada a partir de SeO_2 (6,89 mmol e $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (3,75 mmol) e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1,14 mmol)em KCl 0.1 mol L^{-1} (V= 1L)(pH =3). e $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.a, b e c – Voltamograma cíclico para as amostras separadas. d-sistema ternário.65
- Figura 18- Voltamograma cíclico para solução aquosa preparada a partir de SeO_2 (6,89 mmol e $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (3,75 mmol) e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1,14 mmol)em KCl 0.1 mol L^{-1} (V = 1L)(pH =3). $v=100 \text{ mV s}^{-1}$.a, b e c – Voltamograma cíclico para as amostras separadas. d e e- sistema ternário com eletrodo de carbono vítreo (d) e em SnO_2 dopado (e).66
- Figura 19- Voltamograma cíclico para solução aquosa preparada a partir de SeO_2 (6,89 mmol e $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (3,75 m mol) e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1,14 m mol)em KCl 0.1 mol L^{-1} (V = 1L), (pH =3).e $v=100 \text{ mV s}^{-1}$.Inicial- curva preta. Após eletrólise com E aplicado de -550 mV e carga de 12,6 C- curva azul.67
- Figura 20 – Organograma esquemático dos diferentes parâmetros envolvidos no processo de fabricação das amostras de CIS por eletrodeposição.....68
- Figura 21 – Representação do pico de nucleação instantânea formado no momento inicial do processo de deposição catódica, considerada aqui como positiva.73
- Figura 22 - Efeito da formação de bolhas de hidrogênio na superfície do substrato no momento da deposição. Os círculos vermelhos indicam algumas das muitas bolhas formadas à esquerda. À direita uma maior ampliação do efeito.....75
- Figura 23 – Efeitos da produção de bolhas de hidrogênio no processo de eletrodeposição.76
- Figura 24 – Reator utilizado como berço para recozimento de amostras de CIS.....78
- Figura 25 – Perfil esquemático da rampa de aquecimento utilizada para o tratamento térmico dos filmes de CIS79

Figura 26 – Espectro de difração de raios-X da amostra CIS 3Q antes (no meio) e depois do recozimento a 300°C (em cima), e do filme de SnO ₂ (em baixo).	80
Figura 27 – Deslocamento do pico SnO ₂ 110 para CIS 112 (ver seção 3.2) após tratamento térmico a 300°C.	80
Figura 28 – Esquema básico do princípio de funcionamento do XPS analisando uma amostra sólida de silício (à esquerda). Esquema do filtro de elétrons (à direita).	82
Figura 29 - Diagrama de energia dos fotoelétrons ejetados pela absorção de fótons X.....	83
Figura 30 - Espectro geral do substrato de SnO ₂	84
Figura 31 - Espectros gerais da amostra CISC1, sem (espectro superior) e com tratamento térmico (espectro inferior).	84
Figura 32 – Espectro original em preto, plasmon único em azul e plasmon múltiplo em vermelho.....	87
Figura 33 – Espectro de plasmon de volume em azul, plasmon de superfície em vermelho e sinal de perda de energia em preto.	87
Figura 34 – Espectros determinados a partir dos espectros de plasmon.....	88
Figura 35–Espectros da parte real e imaginária da função dielétrica, além de espectro do número de elétrons participantes das colisões.....	88
Figura 36 – Esquema de difração de raios X por átomos de uma rede periódica.	89
Figura 37 – Diagrama da geometria do difratômetro Bragg-Bretano θ - 2θ e as diferentes fendas utilizadas.....	90
Figura 38 – Ficha de dados de estrutura cristalina e picos difratados para o CuInSe ₂ do banco de dados do ICDD, carta cristalográfica JPDS N° 40-1487.	91
Figura 39 – Carta cristalográfica de Cu _{0.79} In _{0.78} Se _{1.8} . Fase fraca do CuInSe ₂	92
Figura 40 – Carta cristalográfica do dióxido de estanho, SnO ₂	93
Figura 41 – Representação esquemática dos componentes do MEV	95

Figura 42 – Diagrama do volume de interação do feixe de elétrons	96
Figura 43 – Espectro dos elétrons que deixam a amostra devido a espalhamentos elásticos e inelásticos.....	97
Figura 44 – Diagrama do detector de elétrons secundários Everhart-Thornley.	98
Figura 45 – Esquema do funcionamento de detector de elétrons retro-espalhados do tipo Robinson	98
Figura 46 – Esquema de funcionamento de detector de elétrons retro-espalhados de Estado sólido.....	99
Figura 47 – Espectros contínuos de raios-X para diferentes intensidades, em unidades arbitrárias, em função do comprimento de onda λ , em angstroms.	101
Figura 48 – Esquema do processo de transição Auger entre camadas atômicas de um átomo	102
Figura 49 – Esquema do processo de emissão de raios-X característico em um átomo.	102
Figura 50 – Espectros de raios-X característicos de amostra de CuInSe_2	103
Figura 51 – Esquema de um detector de estado sólido utilizado para detecção de raios X.	104
Figura 52 – Esquema dos modos de medidas no espectrômetro Czerny-Turner. Modo de transmissão à esquerda e modo de reflexão à direita.	106
Figura 53 – Esquema do espectrômetro utilizado para caracterização óptica de transmissão.	107
Figura 54 - Amostra retangular esquemática com comprimento l , largura b e espessura d . I é corrente elétrica que flui através da área $b \cdot d$ quando um campo elétrico \mathbf{E} é aplicado na amostra	109
Figura 55 - Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas (ou de quatro terminais). A letra "s" representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida.	109
Figura 56 – Esquema de um filme fino depositado sobre substrato condutor.....	111

Figura 57 – Esquema do dispositivo <i>hot probe</i> (à esquerda). Ilustração do comportamento dos portadores de carga dentro do material tipo n e dos portadores de carga para o material tipo p (centro e à direita respectivamente).....	112
Figura 58 – Esquema da variação linear dos níveis de energia das bandas de condução e valência em função da temperatura, relativos ao nível de Fermi. Considerando uma variação linear com a temperatura.	113
Figura 59 – Esquema do efeito do campo magnético B agindo sobre uma corrente de portadores de cargas positivas gerando um acúmulo de carga em uma direção perpendicular à direção da corrente.....	114
Figura 60 – Espectro de difração da amostra CIS3Q e SnO ₂ . Figura superior espectro após tratamento térmico, intermediária espectro CIS como depositado e inferior espectro do SnO ₂ sem depósito de CIS (puro).....	117
Figura 61 – Espectro de difração de raios X do SnO ₂ :F depositado sobre vidro.....	118
Figura 62–Crescimento do pico CIS 112 (ver seção 3.2) após tratamento térmico a 300 °C.	119
Figura 63 – Espectro de difração da amostra CISP8 recozida a 350 °C. Espectro medido em vermelho e espectro ajustado em preto.....	120
Figura 64 - Espectros da banda de valência de filmes de SnO ₂ , figura superior, medidos por Massé e Djessas, e figura inferior, medidos nesse trabalho. O filme medido nesse trabalho foi fabricado pela FLEXITEC.....	121
Figura 65 - Espectros da banda de valência do InSe, figura superior, medidos por Massé e Djessas, figura inferior, medido por nós em amostra recozida de CIS (CISC1).	122
Figura 66 - Espectros de banda de valência do CuInSe ₂ tipo p, figura superior, medido por Massé e Djessas, e a figura inferior, fabricado e medido neste trabalho.	123
Figura 67 - Banda de valência do CuInSe ₂ , na figura superior, calculada e medida por Jaffe e Zunger, e na figura inferior, amostra CIS2C tratada termicamente, medida nesse trabalho.....	124
Figura 68 - Banda de valência do CuInSe ₂ na amostra CIS2C recozida e comparada com a DOS calculada.....	125

Figura 69 – Imagens de MEV das amostras CIS3P e CIS9P em ampliação de 5.000 vezes.	126
Figura 70 - Imagens de MEV das amostras CIS3P e CIS9P em ampliação de 50.000 vezes.	127
Figura 71– Imagens de MEV de 4 amostras com diferentes concentrações CIS8P, CIS2Q, CIS1Q e CIS3Q (1x; 1,5x; 2x; 3x resp.) em ampliação de 50.000 x. Todas as amostras foram recozidas nas mesmas condições.	128
Figura 72 – Imagens de MEV da amostra CISQ1 antes e depois do recozimento a 300 °C. A magnificação é de 50.000 x.	129
Figura 73 – Imagens de MEV da seção transversal da amostra CIS3Q antes e depois do recozimento a 300°C em atmosfera de nitrogênio. A magnificação é de 50.000 e 60.000 vezes respectivamente.	129
Figura 74 - Imagens de MEV da seção transversal da amostra CIS4P em ampliação de 1.000 e 12.000 vezes.	130
Figura 75 - Imagens de MEV da seção transversal da amostra CISQ1 e CISQ3 em ampliação 35.000 e 60.000 vezes. A espessura dos filmes é de cerca de 1.6 µm.	130
Figura 76 – Imagem de MEV da seção transversal da amostra CISQ3 colorida artificialmente a partir das imagens feitas com elétrons secundários e elétrons retro-espalhados. Magnificação de 60 mil vezes.	131
Figura 77 – Espectro de EDX da amostra CIS3Q depositada sobre SnO ₂ e recozida a 300 °C.	133
Figura 78 – Espectro de EDS de filme de SnO ₂ na região de 1 a 5 KeV. Além do Sn e O, encontrou-se a existência de pico Kα do Cl.	134
Figura 79 – Espectros de EDX para amostra de CIS1Q antes e depois do recozimento em comparação das intensidades de cada linha de emissão. Como depositado em azul e após recozimento em vermelho.	135
Figura 80 – Espectro de concentração elementar do CIS em função da concentração de cobre na solução de deposição.	137
Figura 81 - Linha do Se3d a 57,1 eV e 59,2eV	138
Figura 82 - Linhas do In3d5/2 de 443,0 a 445,3 eV e In3d5/2 de 451,1 a 452,9 eV	139

Figura 83 - Linhas do Cu 2p _{1/2} a 934,6 a 944,0eV e doCu2p _{3/2} de954,2 a 962,8eV	139
Figura 84 – Espectro de transmissão de SnO ₂ em vidro (linha tracejada) e CIS/ SnO ₂ em vidro, CIS2Q (linha pontilhada) e CIS3Q (linha cheia).	145
Figura 85 – Coeficiente de absorção das amostras CIS2Q (linha cheia) e CIS3Q (linha preta).	146
Figura 86 – Quadrado do coeficiente de absorção de energia. A assíntota à curva (reta tracejada) indica um gap de $1,1 \pm 0,05\text{eV}$	147
Figura 87 - Função dielétrica de CuInSe ₂ nas direções xx (superior) e zz (inferior) calculada no laboratório.	150
Figura 88 - Funções dielétricas de CuInSe ₂ (curva vermelha) e de CuGaSe ₂ (curva azul) calculados na Suécia. Parte real (superior) e parte imaginária (inferior).	151
Figura 89 - Função dielétrica determinada por XPS a partir do espectro de perda de energia (plasmon) dos fotoelétrons In3d na amostra CIS1I, antes do tratamento térmico (superior) e depois do tratamento térmico (inferior).....	152
Figura 90 - Função dielétrica determinada por XPS a partir do espectro de perda de energia (plasmon) dos fotoelétrons In3d na amostra CIS2I. Antes (superior) e depois (inferior) do tratamento térmico.	153
Figura 91 - Função dielétrica determinada por XPS a partir do espectro de perda de energia (plasmon) dos fotoelétrons In3d na amostra CIS3I. Antes (superior) e depois (inferior) do tratamento térmico.	154
Figura 92 - Função dielétrica de InSe calculada no laboratório por (Almeida & Souza, 2010).	155
Figura 93 - Coeficiente de absorção (μm^{-1}) medido na amostra CIS1I antes do tratamento térmico.	156
Figura 94 - Coeficiente de absorção (μm^{-1}) medido na amostra CIS1I após tratamento térmico.	157
Figura 95 - Coeficiente de absorção (μm^{-1}) calculado na Suécia. Para o CIS, em vermelho, identificado por CISe. Em azul, uma mistura de CIS com Gálio, identificada por CGGSe.	157

Figura 96 - Coeficiente de absorção (μm^{-1}) nas direções xx e zz calculado no laboratório. Faixa de 2,5 μm (superior) e 10 μm (inferior). 158

Figura 97 - Representação esquemática da associação dos filmes em termos de resistências elétricas. 162

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores comparativos das características e eficiências de células a base de silício mono ou policristalino.....	28
Tabela 2 – Tabela de propriedades do CIS.....	35
Tabela 3 - Composição do filme depositado em função da composição da solução	52
Tabela 4 – Tabela de amostras fabricadas com os parâmetros relacionados à deposição.....	70
Tabela 5 – resultado composicional de superfície de três amostras de CIS tipo p antes e após tratamento térmico no vácuo a temperaturas variadas.	77
Tabela 6 – Linhas de emissão observáveis de alguns elementos no EDS	103
Tabela 7 – Valores de propriedades dos picos de difração da amostra CISP8 determinados a partir de espectro calculado.....	119
Tabela 8 - Valores de concentrações de elementos determinados por EDX em diferentes filmes de SnO ₂ analisados	134
Tabela 9 – Valores de concentração dos elementos das amostras CISQ1 e CISQ3 antes e depois do recozimento.....	136
Tabela 10 – Valores de concentrações de elementos determinados por EDX em diferentes filmes de CIS analisados.	136
Tabela 11 - Energia de ligação dos elementos observados (eV)	138
Tabela 12 - Concentração atômica da primeira série de amostras.	140
Tabela 13 - Concentração em selênio, cobre e índio na primeira série de amostras	140
Tabela 14 - Concentração atômica das amostras da série CISA.....	141
Tabela 15 - Concentração em selênio, cobre e índio nas amostras da série CISA.	141

Tabela 16 - Concentração atômica das amostras da série CISC, com e sem recozimento.....	142
Tabela 17 - Concentração em selênio, cobre e índio nas amostras da série CISC, sem e com recozimento.	142
Tabela 18 - Concentração atômica das amostras da série CISE, com e sem recozimento.....	143
Tabela 19 - Concentração em selênio, cobre e índio nas amostras da série CISE, com e sem recozimento.	143
Tabela 20 – Tabela de valores de gap de energia para o CIS por diversos autores e técnicas.	148
Tabela 21 – Tabela de valores de resistividade e condutividade de CIS	159
Tabela 22 – Tabela de concentrações de elementos de algumas amostras de CIS fabricadas e do tipo de portadores.	160
Tabela 23 – Medidas de efeito Hall.	162

APRESENTAÇÃO

Como as preocupações ambientais e de recursos de energia têm se tornado mais e mais imperativas, grandes esforços têm sido realizados no desenvolvimento de fontes de energia renováveis. A maior parte da produção de energia mundial atual é realizada pela queima de combustíveis fósseis. No entanto, os problemas inerentemente ao seu uso tais como: a sua disponibilidade limitada e as questões ambientais forçam a humanidade a procurar novas soluções energéticas mais sustentáveis a longo prazo para suprir energia no futuro.

Uma das alternativas mais viáveis para a produção de eletricidade em grande escala no futuro é a fotovoltaica, ou seja, a conversão de luz solar diretamente em eletricidade. A luz do Sol está disponível na maioria dos locais, e se apresenta como uma enorme fonte de energia renovável de tal modo que, se a demanda de eletricidade global fosse coberta exclusivamente por energia fotovoltaica, a área total de terreno necessário para a coleta de luz seria apenas uma pequena porcentagem de área dos desertos da Terra Suntola, (1995)(Partain, 1995). As células solares são de fácil instalação e uso, e sua vida útil longa, requerendo poucas intervenções de manutenção ao longo de seu tempo em operação. Como os sistemas fotovoltaicos são modulares, são igualmente adequados para a produção de eletricidade centralizada e descentralizada. Portanto, seu potencial de uso varia de eletrônicos (calculadoras, relógios, etc.) a usinas de grande porte.

Devido a sua confiabilidade e estabilidade, a energia solar é uma boa escolha em aplicações onde a falta de energia não pode ser tolerada, por exemplo, em hospitais e determinadas unidades de produção. Os sistemas fotovoltaicos podem ser instalados em telhados e fachadas de prédios, e eles podem ser combinados com sistemas de aquecimento solar de água. A energia gerada por células solares no último piso pode ser utilizada localmente e, o excedente pode ser transferido para a rede elétrica comercial se houver na região (Partain, 1995), (Bahaj, 2002). A possibilidade de produção de eletricidade local oferece aos consumidores mais liberdade, reduzindo sua dependência em relação à disponibilidade e ao preço da energia elétrica comercial. Este é um recurso crucial, especialmente em áreas remotas que não dispõem de infra-estrutura de eletrificação.

Um dos principais obstáculos para a energia fotovoltaica se torne mais popular, em curto prazo, é o fato de que o preço da energia elétrica (custo por watt),

produzida por células fotovoltaicas não é, na maioria dos casos, ainda competitivo com o produzido pelos métodos convencionais. A redução de custos pode ser conseguida melhorando a eficiência ou reduzindo os custos de produção de módulos fotovoltaicos. 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. As propriedades óticas desse material podem ser variadas substituindo parte do índio pelo gálio e/ou parte do selênio por enxofre para formar $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$. Alta eficiência de conversão fotoelétrica, de quase 19% (Contreras, e colaboradores., 1999), foram alcançados com estes materiais. Além disso, células solares baseadas em CIS são muito estáveis e, portanto, tais dispositivos têm vida útil longa.

As propriedades óticas favoráveis destes materiais, como a sua transição direta de energia e seu alto coeficiente de absorção, permiti sua utilização na forma de filmes finos (alguns micrômetros) de material, em lugar de grossas pastilhas, como é o caso do silício, o que reduz a quantidade de material usado em sua produção. Filmes finos baseados em CIS podem ser preparados, tanto a partir da sua fase gasosa, quanto a partir de sua fase líquida, por uma variedade de métodos.

A eletrodeposição é um método de produção de filmes e camadas em fase líquida, que pode ser utilizada para a deposição de metais, semicondutores e óxido condutores. Suas vantagens incluem a possibilidade de fazer depósito de filmes sobre grandes áreas (substrato) em produção em larga escala. Aliado a isso, o equipamento de deposição é relativamente simples e as temperaturas de deposição são consideravelmente mais baixa do que em outros métodos e tecnologias. Estas características fazem de eletrodeposição um método de baixo custo.

O fato da eficiência da célula solar de filme fino, obtida com eletrodeposição em fase líquida, ser um pouco inferior aos obtidos pelos métodos mais caros, feitos em fase gasosa, não é necessariamente uma desvantagem importante, já que é compensado pela redução dos custos do processo de produção. O objetivo deste estudo foi desenvolver e estudar a preparação de filmes finos de CuInSe_2 para aplicações futuras em células solares por processo de eletrodeposição.

O trabalho que deu origem a esta tese foi desenvolvido no período de junho de 2007 a dezembro de 2010 na Universidade Federal da Bahia, no Laboratório de Propriedades Óticas (LaPO) no Instituto de Física, e no Laboratório do grupo de Química de Coordenação no Instituto de Química, dentro do Programa de Pós-

Graduação em Física (PPGF) desta mesma universidade. Este estudo foi subsidiado pela CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), durante todo o período de doutoramento (Junho de 2007 a dezembro de 2010).

O **capítulo 1** desta tese faz uma breve discussão sobre energia solar, necessidades do uso de fontes de energias renováveis e sobre as várias tecnologias e materiais utilizados para fabricação de células solares fotovoltaicas. Além disso, apresenta o objeto de estudo desta tese, CuInSe_2 , assim o SnO_2 , utilizado como eletrodo condutor transparente. No final deste capítulo são apresentados a justificativa e os objetivos do trabalho.

No **capítulo 2** é feita uma revisão da literatura no que concerne a fabricação de CuInSe_2 por eletrodeposição. Ainda neste capítulo é descrito o método de eletrodeposição em si, além da técnica de voltametria cíclica, utilizada para determinação dos potenciais de oxidação-redução dos compostos utilizados. Além disso, discute-se o efeito da formação de hidrogênio no eletrodo da célula de deposição e o tratamento de recozimento aplicado nos filmes eletrodepositados.

O **capítulo 3** trata dos vários métodos experimentais e teóricos utilizados para caracterizar os filmes fabricados. Todas as medidas são discutidas com base nas referências bibliográficas usadas neste trabalho. A maior parte das medidas experimentais foram realizadas no Laboratório de Propriedades Óticas – Laboratório de Efeito Hall ou nos laboratórios associados.

No **capítulo 4** são discutidos os resultados a partir das várias análises experimentais realizadas. Além disso, são introduzidos alguns resultados teóricos determinados através de cálculos de estrutura eletrônica desenvolvidos por Almeida & Souza, 2010.

O **capítulo 5** é dividido em três seções. Na primeira, são discutidos mais detalhadamente os resultados experimentais relativos ao CuInSe_2 , bem como os resultados inesperados, relativos ao SnO_2 . Na segunda seção é apresentada a conclusão deste trabalho de doutoramento, e finalmente, na terceira seção são apresentadas as perspectivas de trabalhos futuros.

Sumário

Capítulo 1.....	24
Introdução	24
1.1. Energias alternativas.....	24
1.2. Tecnologias para células fotovoltaicas.....	26
1.2.1. Células fotovoltaicas convencionais	27
1.2.2. Células fotovoltaicas de filmes finos	28
1.2.3. Outras tecnologias de Células fotovoltaicas	31
1.3. CIS sobre FTO	34
1.3.1. Disseleneto de Cobre Índio – CIS.....	34
1.3.2. Dióxido de Estanho dopado com Flúor – FTO	36
Capítulo 2.....	42
Fabricação de CuInSe_2 por eletrodeposição.....	42
2.1 Estudo bibliográfico.....	42
2.2 Elementos de modelização da eletrodeposição	45
2.3.1. Eletrodeposição no regime de difusão.....	49
2.3.2. Aplicação à fabricação de filmes de CIS.....	52
2.3 Preparação dos filmes através de eletrodeposição.....	55
2.3.1. Voltametria cíclica- fundamentação teórica	55
2.3.2. Eletrodeposição catódica	58
2.3.3. Deposição das amostras de CIS.....	68
2.3.4. Nucleação e Crescimento	72
2.3.5. Produção do Hidrogênio em solução aquosa	74
2.3.6. Efeitos do tratamento térmico dos filmes de CIS	77
a. Tratamento térmico no XPS.....	77
b. Tratamento térmico num forno horizontal.....	78
Capítulo 3.....	81

Métodos de caracterização	81
3.1 Introdução	81
3.2 XPS	82
3.2.1. Análises da composição	85
3.2.2. Banda de valência	85
3.2.3. Função dielétrica.....	86
3.3 Difração de raios X.....	89
3.4 Microscopia eletrônica de varredura	94
3.5 Espectroscopia de energia Dispersiva de raios-x	100
3.6 Espectroscopia óptica de transmissão	105
3.7 Propriedades elétricas.....	108
3.7.1. Medidas de resistividades.....	108
3.7.2. Método <i>Hot probe</i> '	111
3.7.3. Efeito Hall.....	114
Capítulo 4.....	116
Resultados	116
4.1 Propriedades estruturais	116
4.1.1. Difração de raios X	116
4.1.2. Determinação dos espectros de valência do CIS e do SnO ₂ por XPS....	121
4.2 Propriedades Morfológicas.....	126
4.2.1. Medidas de MEV.....	126
4.3 Propriedades composicional	132
4.3.1. Medidas de EDX	132
4.3.2. Medidas de XPS	138
4.3.2.1. Análises dos filmes	140
4.4 Propriedades ópticas.....	145
4.4.1. Espectroscopia de transmissão	145

4.4.2. Estudo da função dielétrica.....	149
4.5 Propriedades elétricas.....	159
4.5.1. Medidas de resistividade.....	159
4.5.2. Determinação do tipo de portadores	160
4.5.3. Medidas de efeito Hall	161
Capítulo 5.....	164
Discussão e Conclusão:.....	164
5.1 Discussão dos resultados	164
5.2 Conclusão	166
5.3 Perspectivas.....	167
Bibliografia	168

Capítulo 1

Introdução

1.1. Energias alternativas

A radiação solar é uma parte integrante de diferentes fontes de energia renováveis, em geral, e, em particular, é a principal e contínua entrada do praticamente inesgotável sol. A energia solar deverá desempenhar um papel muito importante no futuro, especialmente nos países em desenvolvimento, mas também tem potencial nos países desenvolvidos (COMETTA, (1978)). É a fonte mais antiga e a raiz de quase todos os tipos de energia fósseis e renováveis. Diversos dispositivos especiais foram utilizados para benefício a partir de energia solar e outros tipos de energias renováveis desde os tempos mais remotos. Durante as primeiras civilizações água e energia eólica têm sido empregadas como principais fontes de energia para a navegação, comércio e difusão de informações (PALZ, 1981).

A poluição ambiental e atmosférica, como resultado de uma extensa exploração de combustíveis fósseis desde o século 19 em quase todas as atividades humanas tem levado a alguns fenômenos indesejáveis que não haviam sido antes experimentados antes na história humana. Estes efeitos são variados e incluem o efeito estufa, aquecimento global, as alterações climáticas, a destruição da camada de ozônio e a chuva ácida. Desde 1970 tem sido verificado, por experimentos científicos e pesquisa, que esses fenômenos estão intimamente relacionados ao uso de combustíveis fósseis. Uma vez que o uso desse tipo de fonte de energia tem como subproduto a emissão de gases que provocam o efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄) (IEA, CO₂ Emissions from Fuel Combustion, 2010). Estes gases absorvem o infravermelho emitido pela superfície terrestre a partir da radiação solar absorvida, impedindo que este vá para o espaço, fazendo com que a terra se torne mais quente. A fim de evitar maior impacto ambiental determinado por estes fenômenos, as duas principais alternativas são: melhorar a qualidade dos derivados de combustíveis fósseis, reduzindo assim as emissões poluentes da atmosfera, ou, mais significativamente, substituir o uso de combustíveis fósseis, tanto quanto possível, buscando fontes de energia renováveis (McEvoy & Markvart, 2003).

Entre essas fontes, a energia solar está no topo da lista devido à sua abundância e distribuição mais uniforme na natureza do que outros tipos de energia renováveis, como eólica, geotérmica, hídrica, biomassa, ondas marítimas, e energia das marés (LUIZ, 1985). Deve ser o objetivo principal e comum da humanidade para desenvolver um ambiente sustentável para as gerações futuras. A longo prazo, o conhecido limite dos combustíveis fósseis obrigará as sociedades do mundo a trabalhar em conjunto para a sua substituição gradual por energias renováveis (Goust, 1992).

A demanda mundial de energia deverá aumentar gradualmente até 2030. A procura global de energia primária é projetada para aumentar em 1,7% por ano de 2000-2030, atingindo um nível anual de $15,3 \times 10^9$ toneladas de óleo equivalente. O crescimento projetado é, no entanto, mais lento do que o crescimento dos últimos 30 anos, que cresceu 2,1% ao ano. A demanda mundial de petróleo é esperada aumentar cerca de 1,6 % ao ano de 75×10^6 mil barris por dia para 120×10^6 barris por dia. O setor de transportes terá quase três quartos desse montante. O petróleo continuará a ser o combustível indispensável ao setor de transporte (IEA, Agreement on the Production and Utilization of Hydrogen, 2002), enquanto ele não for substituído por combustíveis produzidos a partir da cultura de biomassas vegetais (álcool, biodiesel).

Enfim, todo esse contexto é uma prova de que as fontes de energias renováveis deverão se tornar cada vez mais essenciais, a fim de evitar tanto uma escassez energética, quanto um aumento insustentável dos efeitos da utilização de fontes derivadas de combustíveis fósseis.

1.2. Tecnologias para células fotovoltaicas

As células fotovoltaicas são manufaturadas com base em diversos tipos de materiais e princípios. Justamente por conta disso é possível alcançar diferentes rendimentos ou eficiência na conversão da radiação solar em eletricidade. Dentre os vários tipos, os mais utilizados atualmente são apresentados a seguir, numa divisão de três grupos, conforme sua tecnologia e aplicação no mercado.

- Células Convencionais – Células e dispositivos fotovoltaicos manufaturados com base no material Silício Monocristalino (mc-Si) e/ou no Silício Policristalino (pc-Si).
- Filmes Finos – Células e dispositivos fotovoltaicos manufaturados com base no Silício Amorfo (Si-a) também denominado de Silício Amorfo Hidrogenado (Si-a:H), e/ou nos Compostos Policristalinos, tais como o Arseneto de Gálio (GaAs), ou o Telureto de Cádmio (CdTe), e/ou o Disseleneto de Cobre e Índio (CuInSe₂ ou CIS).
- Outras tecnologias – Tecnologia Ribbon, que se compõem de longas e finas fitas com base no Silício Cristalino (Kim, Gabor, Yelundur, Upadhyaya, Meemongkolkiat, & Rohatgi, 2001). Também a *Artificial Leaf*, que são dispositivos manufaturados com base no Dióxido de Titânio (TiO₂) e corantes fotoexcitáveis (Velev, 2010), e ainda da tecnologia *Spherical*, que tem como fundamento a utilização de pequenas esferas de Silício (Si), com camadas dopadas convenientemente e estas dispostas sobre finas folhas de alumínio (Bourzac, 2009) (Dante, 2010).

1.2.1. Células fotovoltaicas convencionais

O Silício Cristalino (c-Si) é o material mais tradicional na aplicação da tecnologia fotovoltaica, pois apresenta índices superiores de estabilidade de eficiência energética, desempenho na robustez e confiabilidade funcional (Maiti & Maiti, 2009).

Um fator limitante é a questão do custo de produção de elementos e dispositivos a base Silício Cristalino (c-Si), onde este se apresenta bastante elevado devido ao processo de produção e ao método de corte do lingote de silício cristalino.

A eficiência de conversão energética nos dispositivos fotovoltaicos produzidos industrialmente a base de Silício Cristalino (c-Si) esta na ordem de 12 a 15% e em escala laboratorial, na faixa de 24%, no caso do silício monocristalino (*Green, 1998*). O que determina as características físicas e elétricas de um determinado tipo de material é seu respectivo arranjo atômico. Atualmente, os mais utilizados são o Silício Monocristalino (mc-Si), e o Silício Policristalino (pc-Si), os demais tipos derivados de Silício Cristalino estão em amplos estudos e desenvolvimento de processos produtivos (*Green, 1995*).

Tanto o Silício Policristalino quanto o Silício Monocristalino provém da mesma fonte, o dióxido de silício (SiO_2), abundante na areia da praia. O Silício Policristalino é o resultado de uma série de processos de fundição e purificação. As células fotovoltaicas a base de Silício Policristalino apresentam um custo menor, pois seu processo produtivo envolve um menor índice de consumo energético e uma tolerância maior às impurezas. Os índices de eficiência na conversão energética estão na faixa de 12 a 14%, chegando a 18% em produção em laboratório.

Já o Silício Monocristalino é fruto de processos de purificação mais apurados do que o Silício Policristalino. Nesse caso, os diversos métodos aplicados ao Silício Monocristalino leva-o a alcançar índices de pureza com grau na ordem de 99,999999%. Em métodos com rígido controle de temperatura, os cristais da estrutura monocristalina são devidamente orientados e com baixa densidade de defeitos. Atualmente, as células a base de Silício Monocristalino são as mais comercializadas, dominando 60% do mercado e, portanto as mais utilizadas. Devido ao altíssimo grau de pureza chegam à eficiência de conversão energética na faixa de 15 a 18% e em condições laboratoriais chegam ao rendimento de 24%.

A Tabela 1 mostra algumas características do silício monocristalino e policristalino.

Tabela 1 – Valores comparativos das características e eficiências de células a base de silício mono ou policristalino.

Material	Espessura	Característica	Eficiência
Silício Monocristalino	0,3 mm	Cristal único Bom rendimento Cor azul homogêneo	15 a 18 %
Silício Policristalino	0,3 mm	Vários cristais Preço inferior ao mono Vários tons de azul	12a 14 %

1.2.2. Células fotovoltaicas de filmes finos

Tecnologia de filmes Finos são métodos de manufatura mais complexos, mas viabiliza a produção em larga escala por meio de processos automatizados, o que traz o benefício de desonerar seus custos. Nas células fotovoltaicas de Filmes Finos, os átomos, moléculas ou íons são depositados consecutivamente em camadas muito finas sobre materiais flexíveis (substratos), como o vidro, o plástico, fibras, etc.

Diferentes matérias primas, que identificam a célula, são atualmente utilizadas nesse tipo de células.

a. Silício amorfo

Dispositivos produzidos a base de Silício Amorfo em forma de filmes, apresentam vantagens econômicas, pois as tecnologias e custos envolvidos no processo produtivo de um painel fotovoltaico são relativamente simples e baratos, apresentando um baixo consumo de energia elétrica, onde as temperaturas envolvidas são menores que 300°C, quando comparados com o painel de silício monocristalino (STF, 2007). O processo dá-se pela deposição a plasma (preparados pela técnica de sputtering de rádio frequência, por exemplo, em uma atmosfera controlada de hexafluoreto de silício - silano, argônio e hidrogênio.) de camadas

muito finas de Silício sobre variados tipos de substratos de baixo custo (como lâminas de plástico, vidro, aço inox, etc.), desenvolvendo assim elementos com características flexíveis, inquebráveis, leves, semitransparentes, em superfícies curvas, etc. Tipicamente, a espessura da fina camada de Si-a é de aproximadamente $1\mu\text{m}$ (mícron) e pode absorver até 90% da energia luminosa incidente. Esse fato ocorre devido à redução da densidade das ligações pendentes existentes no silício amorfo, como resultado da hidrogenação no processo de deposição. Sua eficiência na conversão de energia luminosa em energia elétrica está na ordem de 5 a 8% e em produção em laboratório na ordem de 14,5%, pois a manufaturada é bastante dependente dos métodos de produção e detalhes na tecnologia de materiais (Maycock, 1997). Esse filme apresenta a característica de absorção da radiação solar na faixa visível com resposta espectral mais voltada para o azul, e os dispositivos manufaturados a base de Si-a mostram-se muito eficientes sob iluminação artificial (ex.: sob lâmpadas fluorescentes) (Sanyo, 2007).

b. Arseneto de gálio

O Arseneto de Gálio (GaAs) é um semicondutor composto pela mistura dos elementos: Gálio (Ga) e Arsênio (As). O Gálio (Ga) por sua vez é um subproduto da redução do Alumínio (Al) e do zinco (Zn), sendo mais raro que o Ouro (Au). O Arsênio (As) é um material venenoso e não é raro na natureza. Elementos fotovoltaicos a base desse material podem ser na forma de Filmes Finos ou *wafers* (bolachas) Monocristalino de Arseneto de Gálio. Também para a manufatura de elementos em estrutura multijunção e possuem um alto índice de eficiência de conversão energética, alcançando a faixa de 25 a 30%. Esse material apresenta certas características interessantes para aplicações de células fotovoltaicas: Band gap de transição direta na faixa de 1,43 eV, elevado grau de absorção à radiação solar, permitindo que uma camada de apenas alguns microns apresente um elevado grau de rendimento (em comparação com as células a base de Silício Cristalino que, por possuir uma transição indireta, necessitam de uma espessura de 100 microns ou mais).

Os filmes de GaAs apresentam baixíssima sensibilidade ao calor, e não alteram suas características de condutividade com a elevação da temperatura; ligas metálicas feitas com o GaAs, como o Alumínio (Al), ou Antimônio (Sb), ou o Índio (In) permitem grande flexibilidade na composição de células fotovoltaicas. A mistura desses materiais permite a criação de dispositivos multicamadas e com diversas espessuras, o que possibilita o controle preciso da quantidade de portadores de carga (elétrons – lacunas) próximos à área de campo elétrico da junção.

Atualmente o custo de produção das células fotovoltaicas a base de Arseneto de Gálio (GaAs), em função da matéria prima e dos processos de manufatura, ainda é alto.

c. Telureto de cádmio

O Telureto de Cádmio (CdTe) é um material que vem sendo utilizado em grande escala para aplicações em calculadoras de bolso, e tem crescente expansão na aplicação de células fotovoltaicas. Apresentam um aspecto visual com tonalidade de cor marrom para o azul escuro e eficiência de conversão energética com índices maiores que o apresentado pelo Silício Amorfo (Si-a). Possui um *band gap* na faixa de 1,44 eV, característica essa que está muito próxima ao valor ideal para a máxima eficiência teórica de conversão energética, e um elevado índice de absorção à radiação solar (na ordem de 10^4cm^{-1}), o que o torna ideal às condições de conversão da energia luminosa em energia elétrica.

Células fotovoltaicas de CdTe são formadas pela junção de diferentes materiais, sendo, portanto, uma estrutura tipo heterojunção, onde o Sulfeto de Cádmio (CdS) é o material utilizado como elemento tipo-n. O desempenho dos dispositivos fotovoltaicos é determinado pelas propriedades físicas do material, obtida pelo rigoroso controle durante a deposição dos materiais componentes, onde o CdTe adquire características de semicondutor com baixa resistividade e baixas concentrações de defeitos na estrutura cristalina. As camadas policristalinas do CdS e do CdTe podem ser depositadas por diferentes e diversos métodos como Deposição Física de Vapor (PVD– Physical Vapor Deposition), sublimação em espaço fechado (CSS – Closed Spaced Sublimation), Deposição por Vapor Química (CVD - Chemical Vapor Deposition), Eletrodeposição e outros.

Células fotovoltaicas manufaturadas a base de CdTe apresentam tipicamente algumas camadas de material da espessura total de 10 μm , depositadas sobre o vidro, utilizando uma baixíssima quantidade de material semiconductor e conseqüentemente um menor custo. Apresentam um elevado índice de absorção à energia solar (99% da luz incidente) e sua eficiência de conversão energética alcança a faixa de 7% a 10% e em ambiente laboratorial chega a 16% (laboratórios da NREL/USA– *National Renewable Energy Laboratory, Colorado State University /USA*

d. Disseleneto de cobre e índio

Compostos baseados no disseleneto de cobre e índio, CuInSe_2 , ou simplesmente CIS, tem sido extensivamente estudados para aplicações fotovoltaicas, principalmente por seu potencial de atingir eficiências relativamente elevadas a um custo relativamente baixo.

Painéis solares de CIS apresentam, como o silício amorfo e o CdTe, uma ótima aparência estética e devem surgir no mercado com grandes superfícies. Apresenta um gap direto de 1,04 eV e uma estrutura tetragonal. Células solares baseadas em CuInSe_2 podem ser melhoradas com a adição (ou substituição) de outros elementos como Ga e S, ajustando com isso o gap e alargando a faixa de absorção. Por ser objeto de estudo deste trabalho, essa tecnologia é melhor tratada em uma seção mais a frente (ver 1.3 a).

1.2.3. Outras tecnologias de Células fotovoltaicas

Entre as células fotovoltaicas (e/ou módulos) que utilizam outras tecnologias estão as denominadas de *Ribbon*, que nada mais são que dispositivos manufaturados com base no material Silício Cristalino (c-Si), que tomam como fundamento o material formado pelas tecnologias de crescimento do silício sobre fitas (*Ribbon and Sheet Growth*) (Kim, Gabor, Yelundur, Upadhyaya, Meemongkolkiat, & Rohatgi,2001). Essa tecnologia combina as características do grupo das Células Convencionais (de Silício Policristalino e Silício Monocristalino),

que apresentam bons atributos de confiabilidade, boa relação de estabilidade térmica, elevada eficiência de conversão energética e aceitação de mercado comercial, com as características das células do grupo dos emergentes Filmes Finos (de Silício Amorfo, Arseneto de Gálio, Telureto de Cádmio e Disseleneto de Cobre-Índio), com suas particularidades de manufaturas com baixo custo, substratos flexíveis, etc.

Células e/ou Módulos *Ribbon* são fabricados diretamente das fitas, minimizando os custos pela supressão do corte diamantado que não é mais necessário e dos diversos tratamentos químicos de wafer (Sachs, 2007). As máquinas de obtenção das fitas têm sofrido constantes desenvolvimentos e atualizações tecnológicas, possibilitando um aumento da quantidade de fitas na unidade de tempo, bom índices de eficiência de conversão energética e fitas com maiores larguras. Isso tem proporcionado uma crescente competitividade comercial e aumento produtivo.

Outras tecnologias de fabricação de células fotovoltaicas vêm sendo desenvolvidas atualmente. Entre as tecnologias em fases embrionárias estão as Folhas Artificiais (*Artificial Leaf*) que são produzidas com base no material semicondutor monocristalino Dióxido de Titânio (TiO_2). Também fazem parte do sistema *Artificial Leaf*, um elemento material corante fotoexcitável (*Dye*), duas placas / eletrodos de vidro que são banhadas por uma camada de material condutor elétrico e transparente (SnO_2 – Dióxido de Estanho), uma solução eletrolítica (Iodo e Tri-iodo) e um elemento catalisador (grafite ou platina).

De igual forma em desenvolvimento está a tecnologia “*Spherical*” que é basicamente a disposição de micrométricas esferas de silício sobre duas finíssimas folhas de alumínio, utilizadas como substrato, onde estas são seladas com plástico teflon. (*Derrick et al*, 1993).

Uma das propriedades naturais do Silício é que quando derretido este toma forma de minúsculas esferas. As características do produto *Spherical* são: leveza, flexibilidade, durabilidade, facilidade a adaptar-se a materiais de construção civil (construção de edifícios), custos reduzidos, etc.

Finalmente, células solares orgânicas (Canestrato, 2010), criada por engenheiros eletricitistas da Universidade de Princeton, poderão se transformar num meio mais econômico de aproveitamento da luz solar. Essas células são geralmente constituídas por um polímero condutor e um material receptor de elétrons, como o

fulereno (C60). A eficiência desses dispositivos ainda é limitada, principalmente devido à baixa absorção de luz pela camada ativa e a baixa mobilidade dos portadores de cargas. Parte desse problema pode ser minimizado através da inserção de um terceiro componente na célula, como corantes orgânicos que apresentem elevada absorção de luz na faixa espectral acima de 400 nm (Lourenço & Oliveira, 2007).

Cada tipo de tecnologia ou material utilizado na manufatura de células fotovoltaicas produz dispositivos com diferentes valores de eficiência de conversão energética. A Figura 1 ilustra o espectro de irradiância solar e as regiões a partir da qual cada elemento utilizado na fabricação de energia solar absorve a radiação.

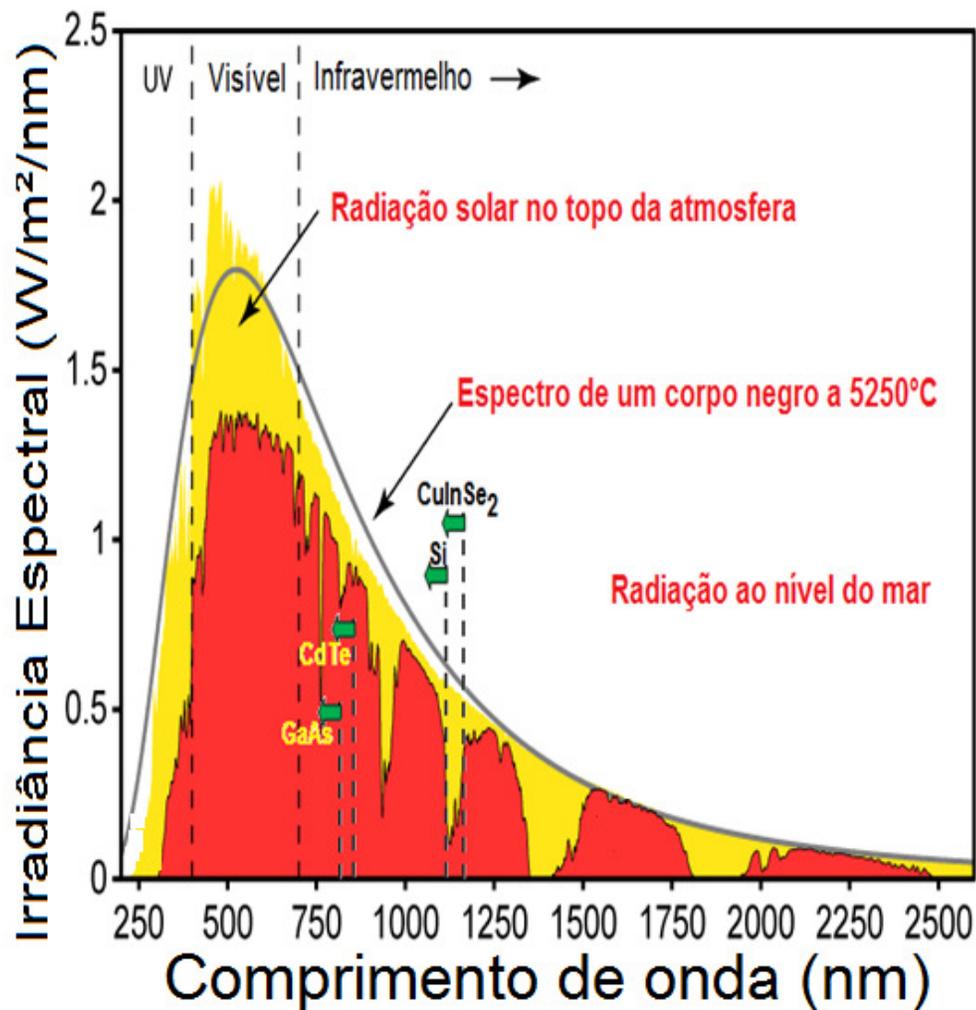


Figura 1 – Espectros de irradiância solar, com as regiões de absorção dos vários materiais utilizados para a fabricação de células fotovoltaicas.

1.3. CIS sobre FTO

1.3.1. Disseleneto de Cobre Índio – CIS

O Disseleneto de Cobre e Índio é um material composto predominantemente pelos elementos químicos Cobre (Cu), Índio (I) e Selênio (Se). Sua fórmula química é CuInSe_2 , podendo ser expresso na forma abreviada CIS, que corresponde as primeiras letras dos elementos que o compõem. Em consequência da estrutura cristalina formada (ver Figura 2), esse material pertence à família das calcopiritas (sulfeto de cobre e ferro) que pertence ao sistema tetragonal.

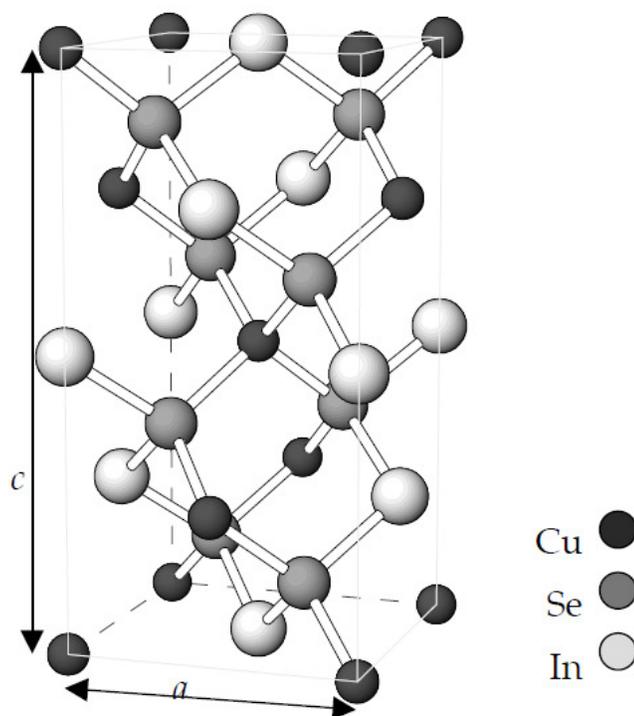


Figura 2 – Esquema da célula cristalina do CuInSe_2 . Estrutura de calcopirita

A estrutura é uma generalização da estrutura do diamante, em que os átomos metálicos Cu e In (esferas preta e cinza claro, respectivamente) formam um padrão do tipo cúbico de faces centradas, em coordenação tetraédrica com os átomos não metálicos de Se (esferas cinza escuro).

Uma contagem a partir da estrutura elementar do cristal revela que:

- Cu: 1 a cada canto (8) + 1 em cada face vertical (4) e 1 no meio (1)
- In: 1 em cada aresta vertical (4) + 1 em cada face (6)
- Se: 8 no interior

De fato, cada canto é compartilhado por 8 células, cada face por 2 células e cada aresta por 4 células. Os átomos dentro da célula não são compartilhados. O número de átomos de cada elemento é então:

$$N_{Cu} = \frac{8}{8} + \frac{4}{2} + 1 = 4 \quad \text{Eq. 1}$$

$$N_{In} = \frac{4}{4} + \frac{6}{2} = 4 \quad \text{Eq. 2}$$

$$N_{Se} = 8 \quad \text{Eq. 3}$$

A fórmula unitária é então dada por $Cu_4In_4Se_8$, ou simplesmente $4 \times CuInSe_2$. A densidade do material pode ser determinada a partir das massas dos elementos e do parâmetro da rede:

- Massa do cobre: 63,546 g/mole
- Massa do índio 114,82 g/mole
- Massa do selênio: 78,96 g/mole

O volume da célula pode ser determinado pelos parâmetros de rede (Smith & al, 1996), nesse caso equivalente a $0,3872 \text{ nm}^3$. Finalmente, acha-se uma densidade de: $\rho = 5,77 \text{ g/cm}^3$.

A Tabela 2 resume algumas das propriedades desse material.

Tabela 2 – Tabela de propriedades do CIS

Propriedades do CIS			
Propriedades	Valores		Referência
Constantes de rede:	a	5,78 Å	(Suri, 1999)
	c	11,62 Å	
Densidade:	5,75 g/cm ³		(Suri, 1999)
Temperatura de fusão:	986 °C		(Neumann, 1986)
Coeficientes de Expansão térmica a 273K:	(Eixo a)	$8,32 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	(Wasin, 1986)
	(Eixo c)	$7,89 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	
Condutividade térmica a 273K	0.086		(Wasin, 1986)
Constante dielétrica:	Baixa frequência	$13,6 \pm 2,4$	(Wasin, 1986)
	Alta frequência	$8,1 \pm 1,4$	
Energia de Gap	1,04 eV		(Al-Bassam, 1999)

Estes compostos naturais são quimicamente muito estáveis e variando-se as proporções desses elementos, obtêm-se um material com propriedades semicondutoras, que absorve intensamente a radiação solar. A energia da banda proibida (band gap) de CuInSe_2 é relativamente baixo, 1,04 eV, mas pode ser ajustado para melhor se adequar ao espectro solar, substituindo em parte In ou Se por Ga ou S. A flexibilidade do sistema permite em princípio, a variação do gap de 1,04 eV do CuInSe_2 para 1,53 eV para o CuInS_2 , 1,7 eV para o CuGaSe_2 (CGS), e para 2,5 eV no caso do CuGaS_2 (Abushama, Noufi, Johnston, Ward, & Wu, 2005).

A maior eficiência obtida, até então, para células fotovoltaicas de CIS em laboratório é de 18,8 %, para um dispositivo com Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) (Long, Wang, Du, & Zou, 2009). Nesse caso, a razão $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ no absorsor é de cerca de 25-30%, e o gap resultante está entre 1,1 e 1,2 eV (Contreras, et al., 1999).

Uma vantagem adicional dos materiais de absorção de luz, a base de Cu, é que eles não têm problemas de aceitabilidade associado com CdTe uma vez que estes materiais são menos tóxicos (Fthenakis, Morris, Moskowitz, & Morgan, 1999). No entanto, o Cd também é partilhada pela tecnologia do Cu(In,Ga)(Se,S)_2 porque uma camada *buffer* CdS é comumente usado. A quantidade de Cd, no entanto, é muito menor nas células de Cu(In,Ga)(Se,S)_2 que nas células de CdTe, porque a camada de CdS deve ser muito fina para permitir uma alta transmitância óptica.

1.3.2. Dióxido de Estanho dopado com Flúor – FTO

O dióxido de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$ ou FTO) foi escolhido como o semicondutor transparente para compor a junção nos filmes finos de CIS (Smith & al, 1996). Essa escolha se deu por conta de suas propriedades ópticas e elétricas, tanto no visível quanto no infravermelho (Da Silva M. V., 2007) (Magalhães, 2006). A junção CIS-p/ SnO_2 -n tem sido explorada por vários autores (Massé & Djessas, 1995) (Smith & al, 1996).

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, SnO_2 (Zunger, 2001). Principalmente quando depositado em substrato de vidro,

utilizados na fabricação de janelas seletivas em painéis solares térmicos. (Da Silva, David, & Novais, 2010), (Da Silva, David, & Roman, 2009)

Os filmes finos de SnO_2 , 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).

No caso da célula unitária do SnO_2 , 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)

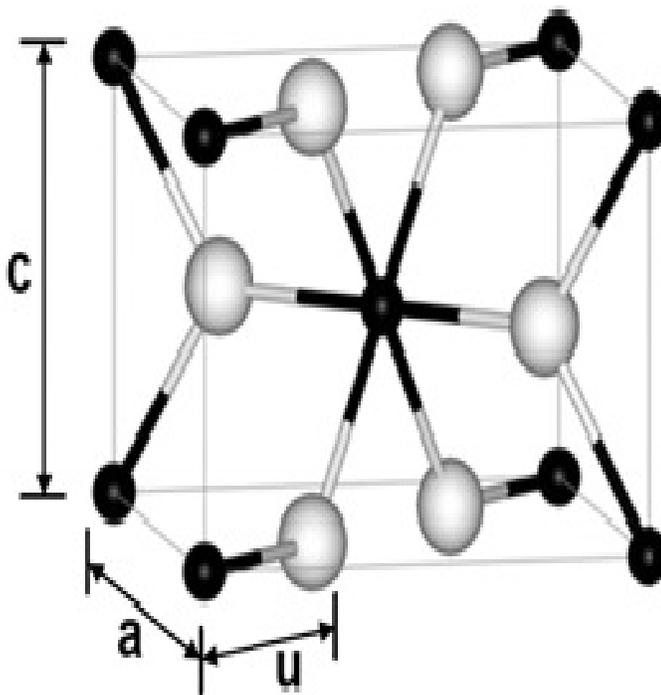


Figura 3 - Célula unitária de uma estrutura cristalina de SnO_2 . As esferas maiores indicam átomos de oxigênio e as esferas menores indicam átomos de estanho.

Cada um dos oito átomos de estanho nos cantos da célula elementar mostrada na Figura 3 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. Como é verificado nas equações 4 e 5:

$$N_{Sn} = \frac{8}{8} + 1 = 2 \quad \text{Eq. 4}$$

$$N_O = \frac{4}{2} + 2 = 4 \quad \text{Eq. 5}$$

A fórmula da célula elementar é então Sn_2O_4 , ou seja, $2 \times \text{SnO}_2$.

Os processos de deposição capazes de produzir camadas com reprodutibilidade e propriedades precisamente definidas são muito importantes. As técnicas mais comuns são o sputtering, evaporação, pirólise de spray e CVD (chemical vapor deposition), Sol-Gel e Pechini (Chou & Wang, 2002) (Chen., Chou, & P.-K., 2003).

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 (alta condutividade). No entanto, este primeiro apresenta, comparativamente, maiores transmissões 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 (ver Figura 4). Observou-se neste trabalho que, se for presente, o átomo de cloro pode desempenhar um papel semelhante.

Além das aplicações em Células solares fotovoltaicas, de grande interesse nesse trabalho, dispositivos óptico-eletrônicos, sensores de gás, espelhos térmicos, são outras aplicações do FTO.

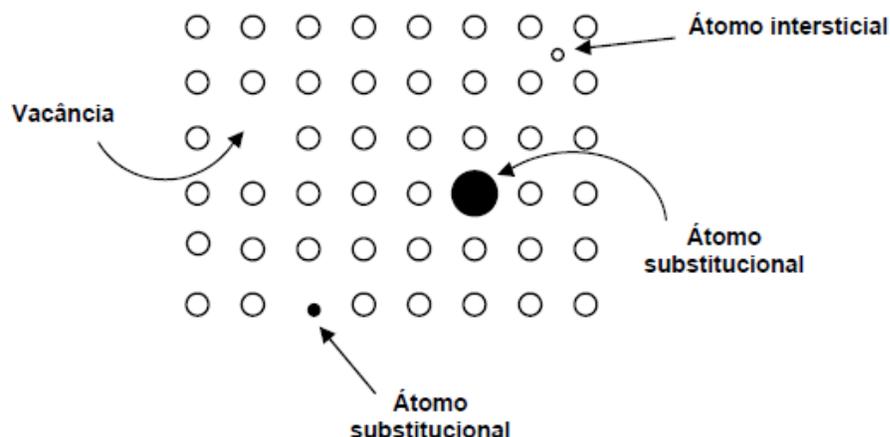


Figura 4 – Representação esquemática de um material não estequiométrico mostrando defeitos cristalográficos. Esses defeitos podem funcionar como centros doadores ou aceitadores.

Justificativa e Objetivos desse trabalho

Segundo o jornal L'Usine Nouvelle (Paris) de 9 outubro de 2003 (nouvelle, 2003), a cada minuto, os raios solares trazem uma energia suficiente na Terra para cobrir as necessidade de seus seis bilhões de habitantes durante um ano. No entanto, na produção mundial de eletricidade, a parte de energia solar não excede 0,5% (Luther, 2004).

Isto é justificado porque o custo das células fotovoltaicas está na origem dessa situação: 95% delas são compostas de silício, um material muito difundido na Terra, mas que deve ser purificado para obter um rendimento aceitável na conversão da energia solar em energia elétrica. O resultado disso é que o seu preço por watt produzido é de cerca de \$ 6 US Dollar, com quase \$3,5 US Dollar de silício. Para diminuir o preço das células é então necessário viabilizar a utilização de outros materiais com custos mais baixos, como alternativos ao silício. Diante de algumas alternativas, duas parecem particularmente interessantes.

A primeira é a das células com camadas finas. Os melhores filmes são os de telureto de cádmio (CdTe) e de disseleneto de cobre e índio (CuInSe_2), com espessura próxima de 1 μm . (Desserrières, 2000), (Equer, 1993) e (Ricaud, 1997).

A segunda é a célula monocristalina. Esse tipo de célula alcança rendimentos de 10% para um preço estimado em \$ 1 US Dollar por watt no caso da utilização do óxido de titânio (TiO_2), um material que possui boas propriedades semicondutoras. O TiO_2 apresenta, no entanto, o inconveniente de ser branco, e totalmente incapaz de absorver a luz visível. Precisa ser associado a ele um elemento absorvedor de luz. (da Silva, et al., 2004), (Tomas, et al., 2005).

Os dispositivos semicondutores em camadas finas, utilizados para o fotovoltaico, são obtidos na maioria das vezes, por métodos de deposição que fornecem diretamente materiais possuindo as qualidades procuradas, mas que são muito caros, como por exemplo, epitaxia molecular. (Tseng, Lin, & Yang), (Niki, et al., 1996) e (Tiwari, Blunier, Filzmoser, Zogg, Schmid, & Schock, 1994)

Já os processos de deposição de camadas finas a partir de soluções têm um custo bem menor. Utilizados em larga escala para revestimentos metálicos, eles foram, todavia considerados durante muito tempo como pouco adaptados para os materiais da eletrônica. A idéia para reverter esse quadro é de utilizar técnicas de deposição em soluções para realizar camadas finas semicondutoras. Seria assim possível "fabricar semicondutores na água" (Hmida & M., 2003), (Qiu, Lam, Qiu, & Shih, 1997). Outra idéia consiste em depositar esses filmes por spray, tintas ou sol-gel (Eberspacher, Pauls, & Serra, 2003).

Um caminho atraente para obter células de CuInSe_2 eficientes está na combinação de uma etapa de deposição eletroquímica de disseleneto de cobre e de índio, seguida por um recozimento térmico "funcionalizando" o material, permitindo conferir à camada boas propriedades eletrônicas como absorvedor nas futuras células (Volobujeva, et al., 2008). O potencial intrínseco desse material é grande. Ele oferece um rendimento que pode alcançar 14% em áreas pequenas ($0,1 \text{ cm}^2$). Células de $0,1 \text{ m}^2$ já alcançam um rendimento de 10%.

Enquanto processos de deposição por epitaxia molecular ou sputtering estão fora do alcance do nosso laboratório, a eletrodeposição pode ser desenvolvida com sucesso. Também corresponde a um caminho que responde bem ao conceito de desenvolvimento sustentável, porque é um processo que precisa de pouca energia (em comparação à tecnologia do silício), gasta pouco material, fica então economicamente viável e finalmente poderá atender as necessidades energéticas do Nordeste do Brasil, principalmente nas regiões semi-áridas.

A fabricação por eletrodeposição de filmes semicondutores de CuInSe_2 (CIS), com absorção otimizada para o espectro solar, em substratos metálicos ou de vidro com filme condutor, é um dos objetivos centrais deste trabalho. No Brasil, esse é o primeiro trabalho proposto para a utilização da tecnologia de filmes finos de semicondutores de CIS por processo de eletrodeposição para aplicação em células fotovoltaicas. Esse fato é importante, visto que, possibilita a viabilidade da utilização de um material altamente promissor para essa aplicação, depositado por um processo de bastante baixo custo.

Diante desse quadro, esse trabalho tem como objetivos básicos:

- Fabricar por processo de eletrodeposição, filmes semicondutores de CuInSe_2 tipo p em substrato com filme condutor de $\text{SnO}_2:\text{F}$.
- Realizar a caracterização estrutural, óptica e eletrônica desses filmes, por difração de raios-x (XRD), espectroscopia de fotoelétrons X (XPS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectrometria visível e infravermelha, além de medidas corrente x tensão em função da temperatura.
- Simular matematicamente os mecanismos de formação dos filmes, bem como seu funcionamento para aplicações como células solares fotovoltaicas.

Capítulo 2

Fabricação de CuInSe_2 por eletrodeposição

2.1 Estudo bibliográfico

Células solares baseadas em CuInSe_2 têm sido frequentemente indicadas como sendo uma das mais adequadas tecnologias para a construção de células na geração de energia elétrica de forma sustentável (Bulbe, 1998), sem danos maiores para o meio ambiente.

Esta vantagem tecnológica se deve ao fato dos filmes finos apresentarem baixo custo, alta taxa de deposição em grandes áreas utilizando camadas de apenas alguns micrômetros de espessura para a fabricação de células e módulos fotovoltaicos. Eficiências muito elevadas têm sido demonstradas com CuInSe_2 , tanto em nível de células quanto de módulos.

Atualmente, a maior eficiência desse tipo de células solares é de 18,8% com $0,5 \text{ cm}^2$ de área total fabricado pela National Renewable Energy Laboratory (NREL) (Contreras, et al., 1999). Além disso, várias empresas têm apresentado módulos de grandes áreas com eficiência maior que 12%, incluindo uma eficiência de 13,4% confirmada em um módulo de $3,459 \text{ cm}^2$ por Showa Shell Sekiyu, (2009). Finalmente, células solares e módulos de CuInSe_2 têm mostrado excelentes estabilidade a longo prazo (Bahaj, 2002), em testes no ambiente externo.

Diferentes métodos de deposição de filmes finos tem sido utilizada para depósito de CuInSe_2 . Kemell e colaboradores, (2005), fizeram uma detalhada análise dos métodos de deposição das células solares de CuInSe_2 e seu aumento de eficiência com a inserção de elementos como Ga e S. Vários critérios determinam a técnica mais promissora para a produção comercial de módulos. Deposição feita completamente a baixo custo e alta taxa de deposição com alto rendimento e reprodutibilidade.

A co-evaporação é dentre todos os métodos, um dos mais promissores para a fabricação tanto de células de pequenas áreas, quanto de módulos em nível comercial, apesar deste último não apresentar eficiência muito maior do que os

demais métodos de deposição. Além dos “Matsushita Laboratories” que obtiveram uma eficiência de 18,5%, Aoyama Gakuin University of Tokio obteve 18%, ambos os casos para pequenas áreas de deposição.

A co-evaporação é realizada em ultra alto vácuo em sistemas utilizando epitaxia de feixe molecular, onde uma primeira camada rica em Cu é realizada a temperatura de 450°C, seguida de uma camada rica em In a temperaturas de 550°C. Todos esses processos são realizados em um fluxo de Se, onde a relação Se/metálico é importantíssima para controlar as propriedades dos filmes, morfologia, orientação e dimensão dos grãos.

Outro processo de deposição para um largo range de materiais é a deposição química de vapor (CVD), diferentemente da co-evaporação, esse método pode ser igualmente utilizado para pequenas ou grandes áreas. McAleese e colaboradores., (1998) tem depositado filmes finos de CuInSe_2 , CuInS_2 a temperaturas de 400-450°C, onde os precursores são mantidos a 180-250°C. O resultado são filmes policristalinos com a composição próxima da estequiometria e band gap estimado em torno de 1,08 eV. O método consiste em na formação de um filme fino sólido pela deposição atômica ou molecular, em uma superfície aquecida, sendo o sólido oriundo de uma reação química onde os precursores estão na fase de vapor.

A deposição de filmes CuInSe_2 por sputtering, seja por radiofrequência (RF) ou pulverização catódica, é uma técnica promissora para a produção de células de grandes áreas, mas que resulta em filmes com problemas de tamanho de grãos e reprodutibilidade. Samaan e colaboradores, (1983) utilizando sputtering RF de gás argônio a partir de lingotes policristalino de CuInSe_2 tipo p, Piekoszewskie colaboradores., (1980) com pó prensado de CuInSe_2 , e Thornton e colaboradores., (1984) depositando simultaneamente Cu e In em uma atmosfera de argônio com ácido de selênio (H_2Se) produziram células com uma eficiência de 5-6%.

Em um esforço para reduzir a densidade de defeitos em filmes depositados por sputtering, presumivelmente causado pelo bombardeio de partículas de alta energia do alvo de Se, uma técnica conhecida como “sputtering híbrido” foi desenvolvido no esforço de fazer a tensão aplicada a todos os alvos o mais baixo possível (Nakada e colaboradores., 1995). Nesta técnica, o alvo de Se, a fonte de íons de alta energia é substituído por uma célula de efusão de Se. Filmes depositados por este método híbrido apresentaram grãos com tamanhos

relativamente grandes e de baixa densidade de defeitos, permitindo a fabricação de uma célula com 11,3% de eficiência.

A eletrodeposição para a preparação de filmes finos de CIS tem sido estudada extensivamente por vários grupos desde 1983 quando Bhattacharya, (1983) publicou seu primeiro artigo em “eletrodeposição de filmes finos de CuInSe_2 em uma etapa”. A eletrodeposição em uma etapa é realizada potenciostaticamente, a partir de soluções aquosas contendo Cu^{2+} ou Cu^+ , In^{3+} e SeO_2 (Nakamura, Sugawara, Hashimoto, & Yamamoto, 1998). No entanto, eletrodeposição galvanostática e pulsada também tem sido reportadas (Garg, Garg, Rastogi, & Garg, 1991) (Edamura & Muto, 1994). Muitos trabalhos têm reportado o uso de agente complexante com o intuito de reduzir as diferenças entre os diversos potenciais dos precursores Cu e In, aumentando assim a qualidade do filme (Chraibi, Fahoume, Ennaoui, & Delplancke, 2001) (Pern, Noufi, Mason, & Franz, 1991)

Filmes finos de CIS eletrodepositados são usualmente amorfos ou apresentam estrutura cristalina pobre, além de apresentarem pequenos grãos em seu estado depositado. Por esta razão, o recozimento em atmosfera inerte é essencial para completar o dispositivo (Sugiyamaa, Kinoshitaa, Miyamaa, Nakanishia, & Chichibub, 2008) (Volobujeva, et al., 2008). Guillemoles e colaboradores, (2000) obtiveram um eficiência de conversão em filmes de CIS de 6,5%. Os filmes foram recozidos sob atmosfera de Se por 20-30 minutos a temperaturas de 400-450 °C. Kampmann e colaboradores, (2004) fabricaram filmes de CIS por eletrodeposição em larga área (80 cm^2) a partir de soluções aquosas de CuSO_4 , $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ e SeO_2 , alcançando eficiência de 4,8% após recozimento em atmosfera de Se.

Muitos outros métodos são reportados para a deposição de CIS, pirólise de spray (Pamplin & Feigelson, 1979), deposição de nanopartículas (Kapur & tal, 2003) e evaporação de fontes compostas (Klenk, 2001) (Sadigov, zkan, Bakacsiz, & Altunbas, 1999). Todos esses métodos, assim como os tratados anteriormente, apresentam vantagens e desvantagens para as propriedades dos filmes e dispositivos fabricados.

A escolha pelo método de eletrodeposição para esse trabalho se assenta no fato de ser um método de baixo custo, relativamente simples, além de permitir a deposição em grandes áreas. Apesar dos filmes não apresentarem qualidades tão altas quanto às dos outros métodos mais caros, tem sido reportado eficiências

moderadas de 13,6% (Kaelin & tal, 2005) para filmes finos de CIS feitos por esse método.

Chaure, Young, Samantilleke, & Dharmadasa, (2004), fabricaram células de CIS com diferentes condutividades elétricas variando o potencial de deposição e utilizando vidro/SnO₂:F como substrato e eletrodo transparente condutor, assim como feito neste trabalho.

2.2 Elementos de modelização da eletrodeposição

Controlar o potencial químico entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, equivale a controlar a energia dos elétrons do eletrodo de trabalho. Variar o potencial do eletrodo de trabalho para um valor mais negativo implica no aumento da energia dos elétrons do eletrodo, possibilitando deste modo, que estes elétrons ocupem estados de vacâncias presentes no eletrólito. Neste caso, ocorre fluxo de elétrons do eletrodo de trabalho para a solução, denominado corrente de redução (Figura 5 a.). Por outro lado, a diminuição da energia dos elétrons do eletrodo de trabalho pode ser conseguida pela aplicação de um potencial positivo entre o eletrodo de trabalho e a referência. Desse modo, os elétrons que estão na solução podem atingir o valor de energia favorável à transferência da solução para o eletrodo. Tal transferência de elétrons, da solução para o eletrodo, gera a corrente de oxidação (Figura 5 b). O potencial crítico no qual este processo ocorre está relacionado ao potencial padrão (E^0) característico de cada espécie química. O controle e monitoramento assim indicados são fundamentais para o processo de eletrodeposição.

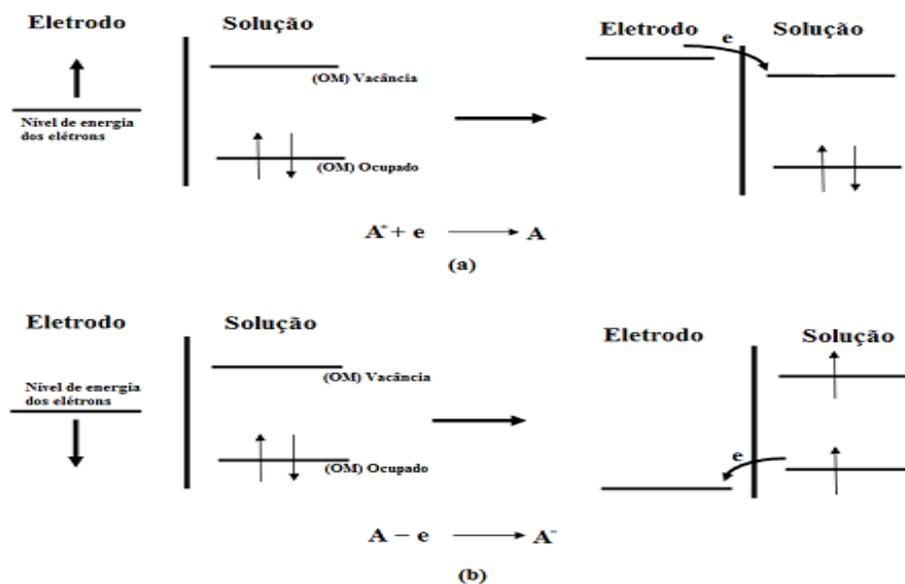


Figura 5 – Representação esquemática do processo de transferência de elétrons através da interface eletrodo-eletrólito ao aplicar ao eletrodo um potencial (a) negativo e (b) positivo

Os processos em que ocorre transferência de elétrons através da interface eletrodo-eletrólito, gerando reações de redução ou oxidação, são denominados de processo farádicos. De acordo com a Lei de Faraday, a quantidade total de produto de uma reação de oxirredução é proporcional ao total da carga transferida entre a interface eletrodo-eletrólito. Existem ainda reações onde não há transferência de elétrons na interface eletrodo-eletrólito, no caso dos processos não-Farádicos, no entanto, podem ocorrer fenômeno de adsorção ou desadsorção de espécies químicas que alteram a estrutura da interface.

O conjunto de todas as espécies carregadas e dipolos elétricos existentes na interface eletrodo-eletrólito é denominado dupla camada elétrica, que com a zona de difusão cria um sistema de três camadas¹. A camada adjacente ao eletrodo é chamada de plano de Helmholtz interno (inner Helmholtz plane - IHP) e é formado pelos centros dos íons adsorvidos parcialmente ou totalmente desidratados. O plano formado pelos centros dos íons totalmente hidratados é chamado de plano de Helmholtz externo (outer Helmholtz plane - OHP), onde estes íons não podem aproximar-se do eletrodo mais do que a distância X_2 (ver Figura 6).

¹Esse modelo é atribuído a Grahame, o qual difere dos modelos de Stern e Helmholtz, nos quais apenas um plano foi proposto, ao contrário dos dois planos propostos por Grahame.

A interação destes íons com o eletrodo carregado envolve apenas forças eletrostáticas de longo alcance, portanto, independe das propriedades químicas dos íons. Devido à agitação térmica da solução, os íons não especificamente adsorvidos estão distribuídos numa região tridimensional, denominada camada (ou zona) de difusão que se estende desde a camada de Helmholtz até o volume da solução. A espessura da camada de difusão depende da concentração iônica da solução; para soluções com concentrações maiores que 10^{-2} M, a espessura é menor que 30 nm.

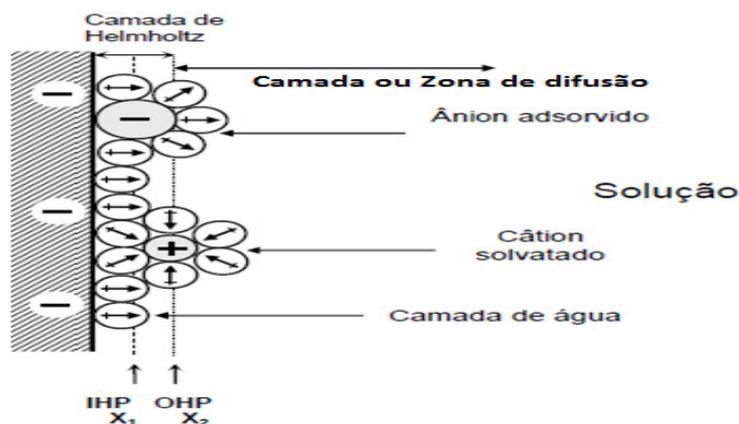


Figura 6 - Modelo da tripla camada (Grahame): IPH - plano de Helmholtz interno; OHP – plano de Helmholtz externo

As reações de eletrodo mais simples são aquelas nas quais as taxas de todas as reações químicas associadas são muito rápidas comparadas àquelas dos processos de transferência de massa. Nessas condições, as reações químicas são usualmente tratadas de uma maneira particularmente simples. Se, por exemplo, um processo de eletrodo envolve somente uma cinética de transferência de carga rápida e heterogênea e reações de transporte reversíveis e homogêneas, acha-se que (a) as reações homogêneas podem ser consideradas como estando no equilíbrio e (b) as concentrações de superfície das espécies envolvidas no processo farádico são relacionadas com o potencial de eletrodo por uma equação da forma de Nernst (Bard & Faulkner, 1980).

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \text{Log} \left(\frac{C_0(x=0)}{C_R(x=0)} \right) \quad \text{Eq. 6}$$

Em que $E^{0'}$ é o potencial padrão da espécie considerada, R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura, F a constante de Faraday, n o número de íons e C_0 e C_R as concentrações da espécie oxidada e da espécie reduzida respectivamente.

Tais reações de eletrodo são freqüentemente chamadas reversíveis ou nernstianas, porque as principais espécies obedecem a relações da termodinâmica na superfície do eletrodo. Como a transferência de massa tem um papel muito grande na dinâmica eletroquímica, analisam-se aqui seus três modos e começa-se a considerar os métodos matemáticos para tratá-los.

A transferência de massa, isto é o movimento do material de um lugar na solução para outro, tem sua origem nas diferenças no potencial elétrico ou químico entre os dois lugares ou do movimento de elemento de volume da solução. Os modos de transferência de massa são então:

1. Migração. Movimento de um corpo carregado sob a influência de um campo elétrico (um gradiente de potencial elétrico).

2. Difusão. Movimento de uma espécie sob a influência de um gradiente de potencial químico (isto é, um gradiente de concentração).

3. Convecção. Agitação ou transporte hidrodinâmico. Geralmente o escoamento do fluído ocorre por causa da convecção natural (convecção causada pelos gradientes de densidade) e convecção forçada, e pode se caracterizar por regiões de estagnação, fluxo laminar, e fluxo turbulento.

A transferência de massa para um eletrodo é governada pela equação de Nernst - Planck,

$$J_i(r) = -D_i \nabla C_i(r) - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \nabla \phi(r) + C_i v(r) \quad \text{Eq.7}$$

Em que $J_i(r)$ é o fluxo da espécie i (Mol/s/cm²) à distância r da superfície, D_i é o coeficiente de difusão (cm²/s), $\nabla C_i(r)$ é o gradiente de concentração à distância r , $\nabla \phi(r)$ é o gradiente de potencial, z_i e C_i são a carga (sem dimensão) e a concentração (Mol/cm³) da espécie i , respectivamente, e $v(r)$ é a velocidade (cm/s) com que um elemento de volume na solução se move segundo uma dada direção. Os três termos do lado direito representam as contribuições respectivas ao fluxo da difusão, da migração e da convecção.

Uma solução completa da equação 7 não é simples, quando as três formas de transferência de massa são levadas em consideração. Neste caso os sistemas eletroquímicos são projetados de maneira que uma ou mais das contribuições de transferência de massa possam ser consideradas desprezíveis. Por exemplo: o componente de migração pode ser reduzido ao mínimo, desprezível, pela adição de um eletrólito inerte, eletrólito de suporte, com concentração muito maior que a das

espécies eletroativas. A convecção pode ser diminuída impedindo a agitação e as vibrações da célula.

Na seção seguinte trataremos da transferência de massa controlada pela difusão.

2.3.1. Eletrodeposição no regime de difusão

Considere-se a redução de uma espécie O no cátodo:



E supondo-se um excesso de eletrólito de suporte, logo a migração não é importante, e que a corrente da espécie é proporcional ao gradiente de concentração na superfície do eletrodo, como dado pelo primeiro termo (difusão) da Equação 7:

$$\frac{j_i(x,t)}{q_i} = -D_i \frac{\partial c_i(x,t)}{\partial x} \quad \text{Eq.9}$$

Da conservação de carga tem-se a equação de continuidade:

$$\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t} + \frac{1}{q_i} \frac{\partial j_i(x,t)}{\partial x} = 0 \quad \text{Eq. 10}$$

Substituindo a expressão de $j_i(x)$ nessa equação, obtêm-se:

$$\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{Eq. 11}$$

Essa equação diferencial é uma equação de difusão. Para resolvê-la, supõe-se inicialmente que a concentração inicial está totalmente localizada no ponto x_0 :

$$(x, 0) = \delta(x - x_0)^2 \quad \text{Eq. 12}$$

Utilizando-se a transformada de Fourier segundo a posição dessa equação:

$$G(k, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} g(x, t) e^{ikx} dx \quad \text{Eq. 13}$$

Utilizando as seguintes propriedades:

$$\frac{dG(k,t)}{dt} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial g(x,t)}{\partial x} \cdot e^{ikx} dx e \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2 g(x,t)}{\partial x^2} \cdot e^{ikx} dx = -k^2 G(k, t) \quad \text{Eq. 14}$$

² O termo à direita é uma delta de Dirac

Obtêm-se a equação ordinária:

$$\frac{dG(k,t)}{dt} = -D_i k^2 G(k,t) \quad \text{Eq. 15}$$

Cuja solução é dada por:

$$G(k,t) = G(k,0) \cdot \exp(-D_i k^2 t) \quad \text{Eq. 16}$$

Mas:

$$G(k,0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x-x_0) e^{ikx} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx_0} \quad \text{Eq. 17}$$

Donde:

$$G(k,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(ikx_0 - D_i k^2 t) \quad \text{Eq. 18}$$

À volta para o espaço dos x se faz com a fórmula de inversão:

$$g(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} G(k,t) e^{-ikx} dk = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(ik(x_0 - x) - D_i k^2 t) dk \quad \text{Eq. 19}$$

Efetuada essa integração no plano complexo, acha-se:

$$g(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_i t}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4D_i t}\right) \quad \text{Eq. 20}$$

Mas, na realidade, antes de aplicar a tensão, a concentração de íons é distribuída de maneira uniforme entre os eletrodos. Uma vez que a tensão foi aplicada, os íons metálicos são reduzidos no cátodo. Supondo que isso corresponde a um consumo integral dos íons no cátodo. Faz-se então a hipótese de uma concentração de íons nula, no cátodo, e igual à concentração inicial, do cátodo até o anodo, no instante inicial $t = 0$, ou seja:

$$c_i(0,0) = 0 \quad (x = 0) \quad e \quad c_i(x,0) = c_i^0 \int_0^x \delta(\xi,0) d\xi = c_i^0 \int_0^x \delta(\xi) d\xi = c_i^0 \quad (x > 0) \quad \text{Eq. 21}$$

E, para um instante qualquer:

$$c_i(0,t) = 0 \quad (x = 0) \quad \text{Eq. 22}$$

e

$$c_i(x,t) = c_i^0 \int_0^x g(\xi,t) d\xi = \frac{c_i^0}{\sqrt{4\pi D_i t}} \int_0^x \exp\left(-\frac{\xi^2}{4D_i t}\right) d\xi = c_i^0 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_i t}}\right) \quad (x > 0) \quad \text{Eq. 23}$$

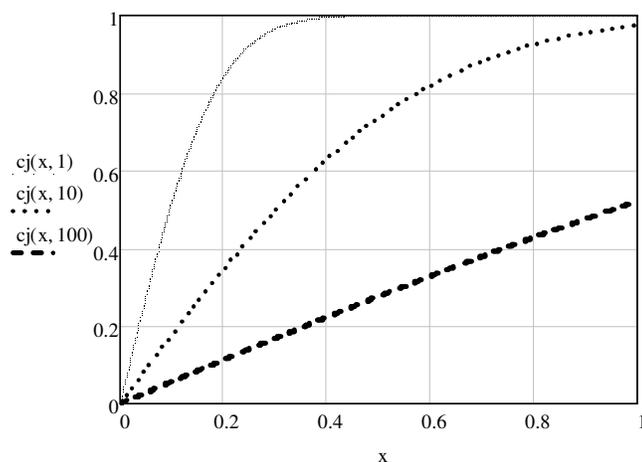


Figura 7 – Distribuições de concentração iônica na superfície do eletrodo catódico para diferentes instantes de tempo.

A densidade de corrente elétrica é dada por:

$$j_i(x, t) = -q_i D_i \frac{\partial c_i(x, t)}{\partial x} = -q_i D_i c_i^0 g(x, t) = -q_i \sqrt{\frac{D_i}{4\pi t}} c_i^0 \exp\left(-\frac{x^2}{4D_i t}\right) \quad \text{Eq. 24}$$

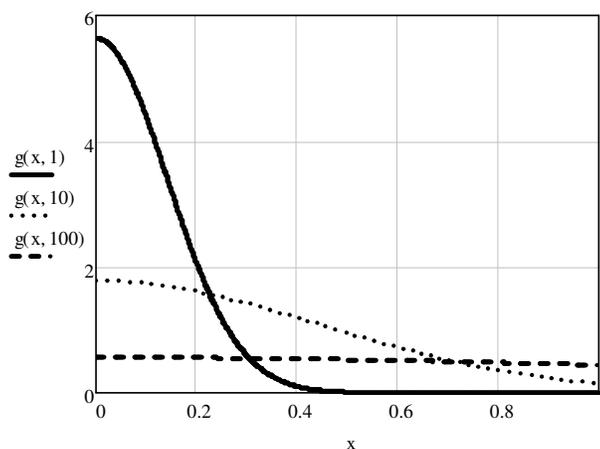


Figura 8 – Distribuições de corrente de íons na solução eletrolítica a partir da superfície do eletrodo para diferentes instantes de tempo.

Enfim, observa-se que a corrente em $x = 0$ é:

$$j_i(0, t) = -q_i \sqrt{\frac{D_i}{4\pi t}} c_i^0 \quad \text{Eq. 25}$$

Apresentando, como esperado, uma dependência do tipo $\frac{1}{\sqrt{t}}$.

2.3.2. Aplicação à fabricação de filmes de CIS

A expressão encontrada mostra que a corrente elétrica de cada espécie é proporcional à concentração, à carga do íon e à raiz quadrada do coeficiente de difusão. Considerando o número de íons chegando por segundo e por m² no cátodo, acha-se o fluxo:

$$\Phi_i(t) = \frac{j_i(0,t)}{q_i} = \sqrt{\frac{D_i}{4\pi t}} c_i^0 \quad \text{Eq. 26}$$

No caso do CIS, querendo-se formar um cristal com 2 átomos de selênio, 1 átomo de cobre e 1 átomo de índio. Isso implica:

$$\Phi_{\text{Cu}} = \Phi_{\text{In}} = \Phi_{\text{Se}}/2 \quad \text{Eq. 27}$$

Se todos os coeficientes de difusão fossem iguais ($D_{\text{Cu}} = D_{\text{In}} = D_{\text{Se}}$), isso significaria que as concentrações na solução seriam:

$$c_{\text{Cu}} = c_{\text{In}} = c_{\text{Se}}/2 \quad \text{Eq. 28}$$

No entanto, a experiência mostrou que é necessário se afastar dessas condições (ver Tabela 3).

Tabela 3 - Composição do filme depositado em função da composição da solução

Amostra	Solução (mmol)			Filme (%)		
	CuSO ₄	In ₂ (SO ₄) ₃	SeO ₂	CuIn	Se	
Concentrações "normais"	1,14	3,60	6,89	8,7	34,5	56,8
Concentrações "normais"	1,14	3,60	6,89	8,1	34,9	57,0
Cobre x 1,5	1,71	3,60	6,89	14,5	25,7	59,7
Cobre x 2	2,28	3,60	6,89	17,8	27,5	54,5
Cobre x 3	3,42	3,60	6,89	22,2	25,5	52,3

Assim, a concentração de selênio é o dobro da concentração de cobre, mas quase igual à de índio. Para explicar isso é necessário supor que o índio difunde duas vezes mais lentamente que o cobre ou o selênio na solução.

Segundo Bagotsky, Bard e Faulkner, o coeficiente de difusão seria dado por:

$$D = \frac{R.T}{6.\pi\eta r} \quad \text{Eq. 29}$$

Em que η é a viscosidade e r é o raio do íon.

Os raios dos íons Cu^{2+} , In^{3+} e Se^{4-} não parecem ter uma variação suficiente para explicar tal diferença do índio para o cobre e o selênio. Ao contrário, a massa do índio é quase o dobro da massa do cobre ou do selênio. É necessário então propor um modelo para a cinética dos íons na solução.

Supondo que os íons, minoritários na solução, adquirem sua velocidade através das colisões com as moléculas de água, muito mais numerosas. A cada colisão, o íon adquire a velocidade $v_i = \frac{I_0}{m_i}$ em que I_0 é o impulso cedido pela molécula de água e m_i é a massa do íon. Entre duas colisões, o íon percorre a distância:

$$d_i = \frac{I_0}{m_i} \tau \quad \text{Eq. 30}$$

Em que τ é o tempo médio entre duas colisões que se supõe independente do íon. Segundo Bard e Faulkner, o modelo microscópico da difusão se baseia no princípio do deslocamento ao acaso. Esse modelo mostra que existe uma relação entre a distância entre duas colisões, o coeficiente de difusão e o tempo entre duas colisões:

$$d_i = \sqrt{4D_i\tau} \quad \text{Eq. 31}$$

Deduz-se que:

$$\sqrt{D_i} = \frac{I_0}{2m_i} \sqrt{\tau} \quad \text{Eq. 32}$$

Logo:

$$\Phi_i(t) = \frac{j_i(0,t)}{q_i} = \frac{I_0}{4m_i} \sqrt{\frac{\tau}{\pi t}} c_i^0 \quad \text{Eq. 33}$$

Esse resultado implica que a difusão do índio seria efetivamente duas vezes mais lenta do que a difusão do cobre ou do selênio, devido a sua massa duas vezes maior.

A corrente total, no catodo de área A, é então:

$$I(t) = \frac{I_0}{4} \sqrt{\frac{\tau}{\pi t}} \left(q_{Cu} \frac{c_{Cu}^0}{m_{Cu}} + q_{In} \frac{c_{In}^0}{m_{In}} + q_{Se} \frac{c_{Se}^0}{m_{Se}} \right) A \quad \text{Eq. 34}$$

Observação:

A equação para o coeficiente de difusão D_i pode ser re-escrita como:

$$D_i = \left(\frac{I_0}{2 \cdot m_i} \right)^2 \tau = \left(\frac{m_0 v_0}{2 m_i} \right)^2 \tau = \frac{R \cdot T}{2 \frac{N_A \cdot m_i^2}{m_0 \tau}} \quad \text{Eq. 35}$$

Expressão formalmente similar à: $D = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \pi \eta r}$.

Fazendo os cálculos usando a equação 34, obtém-se $D_i = (0,46 \pm 0.06) \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ para $\tau = 10^{-13} \text{ s}$. Segundo Bagotsky os valores aceitos para D são de $0,5 \cdot 10^{-5}$ a $2 \cdot 10^{-5}$ a 300K, assim o valor da constante de difusão determinado neste trabalho é compatível, a um desvio padrão, com os valores da literatura.

2.3 Preparação dos filmes através de eletrodeposição.

2.3.1. Voltametria cíclica- fundamentação teórica

No sentido de efetuar a eletrodeposição do filme CuInSe_2 em uma superfície sólida (SnO_2 depositado em vidro), uma avaliação dos potenciais redox dos íons presentes na solução foi realizada através do uso da voltametria cíclica.

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que consiste na obtenção de informações do analito, por meio da eletrólise do mesmo na superfície de um eletrodo, de maneira que não haja desgaste da amostra. Sendo assim, voltametria é uma técnica não-destrutiva.

As referidas informações são indicadas em curvas, as quais são denominadas voltamogramas, de corrente (I) em função do potencial aplicado (E) sobre o eletrodo. Nos voltamogramas podem ser observadas ondas ou sinais anódicos, aqueles associados a oxidações das espécies eletroativas, e/ou catódicos, aqueles associados a reduções das espécies eletroativas. A Figura 9 ilustra um voltamograma em que estão indicados ondas anódicas (a_1 , a_2 e a_3) e catódicas (c_1 , c_2 e c_3).

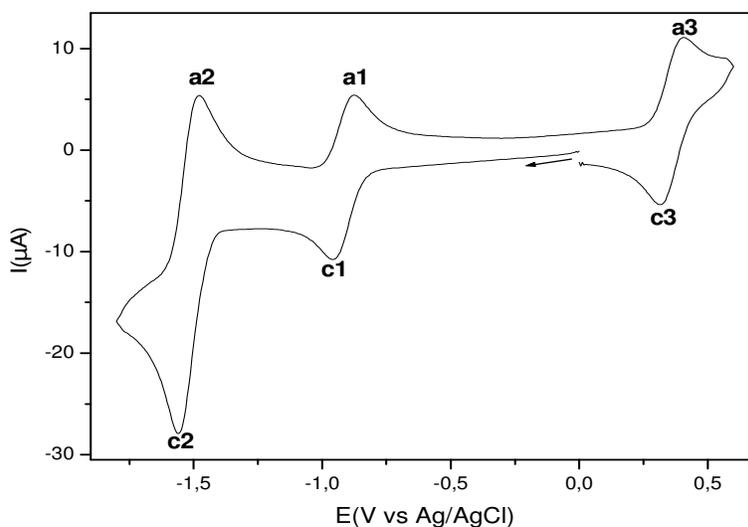


Figura 9 - Curva de corrente em função do potencial aplicado sobre a superfície de um eletrodo, que está imerso na solução de um analito.

Nas medidas voltamétricas são usados três eletrodos: o de trabalho, em cuja superfície ocorrem processos redox envolvendo os constituintes do analito; o de referência, cujo potencial é mantido, à medida que o potencial aplicado sobre o eletrodo de trabalho varia; e o eletrodo auxiliar, o qual, sendo um material condutor, possibilita que o fluxo da carga ao longo do tempo seja apenas entre este eletrodo e o de trabalho. Isto contribui para que o potencial do eletrodo de referência se mantenha constante, o que evita a ocorrência de processos com os constituintes do eletrodo de referência. A montagem experimental utilizada para as medidas voltamétricas é representado na Figura 10.

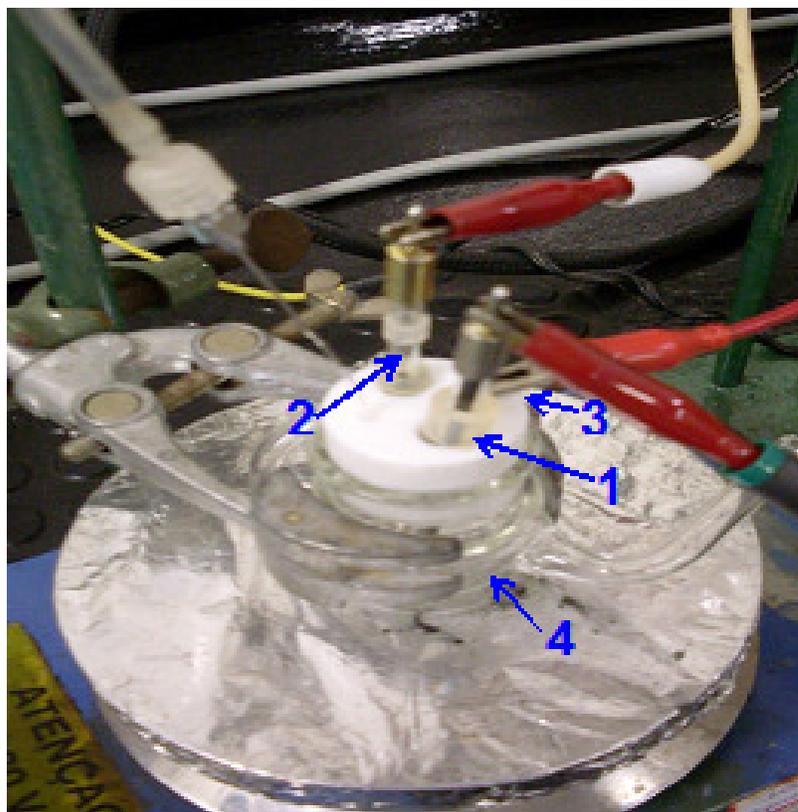


Figura 10 - Sistema para medidas voltamétricas. 1- eletrodo de trabalho; 2- eletrodo de referência; 3- eletrodo auxiliar; 4- cela eletroquímica.

Uma vez que as reações ocorrem na superfície do eletrodo, é preciso que as espécies eletroativas se aproximem da mesma. Existem três formas de isto ocorrer: por migração, convecção ou difusão (Bard & Faulkner, 1980).

A migração consiste na aproximação dos íons por forças eletrostáticas. Já que as medidas voltamétricas envolvem correntes e potenciais elétricos característicos do analito, este modo de aproximação não é conveniente para voltametria. Se a migração ocorre, nos voltamogramas surgem ruídos, os quais podem ser confundidos com sinais característicos do analito.

A convecção consiste na aproximação das partículas por agitação mecânica. Deste modo, a aproximação das partículas não é uniforme ao longo do tempo, o que significa que a concentração das espécies não será sempre a mesma na superfície do eletrodo. Sendo assim, os sinais ilustrados no voltamograma podem variar a cada medida. Logo, este modo de aproximação também não é conveniente para voltametria.

A difusão, por sua vez, consiste na aproximação das partículas por diferença de concentração, ou seja, à proporção que as partículas que estão nas proximidades da superfície do eletrodo participam de algum processo redox, as outras espécies, de mesma natureza química, se aproximam da referida superfície. Uma vez minimizados os movimentos por migração e convecção, o transporte de massa será controlado por difusão, o que é uma das características da voltametria.

A voltametria é classificada conforme o modo que se obtém a corrente, ou seja, a depender de como é feita a leitura da corrente em função do potencial. Voltametrias cíclica (VC) e de pulso diferencial (VPD) são dois dos alguns tipos de voltametria, cujas formas de obtenção da corrente são expressas na Figura 11 (Bard A. J., 1980).

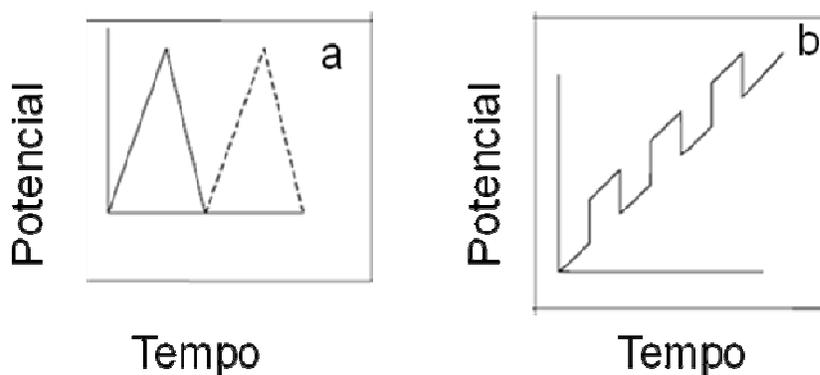


Figura 11. Variação do potencial em função do tempo de varredura em: a- voltametria cíclica; b- voltametria de pulso diferencial. Os períodos variam em torno de 10 a 25 ms.

Avaliando a Figura 11a e b, nota-se que, num determinado intervalo de tempo, a variação de potencial é maior no caso da voltametria cíclica. Isto significa que, às mesmas velocidades de varredura, ou seja, lendo-se a mesma diferença de potencial num dado tempo, um voltamograma cíclico é obtido mais rapidamente que um voltamograma de pulso diferencial, se ambos são registrados na mesma faixa de potencial. Neste trabalho para obter informações relativas aos processos redox das espécies presentes na solução contendo os íons a serem depositados no filme, usou-se a voltametria cíclica.

As medidas de voltametria cíclica (VC) e eletrodeposição, em que se efetuou uma eletrólise em potencial controlado foram realizadas com o uso de um potenciostato-galvanostato 273A da PAR. A célula eletroquímica, desenvolvida no LaPO, consistiu de três eletrodos. O eletrodo de trabalho utilizado para a voltametria cíclica (VC) foi de carbono vítreo de área $0,082 \text{ cm}^2$. Para a eletrodeposição dos filmes de CIS usou-se eletrólise em potencial controlado. Neste caso, utilizou-se como eletrodo de trabalho o FTO (Fluorine tin oxide) ($\text{SnO}_2\cdot\text{F}$) de área de depósito de $1,70 \text{ cm}^2$. Como eletrodo auxiliar usou-se fio de platina e como eletrodo de referência Ag/AgCl.

2.3.2. Eletrodeposição catódica

A eletrodeposição é um processo eletroquímico bastante difundido e de fácil utilização. Consiste na aplicação de uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica. Essa ddp causa a transferência de carga de espécies eletroativas presentes na solução eletrolítica para um dos eletrodos onde se quer realizar a deposição (eletrodo de trabalho).

Reações eletroquímicas onde ocorre a formação de depósito podem ser reações de redução ($\text{O} + \text{ne}^- \rightarrow \text{R}$) ou reações de oxidação ($\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{ne}^-$). Durante as reações redutoras ocorre à transferência de elétrons do eletrodo para o eletrólito (deposição catódica) e durante reações oxidantes ocorre à transferência de elétrons do eletrólito para o eletrodo (deposição anódica). Além disso, a deposição de metais pode se dá através de várias técnicas, galvanostática, potenciostática, eletrodeposição espontânea (eletrólise) e deposição pulsada. Na galvanostática, a

corrente que flui através da célula é mantida constante durante a deposição. No caso da potenciostática, a tensão é mantida constante durante o processo. Na eletrodeposição espontânea não é necessário aplicação de uma corrente ou tensão, a reação ocorre espontaneamente. Finalmente, na deposição pulsada são aplicados pulsos de corrente ou tensão através da célula eletrolítica (Edamura & Muto, 1994).

Neste trabalho, a eletrodeposição do filme CIS (Cu-In-Se_2) foi efetuada com aplicação de potencial, determinado a partir dos voltamogramas cíclicos, de $-0,55 \text{ V}$ vs Ag/AgCl numa célula contendo solução aquosa de pH ajustado em $3,0 (\pm 0,2)$ à temperatura ambiente preparada a partir da dissolução dos compostos $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ e SeO_2 e de eletrólito de suporte o KCl ou tetrafluoroborato de sódio (NaBF_4) recristalizado.

A eletrodeposição catódica do filme CIS, foi baseada na redução eletroquímica dos íons metálicos presentes na solução aquosa, o valor de potencial aplicado de $-0,55 \text{ V}$ foi definido após investigação do perfil dos voltamogramas cíclicos das soluções aquosas contendo as espécies químicas que constituem o CIS, conforme apresentado a seguir.

Jianzhuang e colaboradores (Jianzhuang, Xiujian, & Donglin, 2007) efetuaram a eletrodeposição do filme CIS, com uma razão de Cu/In de 1,15, 1,02 e 0,92. Os autores fizeram uso de citrato de sódio, com o objetivo de resultar em um potencial de redução do cobre e favorecer a deposição dos metais Cu , In e Se . O citrato atua como base de Lewis frente ao íon cobre (II) e ao se coordenar ao ácido de Lewis Cu^{2+} tem-se como consequência o deslocamento do potencial de redução no sentido mais próximo aos valores dos processos redox centrados no In e Se .

Beyhan e colaboradores (Beyhan, Suzer, & Kadirgan, 2007), também avaliaram o efeito de complexante (benzotriazol) na formação do filme CIS. Os pesquisadores fundamentaram a necessidade do uso de um agente complexante (base de Lewis) em função dos valores relativos de potencial padrão de redução para Cu , In e Se em meio aquoso. A fundamentação para uso da base de Lewis, tal como no trabalho de Jianzhuang, é voltada para o deslocamento do potencial de redução $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$, no sentido de potencial negativo.

Nesta tese o estudo inicial do perfil das curvas de corrente versus potencial para as soluções aquosas, contendo separadamente os íons e ainda mistura contendo os mesmos, mostrou a não necessidade da presença de agente

complexante no sistema. As avaliações para se chegar a referida conclusão se encontra detalhada a seguir.

O perfil do voltamograma contendo íon $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ na solução foi registrado na faixa de potencial de +1000 mV até -1100 mV apresenta dois sinais catódicos que podem ser atribuídos às reduções $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ (E_{pc1}) (Eq. 35) ao redor de +15 mV vs Ag/AgCl e $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^0$ em -410 mV (Eq. 36) vs Ag/AgCl (E_{pc2}) (Kang, Kim, Choi, & Sung, 2006).

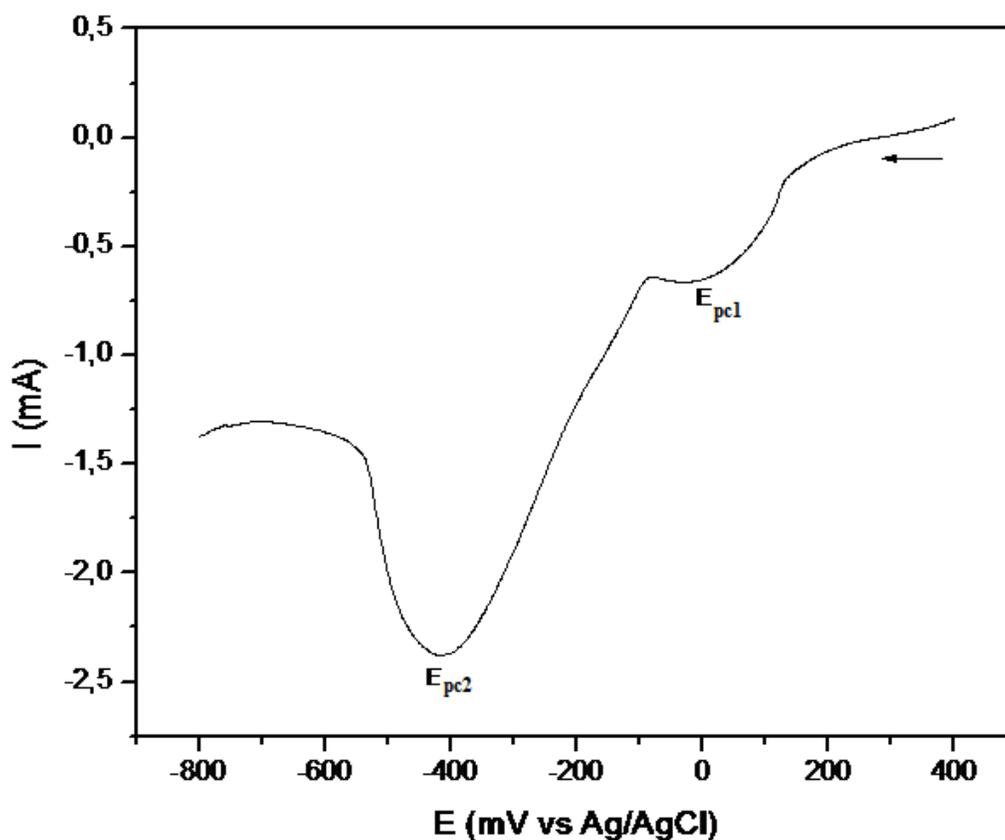
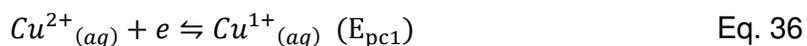


Figura 12 - Voltamograma cíclico para solução aquosa preparada a partir de 10 mmol de CuSO_4 ($V=1\text{L}$) em KCl 0.1 mol L^{-1} ($\text{pH}=3$). $V=100 \text{ mV s}^{-1}$.

Na Figura 13 apresenta-se o perfil do voltamograma cíclico para a amostra contendo In^{3+} , na qual verifica-se a existência de um sinal catódico largo ao redor de +120 mV vs Ag/AgCl, o qual pode ser atribuído ao processo redox $\text{In}^{3+/+}$ (E_{pc1}) (Eq. 37) e o segundo sinal em potencial negativo (-330 mV vs Ag/AgCl) relativo a redução de $\text{In}^{3+/0}$ (E_{pc2}) (Eq. 38). (Oliveira, Azevedo, & Cunha, 2002)

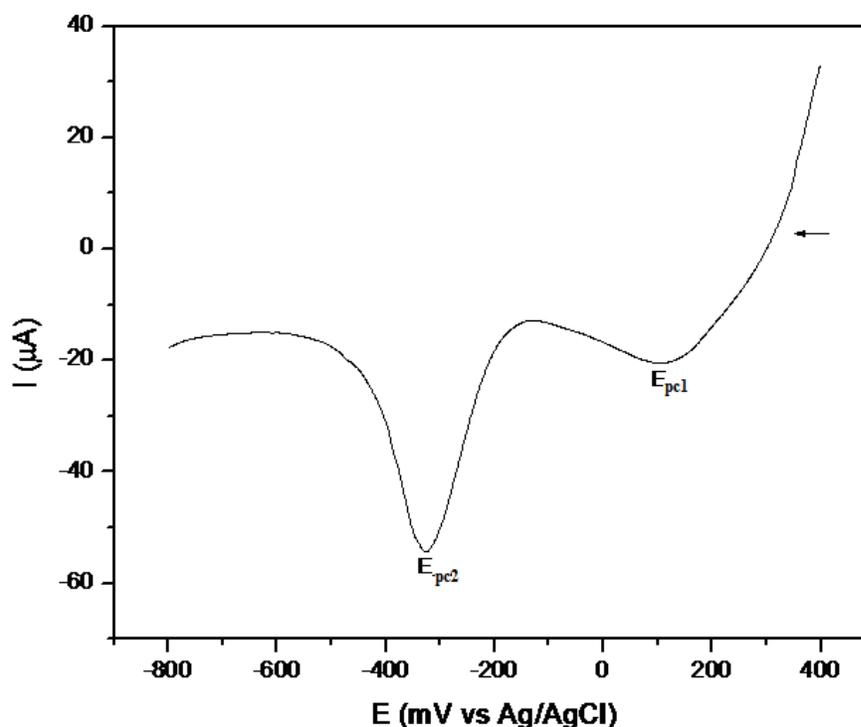
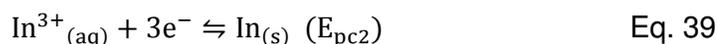
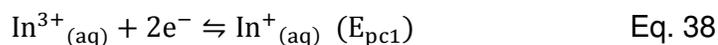


Figura 13- Voltamograma cíclico para solução aquosa preparada a partir de $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (3.75 mmol (V=1 L) em KCl 0.1 mol L⁻¹ (pH =3).v=100 mV s⁻¹



Na Figura 14, tem-se o registro do voltamograma cíclico da solução aquosa preparada a partir de SeO_2 . O perfil da curva corrente vs. potencial ilustra um sinal catódico em -585 mV, um ombro ao redor de -740 e outro sinal catódico em -910 mV vs Ag/AgCl. O óxido de selênio é um óxido ácido, assim reage com água e resulta no ácido H_2SeO_3 (Eq. 39) (SHRIVER, 2003.). Este por sua vez ioniza conforme indicado na Eq. 40 e o produto HSeO_3^- é reduzido em um processo que envolve 4 elétrons e forma $\text{Se}_{(\text{s})}$ (Eq. 41). O sinal catódico posicionado em -585 mV vs Ag/AgCl está relacionado com o processo de redução do HSeO_3^- que resulta em $\text{Se}_{(\text{s})}$

conforme a Eq. 41. O sinal catódico em potencial mais negativo ao redor de -910 mV vs Ag/AgCl corresponde à redução de $\text{Se}_{(s)}$ a H_2Se (Eq. 42) (Oliveira, Azevedo, & Cunha, 2002).

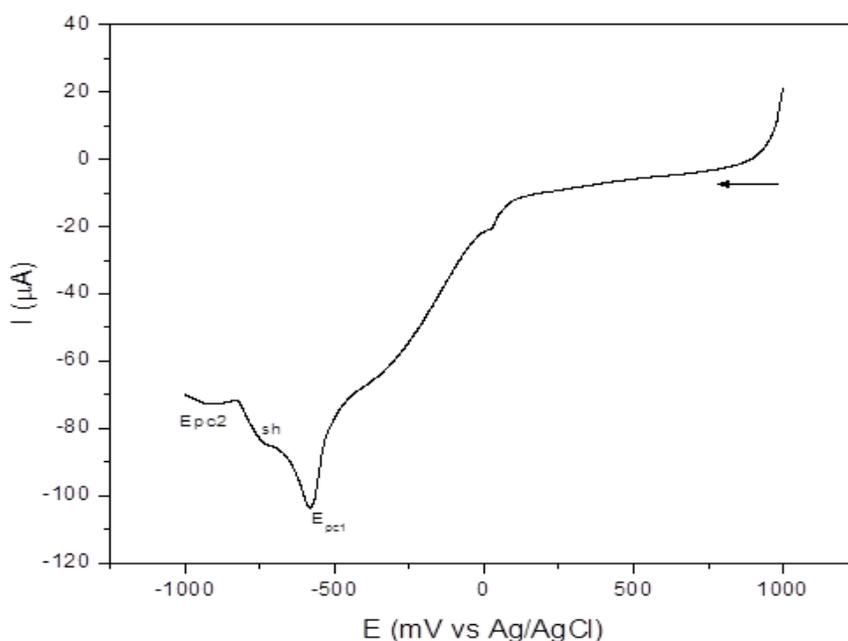
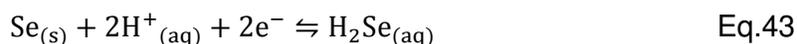
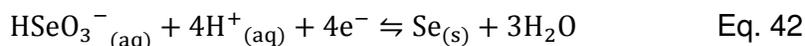
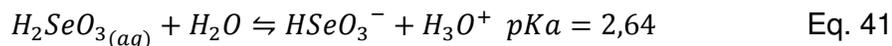
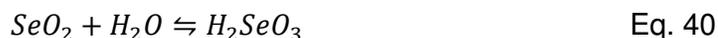


Figura 14- Voltamograma cíclico para solução aquosa preparada a partir de SeO_2 (6.89 mmol ($V = 1$ L) em KCl 0.1 mol L^{-1} ($\text{pH} = 3$). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

As reações químicas que ocorrem para um único componente podem ser diferentes para o caso onde se tem dois ou mais elementos, visto que devido às diferenças nos potenciais de redução e oxidação desses elementos, um elemento pode propiciar a redução ou oxidação do outro. Devido a esse fato, fez-se um estudo das combinações binárias de íons de Cu, Se e In, buscando com isso estudar o comportamento dessas combinações.

O perfil dos voltamogramas para as duas misturas binárias se comparado ao perfil dos voltamogramas para as amostras isoladas preparadas a partir do sal de cobre ou índio e óxido de selênio ilustra uma modificação significativa.

Para a mistura $\text{CuSO}_4\text{-SeO}_2$ há um aumento do número de sinais catódicos. A curva c (Figura 15) se comparada ao perfil da curva b, ilustra o desaparecimento do sinal catódico que envolve a redução do HSeO_3^- , o que é indicativo do consumo do mesmo ao efetuar a mistura binária e formar $\text{Se}_{(s)}$ o qual é reduzido á H_2Se (potencial mais negativo).

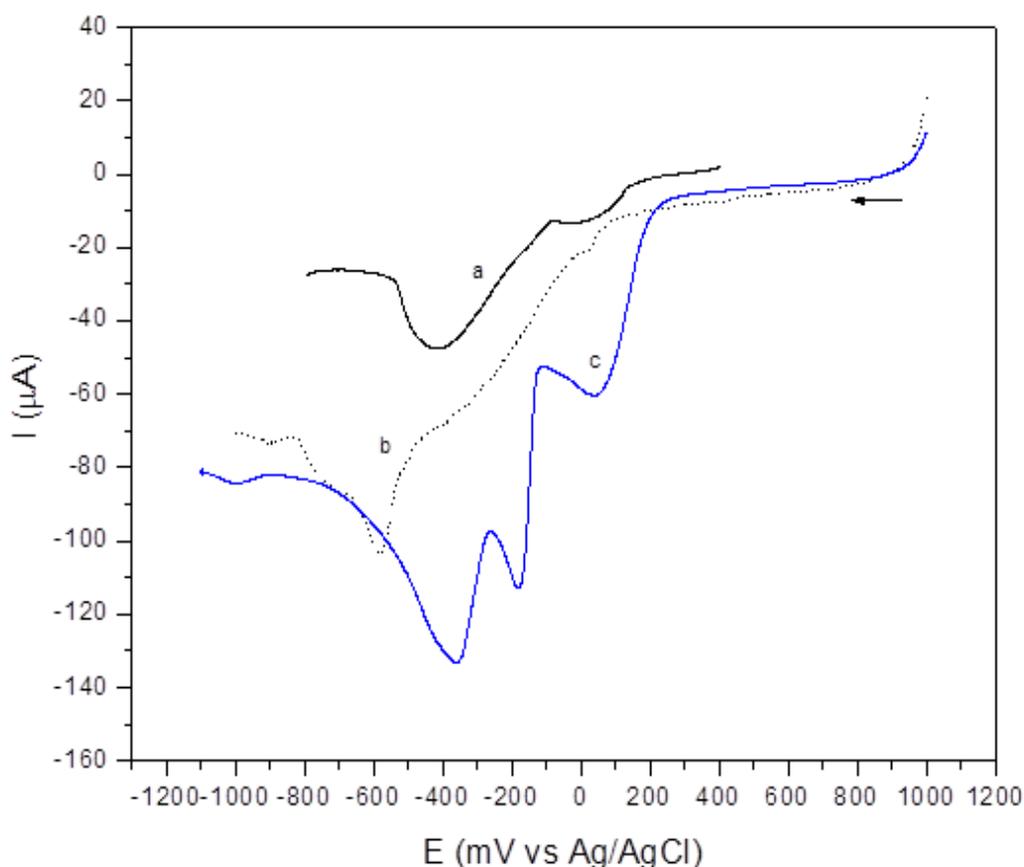


Figura 15- Voltamograma cíclico para solução aquosa preparada a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1,14 mmol) e SeO_2 (6,89 mmol) e em KCl 0.1 mol L^{-1} ($v = 1\text{L}$) ($\text{pH} = 3$). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. a e b – Voltamograma cíclico para as amostras separadas. c - mistura binária

O perfil do voltamograma cíclico para a mistura binária da solução preparada a partir de $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-SeO}_2$, ilustra o consumo de $\text{In}^{3+}_{(\text{aq})}$, em consequência de uma reação química entre os componentes (Figura 16). Verifica-se que há consumo de HSeO_3^- do meio reacional evidenciado pela curva c.

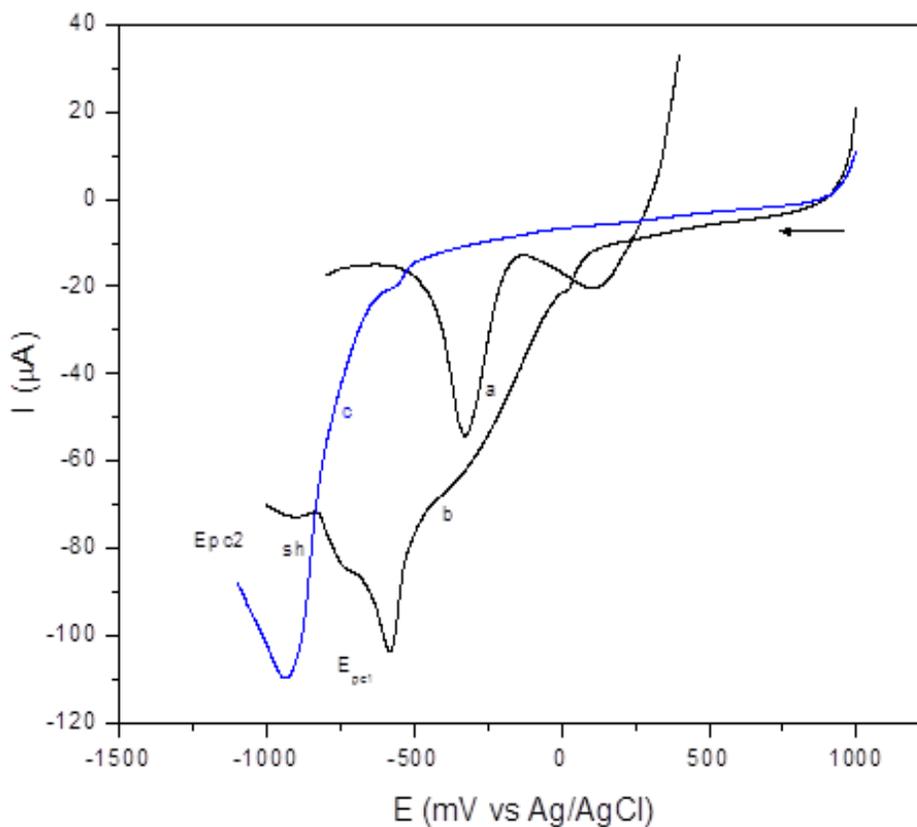


Figura 16- Voltamograma cíclico para solução aquosa preparada a partir de SeO_2 (6,89 mmol e $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (3,75 mmol) em KCl 0.1 mol L^{-1} ($V = 1\text{L}$) ($\text{pH} = 3$). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. a e b – Voltamograma cíclico para as amostras separadas. c - mistura binária

No caso do sistema ternário verifica-se que do mesmo modo que nas misturas binárias, há uma reação química em que há o consumo de HSeO_3^- pelos componentes contendo os íons metálicos índio e cobre.

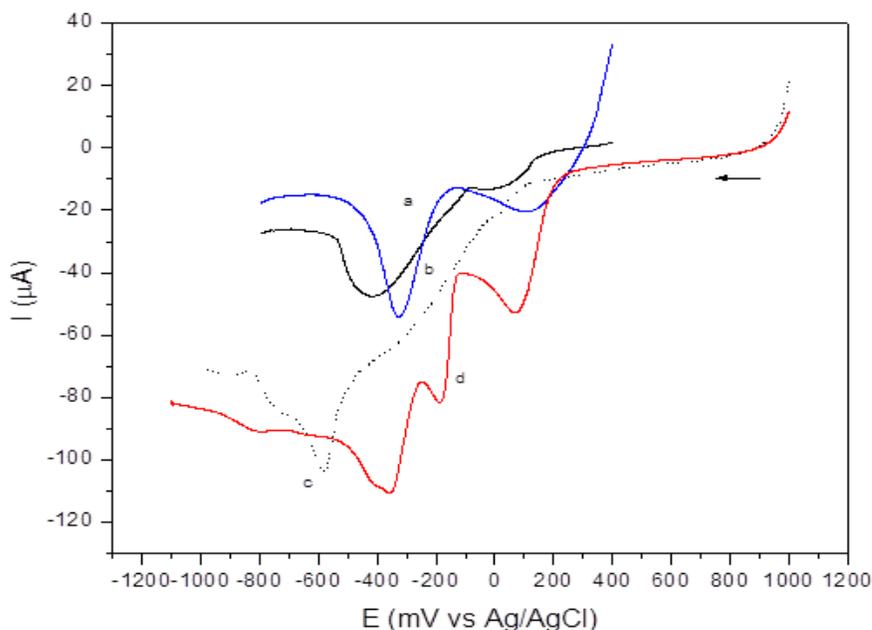


Figura 17- Voltamograma cíclico para solução aquosa preparada a partir de SeO_2 (6.89 mmol e $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (3,75 mmol) e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1,14 mmol) em KCl 0.1 mol L^{-1} ($V = 1\text{L}$) ($\text{pH} = 3$). e $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. a, b e c – Voltamograma cíclico para as amostras separadas. d-sistema ternário.

O comportamento eletroquímico das espécies químicas foi também avaliado com uso do substrato SnO_2 dopado, como eletrodo de trabalho, usado para depositar o CIS. O perfil do voltamograma cíclico para a mistura ternária na superfície do eletrodo SnO_2 dopado se comparada com o voltamograma indicado na Figura 18, ratifica a reação química entre os componentes e a formação de H_2Se , como pode ser ratificado através da intensidade de corrente relativa à redução de Se.

No decorrer da varredura, na faixa de potencial de interesse, com uso de SnO_2 dopado como eletrodo de trabalho foi verificado que há eletrodeposição do filme CIS na superfície do eletrodo. Este resultado, aliado a faixa de potencial na qual destaca os sinais catódicos para resultar Cu, In e Se na superfície do eletrodo, leva a inferir que nas condições experimentais deste trabalho, a faixa de -450 mV a -900 mV é adequada para fazer a eletrodeposição catódica do CIS (Kang, Kim, Choi, & Sung, 2006).

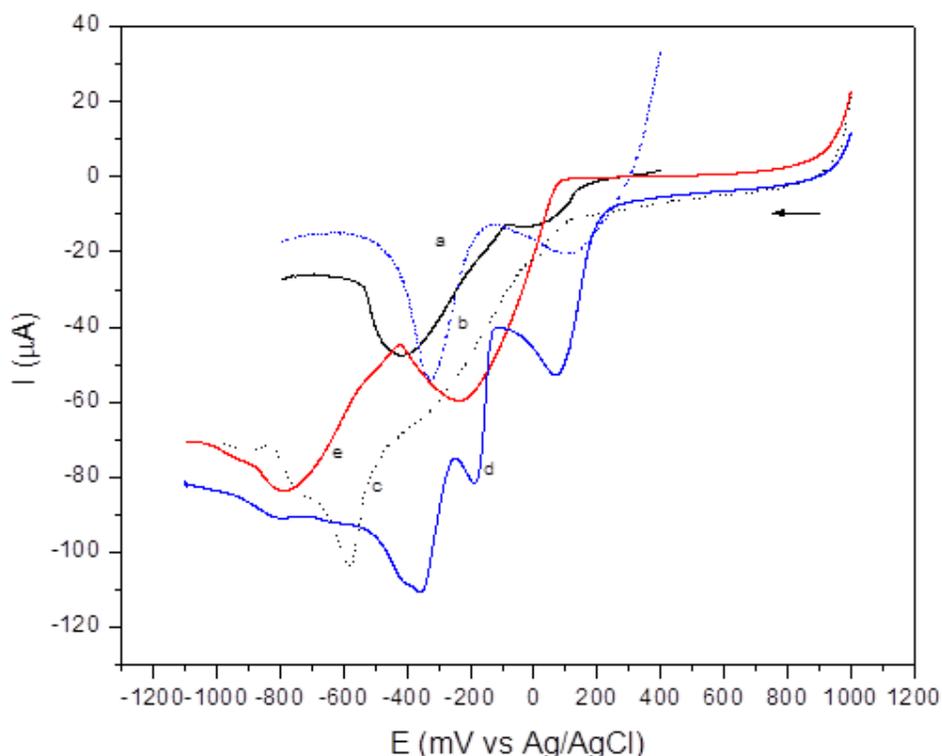


Figura 18- Voltamograma cíclico para solução aquosa preparada a partir de SeO_2 (6,89 mmol e $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (3,75 mmol) e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1,14 mmol) em KCl 0.1 mol L^{-1} ($V = 1\text{L}$) ($\text{pH} = 3$). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. a, b e c – Voltamograma cíclico para as amostras separadas. d e e- sistema ternário com eletrodo de carbono vítreo (d) e em SnO_2 dopado (e).

A Figura 19 ilustra o perfil do voltamograma de pulso para a mistura ternária antes e após a aplicação de potencial necessário ($E_{\text{aplicado}} = -550 \text{ mV}$) para a eletrodeposição do CIS (eletrólise em potencial controlado). Verifica-se que após passagem de carga de 12,6 C, calculada para que ocorra a redução do Se com o envolvimento de 4 elétrons, tem-se um decréscimo significativo da corrente de pico catódico, tal como o sinal ao redor de -800 mV , o qual é atribuído a redução de Se presente no filme CIS, que resulta em H_2Se e o aparecimento de pico catódico em potencial mais negativo em -1030 mV . Verifica-se que o sinal em potencial ao redor de -1030 mV só é destacado na curva antes da eletrólise. Para efetuar uma atribuição inequívoca deste sinal catódico mais investigações são necessárias. Após aplicação do potencial em -550 mV , o perfil da curva destaca-se um decréscimo da

intensidade de corrente dos sinais catódicos inicialmente ilustrados e aparecimento do sinal catódico em potencial mais negativo.

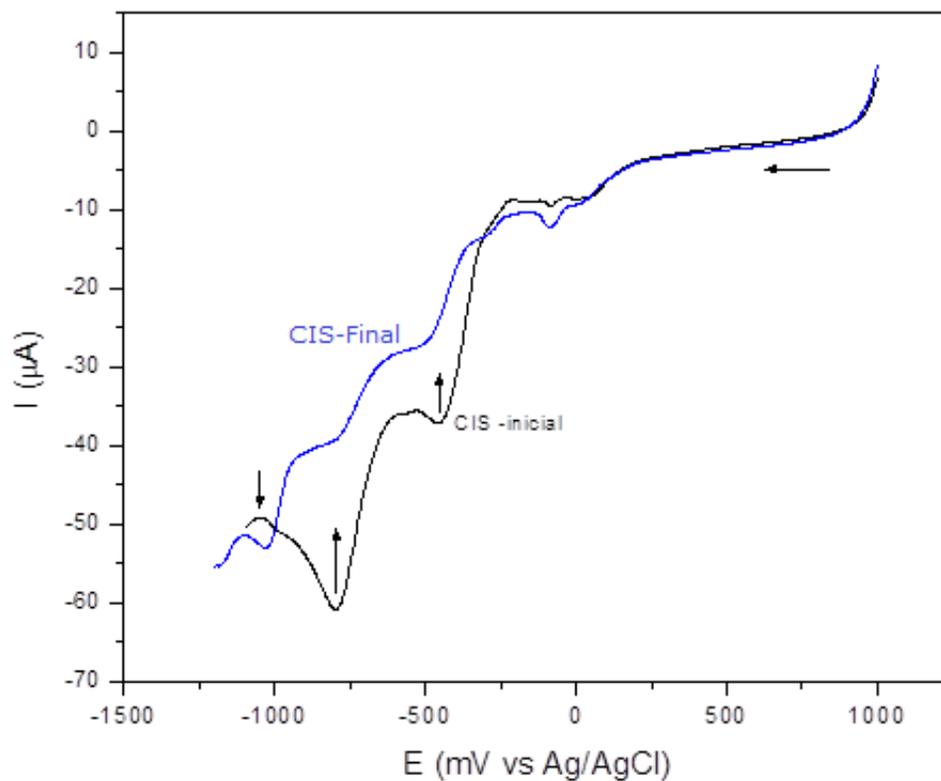


Figura 19- Voltamograma cíclico para solução aquosa preparada a partir de SeO_2 (6,89 mmol e $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (3,75 m mol) e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1,14 m mol) em KCl 0.1 mol L^{-1} ($V = 1\text{L}$), ($\text{pH} = 3$), e $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Inicial- curva preta. Após eletrólise com E aplicado de -550 mV e carga de $12,6 \text{ C}$ - curva azul.

2.3.3. Deposição das amostras de CIS

Os filmes estudados neste trabalho foram fabricados tanto no Instituto de Física na sua maioria no Instituto de Química da UFBA, através do processo de eletrodeposição em célula de três eletrodos tratado nas seções anteriores. Doze séries de amostras, com diferentes quantidades, foram fabricadas e sob variadas condições de concentração e deposição.

O organograma a seguir indica a metodologia adotada e os diferentes parâmetros envolvidos no processo de fabricação.

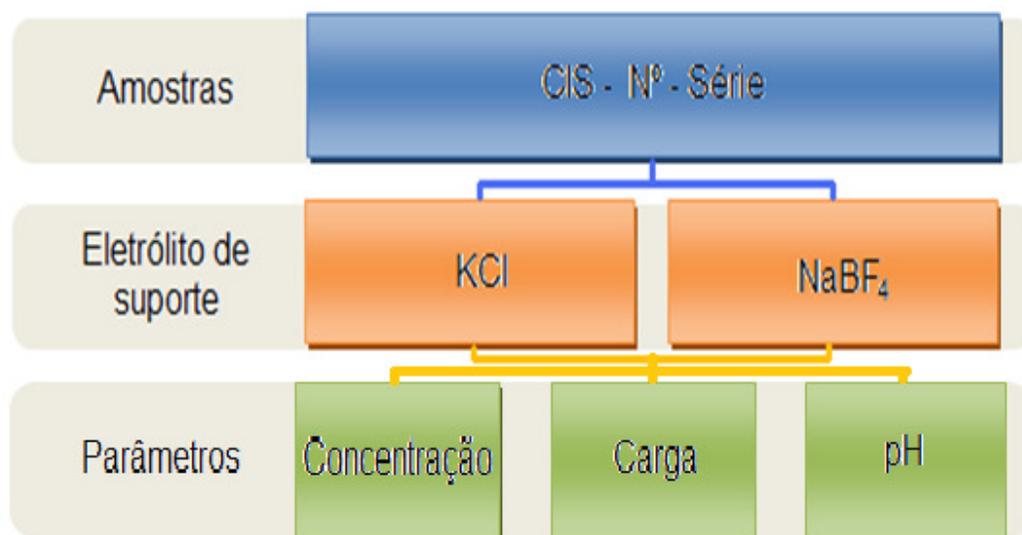


Figura 20 – Organograma esquemático dos diferentes parâmetros envolvidos no processo de fabricação das amostras de CIS por eletrodeposição.

Cada amostra é identificada pela palavra CIS, seguida da série a qual faz parte e do número seqüencial de deposição. Com exceção da primeira série identificada pelo número zero (CIS0), as demais séries foram identificadas por letras do alfabeto (CISA, CISB, etc.). A quantidade de amostras para cada série levou em consideração a análise de qualidade das amostras.

A preparação das soluções contendo os sais foi feita utilizando dois tipos de eletrólito suporte: KCl e NaBF₄. O eletrólito de KCl foi o primeiro a ser utilizado, sendo substituído pelo NaBF₄ para verificação de possível contaminação dos filmes feitas nas análises de XPS. Nenhuma alteração foi verificada nos filmes depositados por conta da mudança do eletrólito suporte para preparação das soluções. Ambos os eletrólitos apresentavam uma concentração muito maior que as concentrações dos sais utilizados, cerca de 0,1 mol.

Várias concentrações foram adotadas neste trabalho, assim como realizado por outros autores (Bereznev, 2002) (Oliveira, Azevedo, & Cunha, 2002). No entanto, aquela que se mostrou mais promissora a partir das caracterizações até então feitas, foram àquelas resultantes do uso das seguintes quantidades de matéria: 1,14 mmol de CuSO₄, 3,6 mmol de In₂(SO₄)₃ e 6,89 mmol de SeO₂.

A maior parte das amostras fabricadas foi feita utilizando essas concentrações e/ou proporções. No entanto, numa análise mais apurada dos elementos constituintes dos filmes, utilizando análises de EDS, verificou-se a deficiência de cobre em todas as amostras depositadas seguindo estas concentrações, de modo que uma nova proporção de cobre foi utilizada. Devido à baixa proporção de cobre nas amostras, a concentração do mesmo na solução (CuSO₄) foi aumentada (1.5X, 2x e 3x), buscando-se assim o efeito sobre a estequiometria dos novos filmes.

A quantidade de carga consumida na deposição de cada filme foi determinada pela quantidade de matéria necessária para se alcançar a espessura desejada. Essa espessura é calculada através da Lei de Faraday e da relação da massa com o volume (Kang, Kim, Choi, & Sung, 2006) (Bouraiou, Aida, Mosbah, & Attaf, 2009):

$$e = \frac{Q.M_{cis}}{F.n.A.\rho_{cis}} \quad \text{Eq.44}$$

Em que Q é a carga depositada, M_{cis} é a massa molar do CIS, F é a constante de Faraday, n é o número de elétrons, A é a área depositada e ρ_{cis} é a densidade volumétrica do CIS.

A Tabela 4 mostra os conjuntos de amostras fabricadas de acordo com os diferentes parâmetros acima citados.

Tabela 4 – Tabela de amostras fabricadas com os parâmetros relacionados à deposição.

Amostra	Concentração da solução (mmol)			pH	Carga (C)	Superfície
	CuSO ₄	In ₂ (SO ₄) ₃	SeO ₂			
CIS01	10	20	50	3,14	20,6	Ñ Polida
CIS02	10	20	50	3,14	21,0	Ñ Polida
CIS03	1,14	3,6	6,89	2,95	10,6	Ñ Polida
CIS04	2	5	10	3,3	7,2	Ñ Polida
CISA1	1,14	3,6	6,89	0,84	12,03	Ñ Polida
CIS A2	1,14	3,6	6,89	2,96	12,03	Ñ Polida
CIS A3	0,38	1,2	2,3	2,96	12,46	Polida
CIS A8	1,14	3,6	6,89	1,65	6,00	Ñ Polida
CIS9A9	1,14	3,6	6,89	1,4	7,00	Ñ Polida
CIS A10	0,38	1,2	2,3	3,14	12,00	Polida
CIS A12	0,38	1,2	2,3	3,14	12,03	Polida
CIS B1	1,14	3,6	6,89	0,82	12,03	Ñ Polida
CIS B2	3,42	10,8	20,7	2,96	12,03	Polida
CIS B3	3,42	10,8	20,7	2,96	12,03	Polida
CIS B8	1,14	3,6	6,89	2,96	12,02	Ñ Polida
CIS B9	1,14	3,6	6,89	2,96	6,00	Polida
CIS C1	1,14	3,6	3,45	1,3	6,70	Polida
CIS C2	1,14	3,6	3,45	3,2	6,08	Polida
CIS C3	1,14	3,6	3,45	3,2	6,00	Polida
CIS C4	1,14	3,6	3,45	3,2	6,02	Polida
CIS D1	0,38	0,6	0,575	3,02	4,00	Polida
CIS D2	0,38	0,6	0,575	3,02	6,00	Polida
CIS D3	0,38	0,6	0,575	3,02	6,20	Polida
CIS D4	0,38	0,6	0,575	3,02	7,00	Polida
CIS E1	1,14	3,6	3,1	2,96	12,00	Polida
CIS E2	1,14	3,6	2,7	2,96	12,00	Polida
CIS E3	1,14	3,6	2,45	2,96	6,30	Polida
CIS F1	1,14	3,6	3,11	3,2	0,524	Ñ polida
CIS F2	1,14	3,6	2,76	3,1	6,00	Polida
CIS F3	1,14	3,6	2,42	2,85	6,00	Polida
CIS G1	1,14	3,24	3,45	3,0	12,00	Polida
CIS G2	1,14	2,88	3,45	3,02	12,05	Polida

CIS G3	1,14	2,52	3,45	2,9	6,35	Polida
CIS H1	1,14	3,6	6,89	2,93	12,0	Polida
CIS H2	1,14	3,6	6,89	2,93	6,00	Polida
CIS H3	1,14	3,6	6,89	2,93	7,00	Polida
CIS I1	1,14	3,6	3,45	2,93	10,00	Polida
CIS I2	1,14	3,6	3,30	2,95	10,00	Polida
CIS I3	1,14	3,6	3,15	2,90	10,00	Polida
CIS J1	1,14	3,6	6,89	2,96	6,12	Polida
CIS J2	1,14	3,6	6,89	2,96	6,20	Polida
CIS J3	1,14	3,6	6,89	2,96	6,00	Polida
CIS J4	1,14	3,6	6,89	3,00	6,12	Polida
CIS J5	1,14	3,6	6,89	2,95	6,00	Polida
CIS J6	1,14	3,6	6,89	2,98	6,00	Polida
CIS P1	1,14	3,6	6,89	2,99	4,00	Polida
CIS P2	1,14	3,6	6,89	2,99	10,00	Polida
CIS P3	1,14	3,6	6,89	2,99	10,00	Polida
CIS P4	1,14	3,6	6,89	2,99	12,45	Polida
CIS P5	1,14	3,6	6,89	2,99	10,00	Polida
CIS P6	1,14	3,6	6,89	2,78	13,30	Polida
CIS P7	1,14	3,6	6,89	2,78	10,00	Polida
CIS P8	1,14	3,6	6,89	3,00	11,1	Polida
CIS P9	1,14	3,6	6,89	3,04	10,2	Polida
CIS P10	1,14	3,6	6,89	3,04	7,00	Polida
CIS P11	1,14	3,6	6,89	3,04	5,36	Polida
CIS Q1	2,28	3,6	6,89	3,00	6,00	Polida
CIS Q2	1,71	3,6	6,89	2,80	6,00	Polida
CIS Q3	3,42	3,6	6,89	2,72	6,15	Polida



Eletrólito de KCl

Eletrólito de NaBF₄

Muitas outras amostras foram fabricadas. No entanto, nem todas apresentaram condições de serem estudadas. Má aderência ao substrato, má distribuição superficial ou regularidade são fatores que levaram ao descarte dessas outras amostras.

2.3.4. Nucleação e Crescimento

Normalmente os átomos metálicos não são depositados sobre o substrato como uma camada monoatômica contínua. O processo de formação de depósito pode ser dividido em duas etapas: formação dos núcleos de crescimento (Nucleação) e o crescimento do depósito a partir de tais núcleos.

A etapa de nucleação é de extrema relevância, principalmente para sistemas eletroquímicos onde o eletrodo de trabalho (substrato) não é composto pelo material a ser depositado. Nestes casos, é necessário que se criem núcleos para o subsequente crescimento do material a ser depositado. Para sistemas onde o substrato (eletrodo de trabalho) é composto pelo mesmo material a ser depositado, o filme cresce a partir da superfície do mesmo, sem a necessidade de formação de núcleos de crescimento.

Os íons metálicos na solução passam por etapas sucessivas até serem incorporados ao depósito. Primeiramente, o íon metálico é adsorvido à superfície do eletrodo sendo totalmente ou parcialmente neutralizado (ver seção 2.2). O íon metálico torna-se deste modo um adátomo, caracterizado por um estado intermediário entre o estado iônico na solução e o metálico no depósito. Este adátomo se desloca ao longo da superfície do eletrodo de trabalho até encontrar alguma irregularidade na mesma. Para que o adátomo passe para o estado metálico há um dispêndio de energia. Caso o átomo metálico se fixe diretamente ao substrato (composto de material diferente), a energia gasta para formar este núcleo de crescimento (energia de Nucleação) é maior do que a necessária para formar uma ligação metal-metal. O crescimento dos diversos núcleos dá origem à formação de grãos que proporcionará uma morfologia granular ao filme metálico.

Durante uma deposição potencioestática, considerando-se apenas a redução do íon metálico, a corrente que flui através da célula eletroquímica é diretamente proporcional à taxa de formação do depósito. Na etapa inicial da eletrodeposição ocorre a formação e o crescimento dos núcleos, a área eletroativa cresce rapidamente resultando em um aumento acentuado do módulo da corrente. Conforme as bordas dos grãos se encontram, a área eletroativa diminui. Juntamente a esse processo ocorre o consumo dos íons da camada de Helmholtz (Figura 6 da seção 2.2) e a taxa de reação (deposição) passa a apresentar influência do

transporte de massa (difusão dos íons do volume da solução para a superfície do eletrodo).

Devido a estes dois processos concomitantes, o módulo da corrente diminui. Quando a taxa de reação é totalmente controlada pelo transporte de massa, a corrente que flui através da célula eletroquímica tende para um valor estacionário (Figura 21).

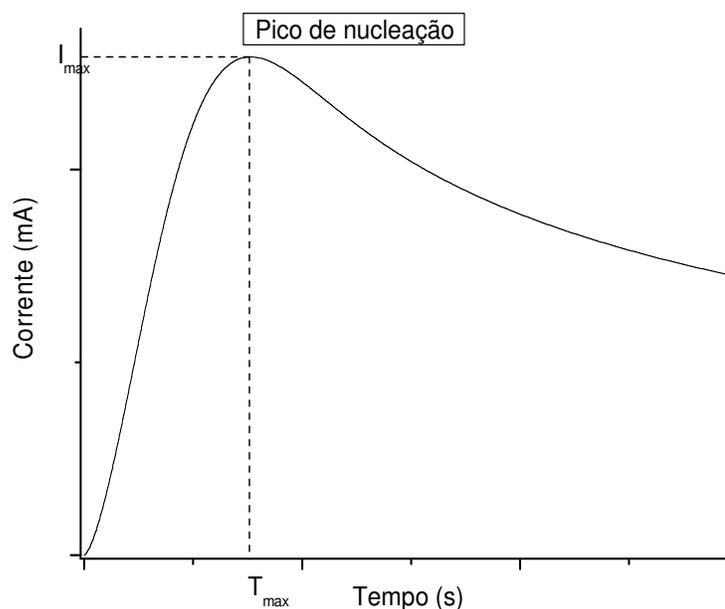


Figura 21 – Representação do pico de nucleação instantânea formado no momento inicial do processo de deposição catódica, considerada aqui como positiva.

Existem basicamente dois modos de nucleação, a progressiva e a instantânea³. Na nucleação progressiva os núcleos de crescimento do depósito vão surgindo sucessivamente durante a deposição, e nas deposições onde a nucleação é instantânea todos os núcleos de crescimento do depósito são formados simultaneamente ao se aplicar o potencial à célula eletroquímica (Scharifker & Hills, 1983).

³Esse modelo foi desenvolvido e proposto por Scharifker e Hills.

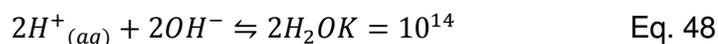
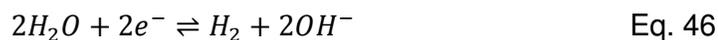
2.3.5. Produção do Hidrogênio em solução aquosa

Na eletrodeposição de metais, um dos fatores de maior importância é a eficiência do processo. Quando dois ou mais processos farádicos ocorrem simultaneamente no eletrodo, a fração da corrente total referente a um destes processos é a medida de sua eficiência. Obviamente, na eletrodeposição de metais deseja-se uma eficiência de 100%, ou seja, que toda a corrente que venha a fluir através da célula eletroquímica dê lugar à reação:



Durante a eletrodeposição de metais em meio aquoso, a produção secundária de hidrogênio deve receber atenção especial. Em solução aquosa, a liberação do H_2 é provinda da redução da água (Eq. 45), cujo potencial de redução é dependente do pH. Essa dependência do pH é facilmente entendida, ao considerar:

- i.- Nas condições padrões ($pH=0$ e pressão $H_2=1\text{bar}$ e $T=25^\circ\text{C}$) o processo é representado pela equação 46, cujo potencial padrão é 0,0 V.
- ii.- Paralelo a redução da água (Eq. 45), tem-se uma reação ácido-base de Bronsted-Lowry, em que OH^- , provindo da redução da água (Base de Bronsted-Lowry) reage com H_3O^+ (meio aquoso ácido) (ácido de Bronsted), em grande extensão (Eq. 47), cuja soma das equações químicas (Eq. 45 e Eq. 47) resulta a representação da redução da água pela Eq. 46.
- iii.- A correlação matemática, equação de Nernst entre os potenciais e as concentrações das espécies químicas no meio reacional, em que resulta a equação matemática Eq. 48.



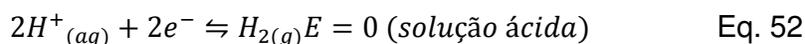
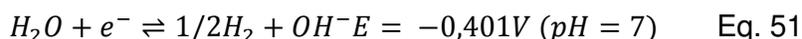
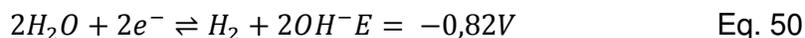
$$E = E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \log [H_2]/[H^+]_{(aq)}^4 \quad \text{Eq. 49}$$

$$[H_2]=pH_2=1\text{bar}$$

$$E_{\text{redução da água}} = -0,0059\text{pH}$$

⁴ R ≡ constante dos gases; F ≡ constante de Faraday; n≡ número de elétrons

Portanto, considerando as informações de i,ii e iii, chega-se a correlação entre o potencial de redução da água e o pH. As equações de 49 - 51, ilustram os processos em pH=14, 7 e 0, o que indica a produção de H₂, em meio aquoso.



Portanto, devido ao pH das soluções aquosas para a eletrodeposição de metais, cuja solução pode apresentar uma concentração relativamente alta de H⁺_(aq) possivelmente provida da hidrólise de alguns eletrólitos, e da proximidade dos potenciais padrão de redução para os metais e para o hidrogênio, há possibilidade de produção de H₂ durante o processo eletroquímico de deposição de metais em um dado substrato.

A formação de bolhas de hidrogênio na superfície do substrato durante a eletrodeposição do metal é algo que pode ocorrer (eletrodo de trabalho) e o local onde as bolhas se formam às vezes não é revestido pelo depósito, acarretando em buracos no filme eletrodepositado (ver Figura 22 e 23) Em outros casos as bolhas são cobertas pelo depósito, gerando porosidade no mesmo. Geralmente nas curvas da corrente x potencial (voltamograma cíclico), pode-se correlacionar o aumento da intensidade de corrente com a produção de hidrogênio na superfície do eletrodo, provido da redução da água.

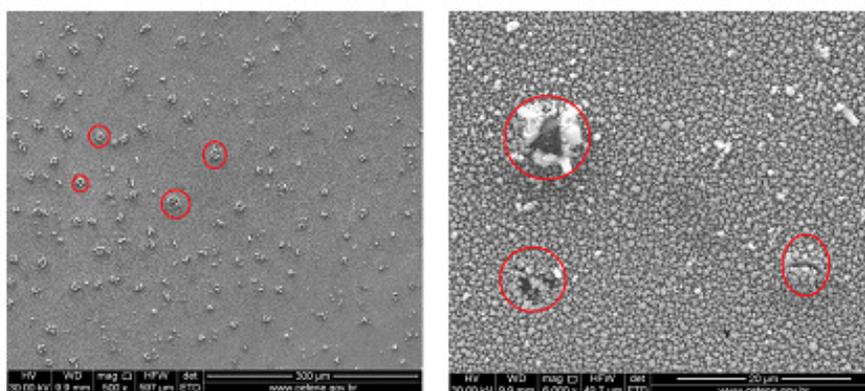


Figura 22 - Efeito da formação de bolhas de hidrogênio na superfície do substrato no momento da deposição. Os círculos vermelhos indicam algumas das muitas bolhas formadas à esquerda. À direita uma maior ampliação do efeito.

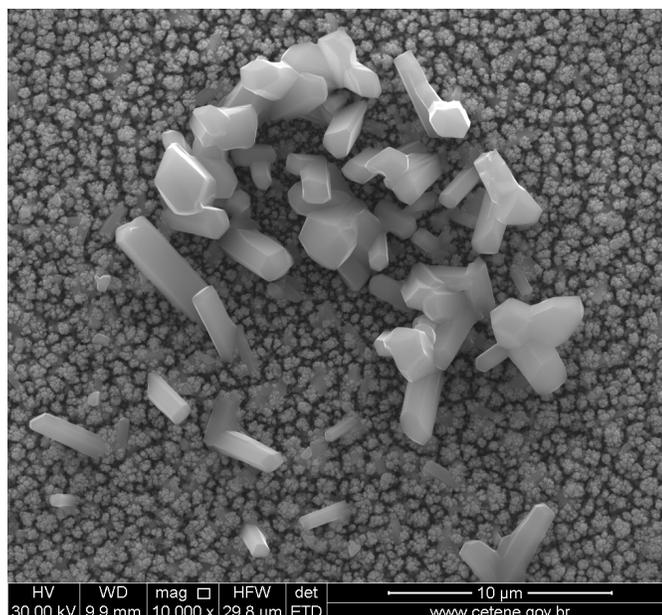
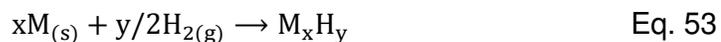


Figura 23 – Efeitos da produção de bolhas de hidrogênio no processo de eletrodeposição.

O hidrogênio pode interferir no processo de eletrodeposição do metal não somente pela formação de gás, mas também reagindo com o metal, resultando na formação de hidretos metálicos com diferentes razões estequiométricas de H e M, o que altera a morfologia do filme (ver Eq.52).



Observação: a imagem do crescimento dos cristais mostrada na Figura 23, obtida por microscopia eletrônica de varredura, em torno de uma bolha de hidrogênio, revela uma baixa concentração de cobre, visto que alguns dos cristais formados têm a simetria hexagonal típica do InSe, e não tetragonal.

2.3.6. Efeitos do tratamento térmico dos filmes de CIS

Para aplicação de células fotovoltaicas, a qualidade da cristalinidade dos filmes de CIS é uma importante propriedade. A deposição dos filmes de CIS neste trabalho foi realizada à temperatura ambiente. Portanto, um tratamento térmico é necessário para melhorar a qualidade dos filmes de CIS (Bouraiou, Aida, Mosbah, & Attaf, 2009). O tratamento térmico sendo a altas temperaturas variará não só a estrutura cristalina como também eventualmente a composição dos filmes durante o processo, sendo necessário com isso avaliar a proporção dos elementos existentes antes e depois do recozimento (Roca, Garcia, Rodriguez, Barrito, & Rodriguez, 2007).

a. Tratamento térmico no XPS

Inicialmente as amostras fabricadas foram recozidas em uma câmara de preparação do mesmo equipamento onde eram feitas as análises de espectroscopia de fotoelétrons X (XPS). O recozimento intercalava duas análises consecutivas em que os dados analisados puderam ser comparados. A temperatura de recozimento variava entre 350°C e 430°C em alto vácuo (10^{-8} mbar) por um período de uma hora.

No entanto, pelo fato da transferência de calor ser feita por condução através do substrato de vidro, o recozimento parecia não seguir uma regularidade, tanto no aspecto da estrutura cristalina, quanto das concentrações dos elementos.

A Tabela 5 mostra valores de concentração antes e depois do recozimento para algumas amostras estudadas.

Tabela 5 – Resultado composicional de superfície de três amostras de CIS tipo p antes e após tratamento térmico no vácuo a temperaturas variadas.

Amostra	Condição T(°C) / t(min.)	Antes tratamento				Depois tratamento			
		Cu (%)	In (%)	Se (%)	Cu/In	Cu (%)	In (%)	Se (%)	Cu/In
CIS1C	350 / 60	34,7	27,1	38,2	1,3	35,9	42,7	21,4	0,84
CIS1F	400 / 60	25,0	17,6	57,0	1,4	30,0	31,8	38,2	0,94
CIS1I	430 / 60	29,4	35,0	44,5	1,13	17,5	31,2	48,4	0,51

Como mostra a Tabela 5, as concentrações ideais esperadas (Cu=25%:In=25%:Se=50%) nunca foram alcançadas. Quanto ao efeito do recozimento, apenas pode ser observado certa ordem nas variações nas razões Cu/In passando de >1 para <1 em todos esses três casos.

Considerando que as análises de XPS se restringe às primeiras camadas atômicas da superfície do filme, e que esta pode apresenta contaminação por gases na atmosfera, e também da difusão dos elementos das camadas mais interiores do filme, esses resultados não foram considerados como confiáveis.

Os valores das proporções estequiométricas de cada elemento puderam ser melhor estudadas nas medidas de EDX, que é uma técnica mais sensível às concentrações no interior do material (volume).

b. Tratamento térmico num forno horizontal

Devido ao fato das temperaturas de fusão do In e do Se serem relativamente baixas ($156,6^{\circ}\text{C}$ e $221,85^{\circ}\text{C}$ respectivamente.) (Kang, Kim, Choi, & Sung, 2006), o recozimento dentro da câmara de XPS numa atmosfera evacuada, pode ter contribuído para uma evaporação excessiva e descontrolada dos elementos dos filmes. Por conta disso, passou a ser realizado em uma atmosfera inerte, dificultando dessa forma essa possível evaporação. Nesse caso, optou-se por recozer as amostras em um reator de quartzo utilizado como berço para as amostras (ver Figura 24), em um forno horizontal com fluxo de nitrogênio. Além disso, as temperaturas adotadas foram na faixa de 230°C a 350°C (Djessas, Abatchou, & Massé, 2000).

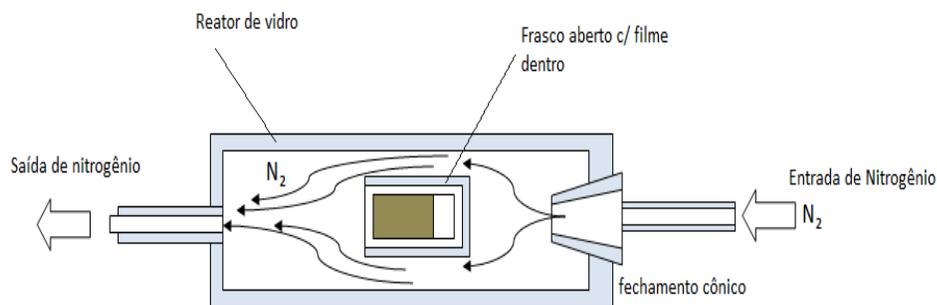


Figura 24 – Reator utilizado como berço para recozimento de amostras de CIS.

Um fluxo de 20 a 25 ml min.⁻¹ de N₂ foi utilizado. As amostras foram acomodadas dentro de um pequeno tubo de vidro dentro do reator, de modo a evitar um fluxo direto de nitrogênio sobre as mesmas, e um eventual arrastamento de material.

Foram programadas rampas de aquecimento até se alcançar a temperatura de recozimento desejada, permanecendo nesta por cerca de 30 a 45 minutos. O perfil de uma das rampas utilizadas é mostrado na Figura 25 para o caso em que a temperatura de recozimento foi de 300°C.

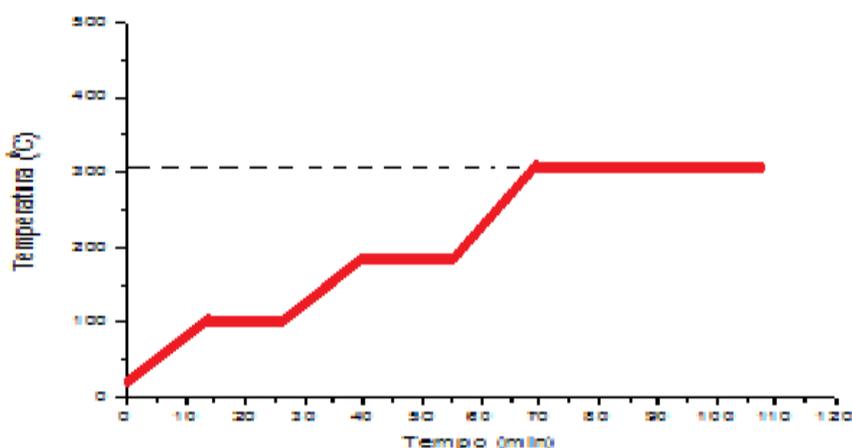


Figura 25 – Perfil esquemático da rampa de aquecimento utilizada para o tratamento térmico dos filmes de CIS

No caso mostrado na Figura 25, todas as rampas apresentam a mesma taxa de crescimento de cerca de 8°C/min. Os intervalos de tempo entre as rampas permite que o filme se rearranje aos poucos até alcançar a temperatura final. Terminado o tempo de recozimento o filme é resfriado lentamente.

Aparentemente o tratamento térmico funcionou muito bem, para esse sistema utilizado, pois nenhuma das amostras recozidas apresentou, na inspeção visual, problemas após o recozimento.

A verificação do efeito do tratamento térmico realizado no reator de vidro pode ser feita pelos espectros de difração de raios-X, antes e depois do tratamento. Nesse caso, como ilustram as Figuras 26 e 27, são visíveis as alterações sofridas pelas amostras.

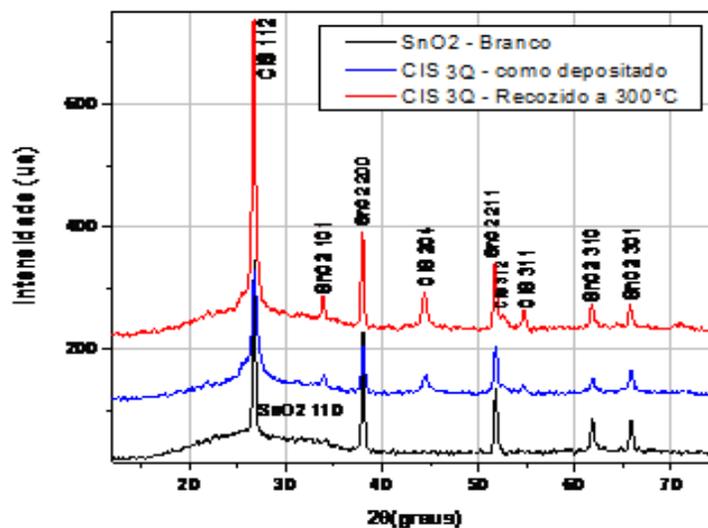


Figura 26 – Espectro de difração de raios-X da amostra CIS 3Q antes (no meio) e depois do recozimento a 300°C (em cima), e do filme de SnO₂ (em baixo).

Visivelmente verifica-se, na Figura 26, um aumento nas intensidades dos picos relacionados ao CIS, bem como um estreitamento destes. Particularmente em relação ao pico 112 do CIS (Deepa, Jayakrishnan, Vijayakumar, Kartha, & Ganesan, 2009), é possível observar um deslocamento do mesmo em relação ao pico 110 do SnO₂ que se encontram em valores angulares bastante próximos (ver Figura 27).

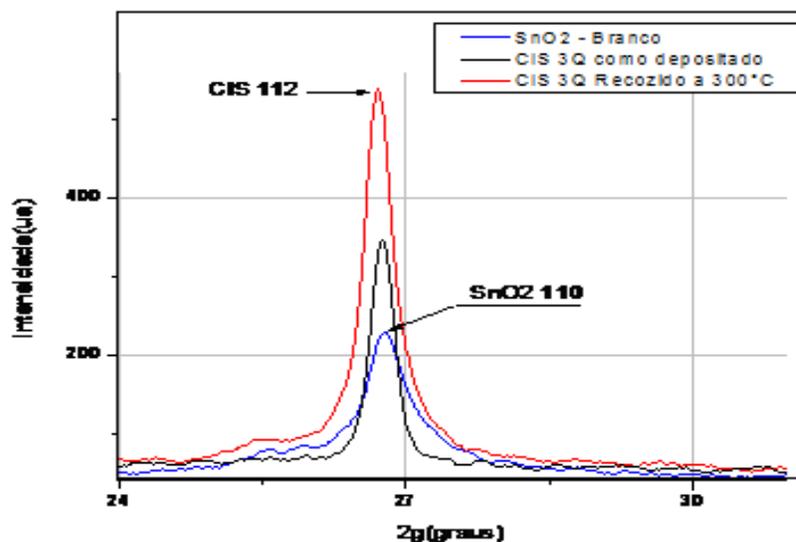


Figura 27 – Deslocamento do pico SnO₂ 110 para CIS 112 (ver seção 3.2) após tratamento térmico a 300°C.

Capítulo 3

Métodos de caracterização

3.1 Introdução

Para avaliar as propriedades estruturais, composicionais e ópticas, bem como a qualidade das amostras fabricadas as seguintes técnicas de caracterizações foram realizadas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Fotoelétrons X (XPS), Espectroscopia Óptica, e caracterizações elétricas.

A morfologia da superfície dos filmes foi analisada a partir das técnicas de MEV, onde a regularidade e os defeitos macroscópicos puderam ser evidenciados. A cristalinidade dos filmes foi confirmada com o auxílio das análises de difração de raio-X, determinando-se dessa forma os planos cristalinos formados após a deposição e o tratamento térmico. A composição e a estequiometria dos filmes fabricados foram determinadas utilizando-se o EDX e o XPS. A energia de “gap” do material foi determinada a partir das medidas de reflexão e transmissão na região do visível e infravermelho próximo. A função dielétrica foi calculada a partir de espectros XPS de perda de energia da linha 3d do índio. A XPS foi também utilizada para determinar a banda de valência do material. Todos os resultados obtidos por essas técnicas são descritas nas seções a seguir.

3.2 XPS

A técnica de XPS foi utilizada para analisar a estequiometria dos filmes depositados, bem como as ligações químicas formadas no material. As análises foram realizadas em um aparelho ESCALAB VG MKII utilizando a radiação X característica do Mg K_α (1253,6 eV). A raia do C1s a 284,8 eV foi utilizada como referência. O princípio básico de funcionamento do equipamento pode ser acompanhado pelo esquema mostrado na Figura 28.

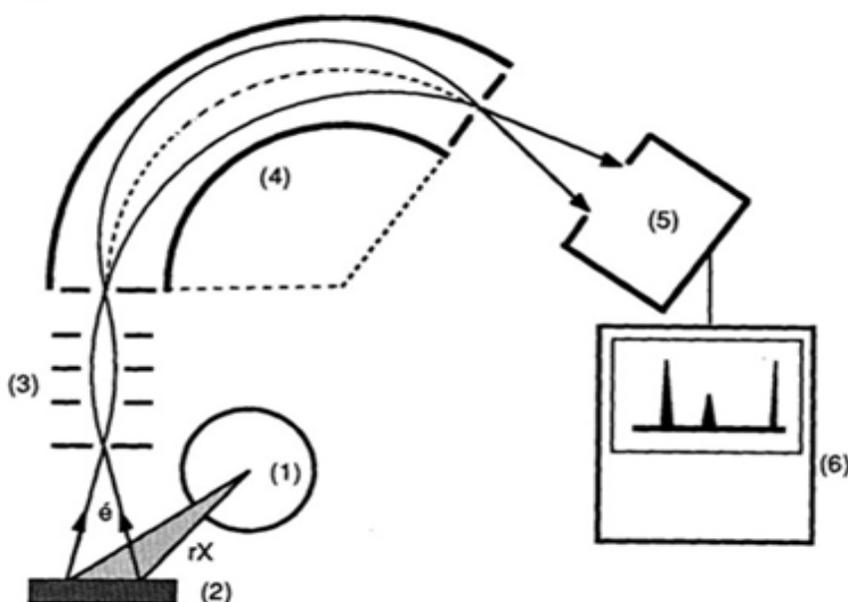


Figura 28 – Esquema básico do princípio de funcionamento do XPS analisando uma amostra sólida de silício (à esquerda). Esquema do filtro de elétrons (à direita).

Em essência esta técnica consiste em bombardear uma amostra (2) com raios X oriundos de uma fonte (1) e coletar os fotoelétrons por ela emitidos em um analisador de elétrons (3, 4). Esse analisador consiste de um conjunto de lentes eletrostáticas e um capacitor esférico dispersivo. Esse capacitor dispersa o feixe de elétrons num dado campo elétrico, determinando as respectivas energias cinéticas, a partir de então contá-los em multiplicador de elétrons (5). Um gráfico de contagem de elétrons (corrente) x energia cinética (velocidade) (6) é estabelecido geralmente através de um mecanismo de coleta de dados automatizado, e um espectro de XPS é obtido (Duc, 2000).

As energias cinéticas dos fotoelétrons recolhidos e analisadas pelo espectrômetro são dadas pela relação:

$$T = h \cdot \nu - E_0 - E_{in} \quad \text{Eq. 54}$$

Em que $h \cdot \nu$ é a energia do fóton X incidente, E_0 é a energia de ligação de um elétron no material e E_{in} é a energia perdida pelo fotoelétron durante sua travessia do material, através de colisões inelásticas. (ver Figura 29)

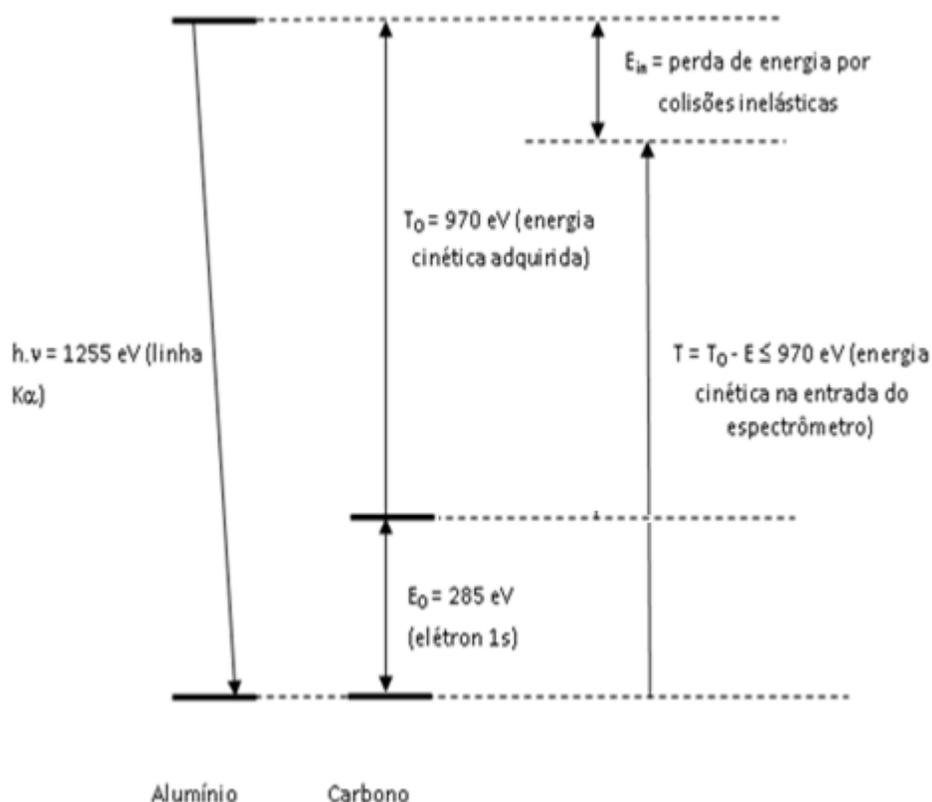


Figura 29 - Diagrama de energia dos fotoelétrons ejetados pela absorção de fótons X.

Um espectro XPS é então composto de linhas finas (fotoelétrons elásticos) e de um contínuo resultando das colisões inelásticas, como pode ser verificado nas Figuras 30 e 31.

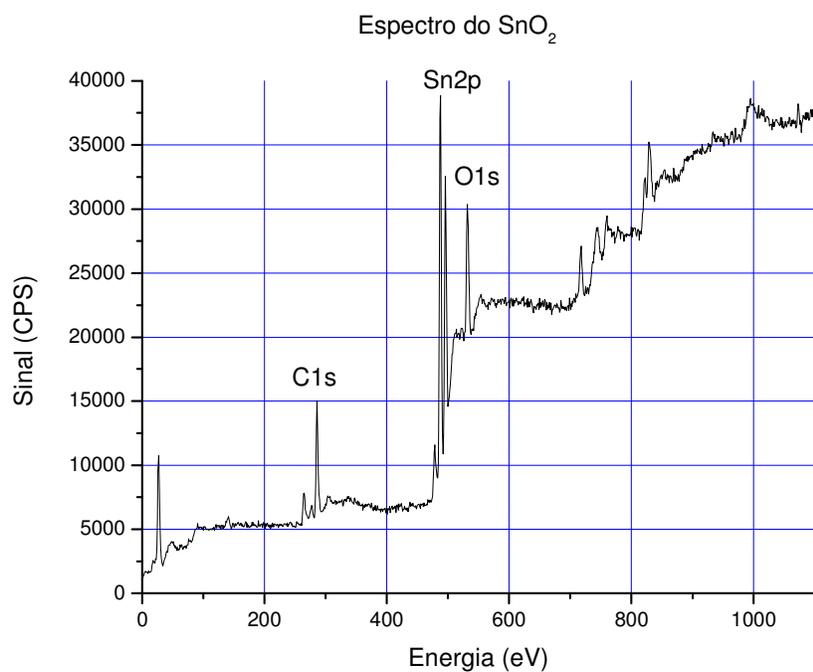


Figura 30 - Espectro geral do substrato de SnO₂

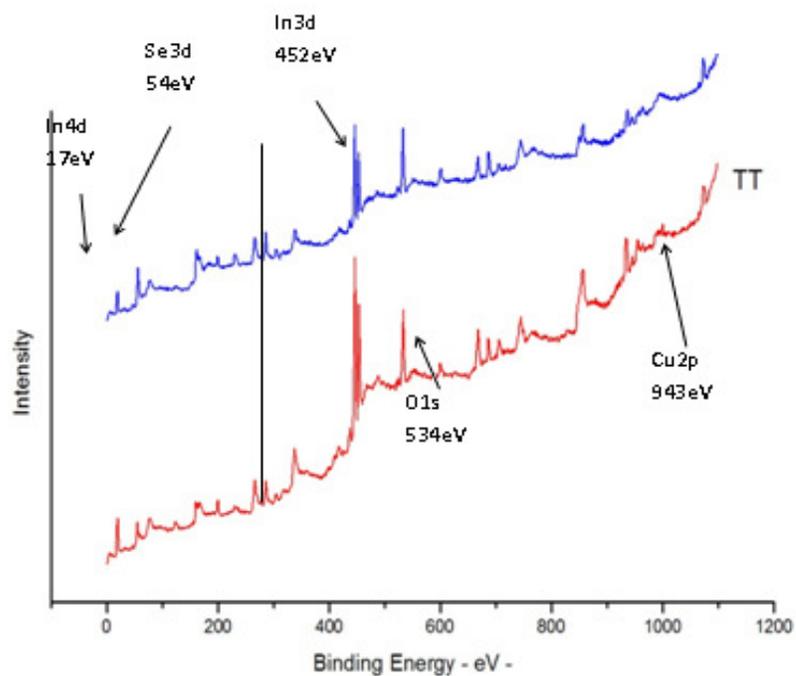


Figura 31 - Espectros gerais da amostra CISC1, sem (espectro superior) e com tratamento térmico (espectro inferior).

3.2.1. Análises da composição

A composição do material pode ser determinada a partir da área de cada linha elástica, característica dos elementos presentes. Essa área é comparada à área da linha C1s do carbono a 285 eV, obtida em amostras de carbono puro nas mesmas condições de operação, e ponderada pela razão das secções eficazes de fotoionização.

Como o livre caminho médio dos fotoelétrons no material é da ordem de 2 a 4 nm, a profundidade sondada pela XPS é desta ordem. A XPS é então muito sensível aos elementos mais abundantes no ambiente, que vêm se depositando na amostra como, por exemplo, o carbono e o oxigênio.

3.2.2. Banda de valência

Os fotoelétrons de maior energia cinética correspondem aos elétrons menos atraídos quimicamente ao material, isto é, os elétrons de valência. Assim, a XPS permite medir a densidade de elétrons na banda de valência por unidade de energia, isto é a DOS do material na banda de valência.

No entanto, algumas dificuldades podem aparecer, particularmente quanto ao posicionamento do zero em energia por causa dos diversos potenciais que aparecem no percurso do fotoelétron. Uma maneira de contornar essa dificuldade é de calibrar o espectrômetro com um filme de prata cuja energia de extração dos seus elétrons de menos atraídos é conhecida (efeito fotoelétrico).

Outra dificuldade seria na resolução do XPS que é da ordem de 1 eV. Para resolver esse problema, o canhão de raios X pode ser substituído por uma lâmpada de hélio cuja emissão culmina em 48 eV, dando uma resolução da ordem de 0,1 eV. Essa montagem está sendo realizada.

3.2.3. Função dielétrica

O método desenvolvido para extrair a função dielétrica de um filme a partir de seu espectro XPS de perda de energia é baseado num algoritmo utilizado na espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS), que é detalhadamente descrito por Egerton (Egerton, 1996).

O espectro de perda de energia é obtido subtraindo o pico elástico do sinal original pelo método do chapéu, que consiste em ponderar o pico elástico entre 1 eV e 8 eV por uma função sigmóide. Em seguida, um método de inversão matricial, baseado na teoria das colisões inelásticas descrita por Werner (Werner & et al, 2001), é utilizado para eliminar o espalhamento múltiplo, e obter assim o plasmon único. Esse método foi preferido ao método de supressão da linha de base de Tougaard (Tougaard, 1997), baseado na secção de choque universal válida para os metais.

O espectro obtido é proporcional à parte imaginária do inverso da função dielétrica do material, $\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(E)}\right)$. Como os próximos passos da análise necessita um sinal tendendo para zero nas altas energias, uma lei em $1/E^4$, se estendendo de 50 eV a 100 eV, é usada para extrapolar o sinal de plasmon. Essa extrapolação é seguida pela análise de Kramers-Kronig, na qual realiza-se a extração da parte real a partir de $\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(E)}\right)$ e calcula $\text{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{4}{1+\varepsilon}\right)$, proporcional a amplitude do sinal do plasmon de superfície.

Um ponto crítico desse método é o fato de ser necessário conhecer o valor da parte real da função dielétrica para $E = 0$ (Robertson, 2002). Geralmente, ele é medido separadamente por um método óptico (elipsometria, por exemplo). Finalmente, o número de elétrons efetivamente envolvidos na função dielétrica é determinado aplicando as regras de soma de Bethe:

$$N_e = \frac{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot m_e}{\pi \cdot \hbar \cdot N_a} \int_0^\infty \text{Re}(\varepsilon(E)) \cdot E \cdot dE \quad \text{Eq. 55}$$

e

$$N_e = \frac{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot m_e}{\pi \cdot \hbar \cdot N_a} \int_0^\infty \text{Re}\left(-\frac{1}{\varepsilon(E)}\right) \cdot E \cdot dE \quad \text{Eq. 56}$$

Uma atenção especial foi dada ao cálculo da dependência angular do sinal no método de Kramers-Kronig, observando que certas fórmulas dadas por Egerton (Egerton, 1996) se aplicam à EELS, mas não à XPS (David, Godet, Girard, & Solal, 2010). Uma sequência do método é mostrada nas figuras 32, 33, 34 e 35.

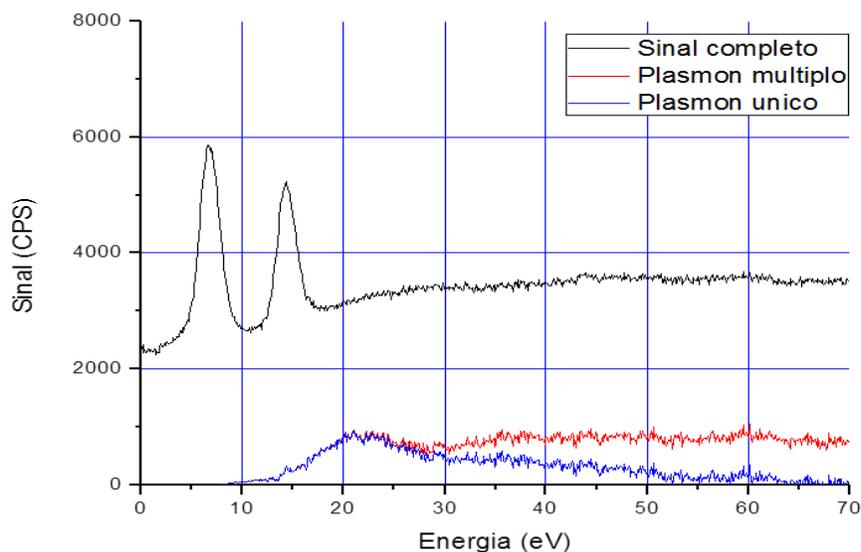


Figura 32 – Espectro origina em preto, plasmon único em azul e plasmon múltiplo em vermelho.

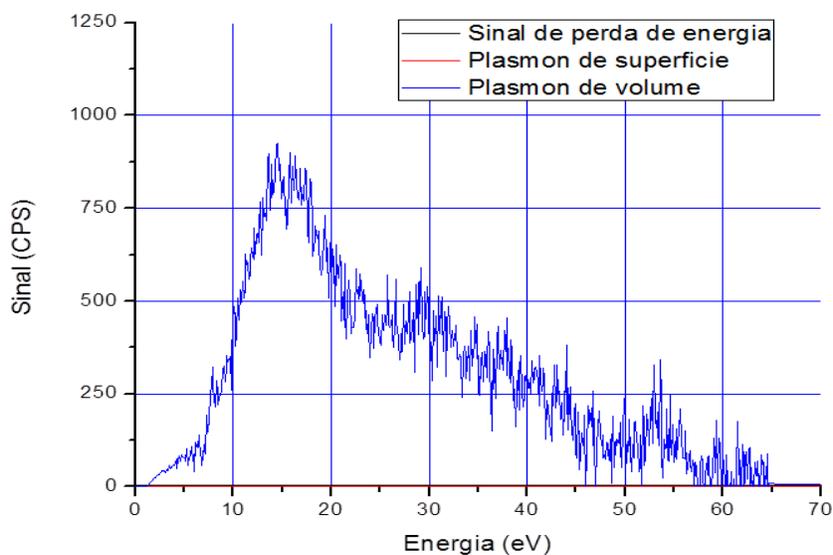


Figura 33 – Espectro de plasmon de volume em azul, plasmon de superfície em vermelho e sinal de perda de energia em preto.

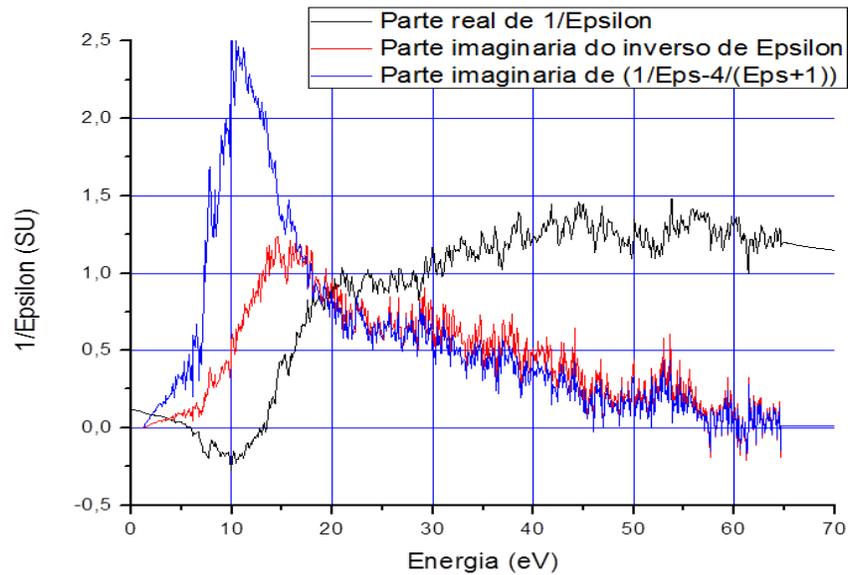


Figura 34 – Espectros determinados a partir dos espectros de plasmon.

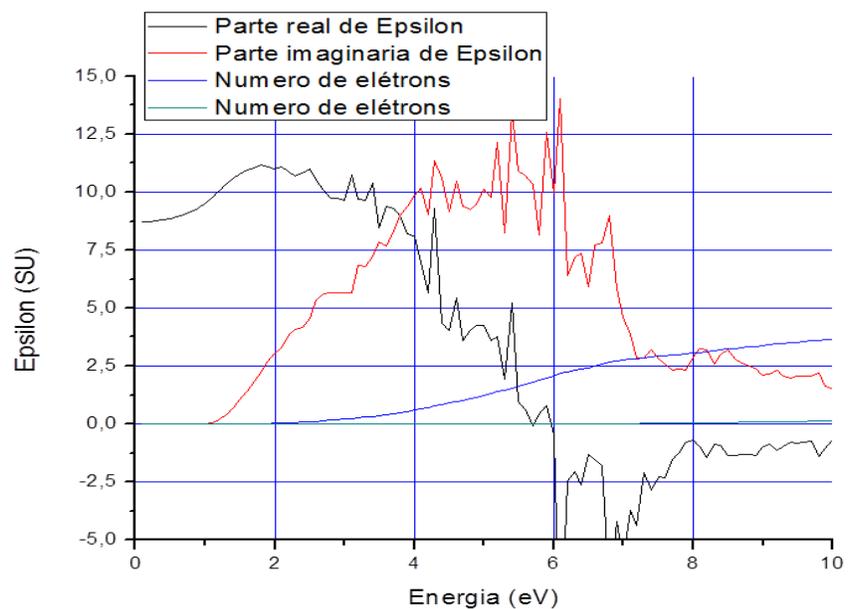


Figura 35—Espectros da parte real e imaginária da função dielétrica, além de espectro do número de elétrons participantes das colisões.

3.3 Difração de raios X

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento. Com o auxílio desta técnica é possível determinar informações de fase de composição, dimensão dos grãos, orientação preferencial, etc.

Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, sua fase e sua energia. Sob o ponto de vista da ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida e reemitida pelo elétron, cada elétron atuando, portanto, como centro de emissão de raios X. Em função dos átomos estarem arranjados em uma estrutura cristalina, no caso de materiais cristalinos, e as distâncias entre eles serem da ordem do comprimento de onda, as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e os efeitos de difração podem ser observados em vários ângulos.

A difração de raios X ocorre quando uma onda incide sobre os átomos que constitui a rede cristalina periódica de uma amostra é espalhada coerentemente por esses átomos (ver Figura 36). Essa onda espalhada interferirá construtiva ou destrutivamente umas com as outras devido à diferença de caminho óptico. A diferença entre os caminhos ópticos é dada pela Lei de Bragg:

$$n \lambda = 2d \sin(\Theta) \quad \text{Eq. 57}$$

(Em que n é um inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios X e d é o espaçamento entre dois planos consecutivos).

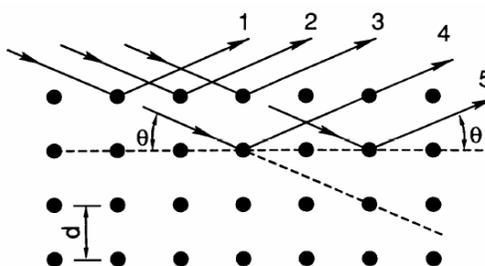


Figura 36 – Esquema de difração de raios X por átomos de uma rede periódica.

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo. De igual forma, como os átomos podem estar distribuídos de forma diferente em cada plano, as intensidades serão distintas para cada plano cristalino.

A medida da difração de raios X por uma dada amostra é feita em difratômetros, cuja geometria dominante é a Bragg-Bretano (ver Figura 37), onde durante a medida, um feixe de raios X incide sobre a superfície da amostra enquanto esta e o detector giram na mesma direção, com diferentes velocidades angulares. A velocidade do detector é o dobro da amostra de modo que o ângulo entre o feixe incidente e a amostra (Θ) é sempre igual à metade do ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado⁵.

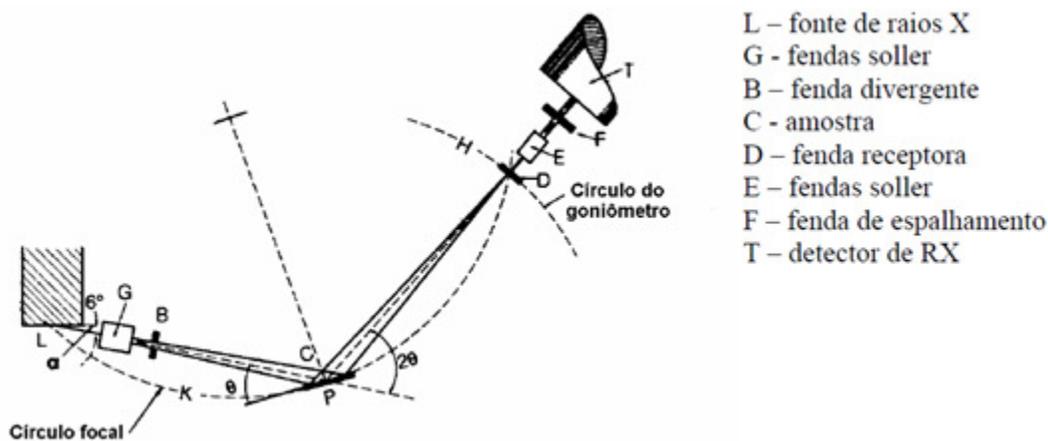


Figura 37 – Diagrama da geometria do difratômetro Bragg-Bretano Θ - 2Θ e as diferentes fendas utilizadas.

A principal aplicação da difração de raios X refere-se à identificação da composição de cristais. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades eletrônicas ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado.

Um banco de dados contendo informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos são mantidas e continuamente atualizadas pelo ICDD, International Center for Diffraction Data, com sede nos EUA. Desses dados, os mais importantes para fins de identificação de um composto

⁵ Existe a configuração Θ - Θ , não só a Θ - 2Θ .

crystalino, são as distâncias interplanares e as intensidades relativas para os vários planos (hkl) que difratam construtivamente os raios X.

Um modelo de uma carta cristalográfica do CuInSe_2 é mostrado na Figura 38. Além dos ângulos (2θ), essas cartas fornecem alternativamente as distâncias interplanares d (não mostrada aqui).

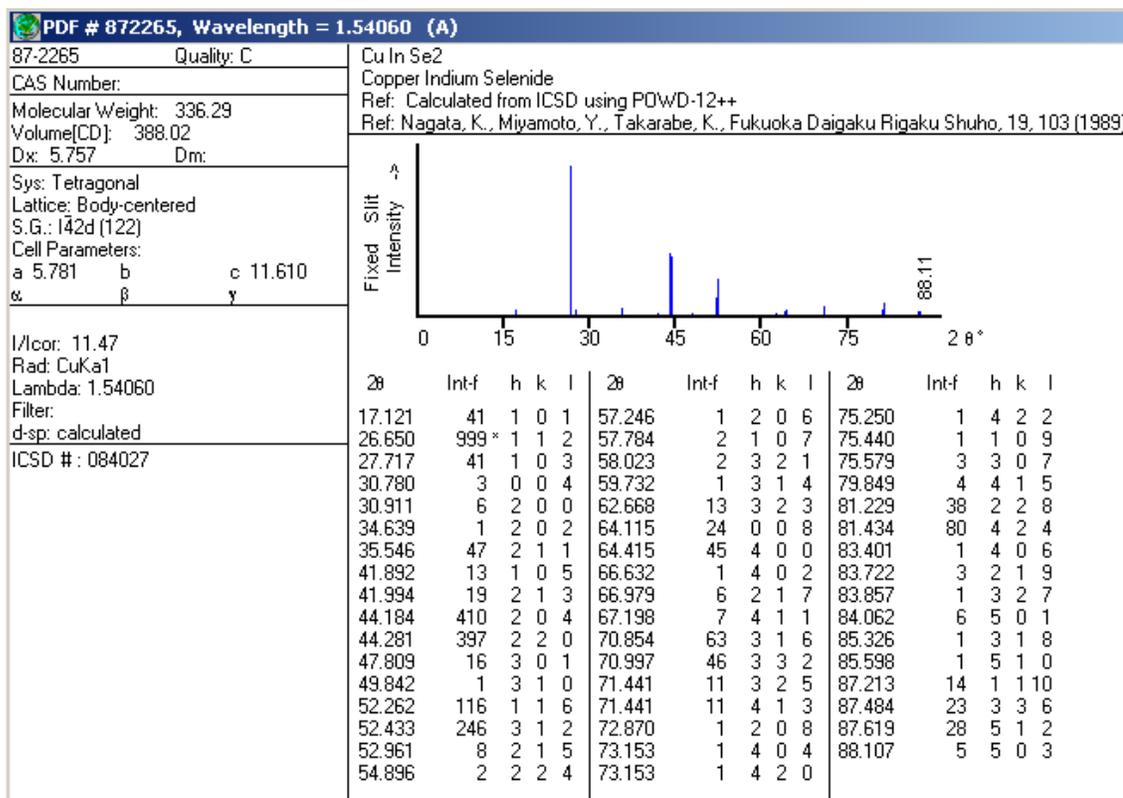


Figura 38 – Ficha de dados de estrutura cristalina e picos difratados para o CuInSe_2 do banco de dados do ICDD, carta cristalográfica JPDS N^o 40-1487.

Além das distâncias interplanares e das intensidades dos picos de difração, outras informações acompanham essas cartas cristalográficas: sistema cristalino, parâmetros de rede, volume e massa molecular. Além das condições de medidas dos picos.

Materiais fora da estequiometria também podem ser comparados através dessas cartas cristalográficas, como se vê na carta para o CuInSe_2 não estequiométrico (ver Figura 39). Essas cartas tornam-se uma grande ferramenta não só na identificação das fases cristalinas, mas também da composição do material.

Como pode ser verificado, pequenas diferenças nas proporções dos elementos constituintes das amostras causam variações consideráveis nas distribuições atômicas nos planos cristalinos do material, refletindo no deslocamento desses planos, bem como no surgimento de outros (ver Figura 39).

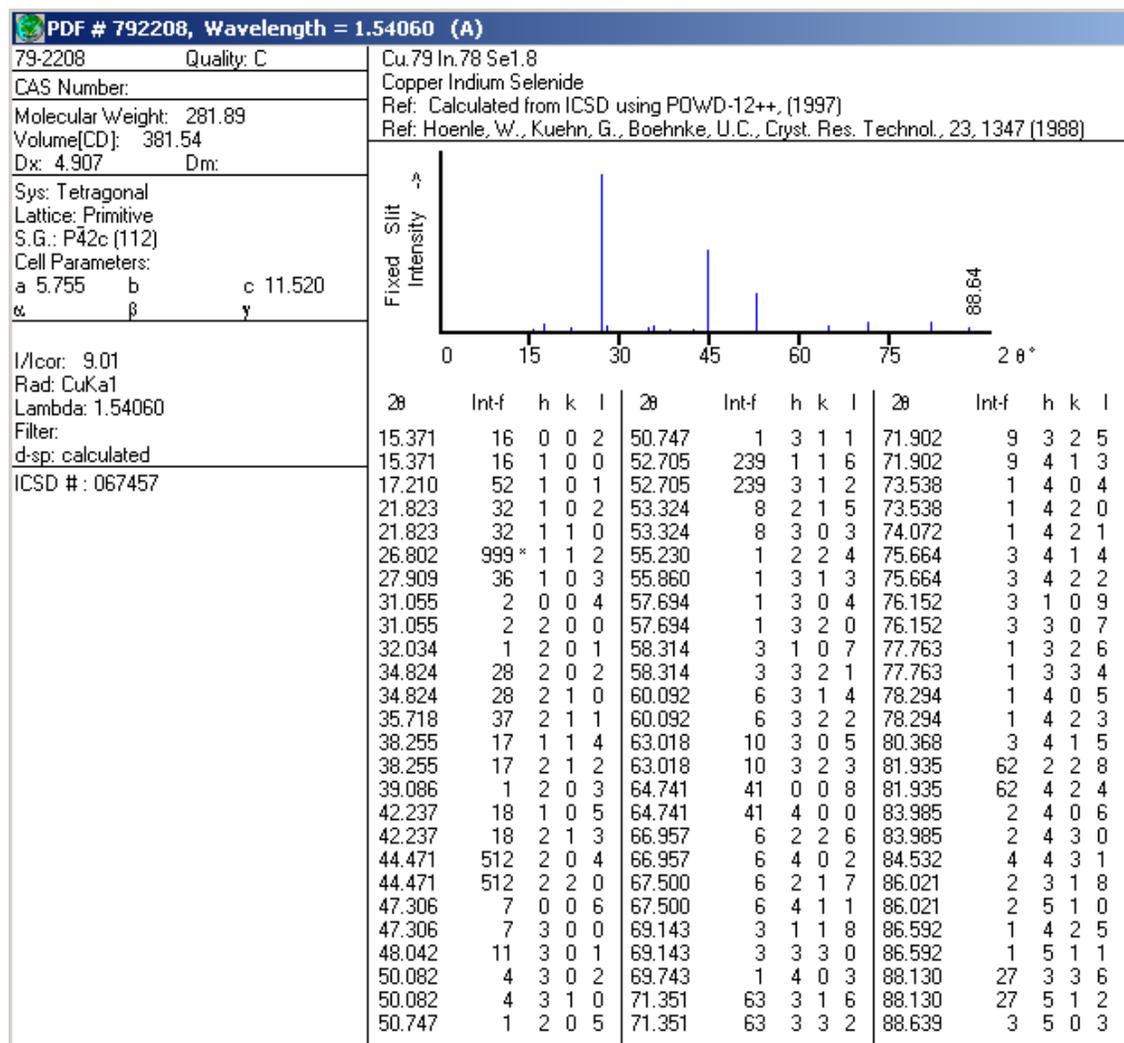


Figura 39 – Carta cristalográfica de Cu_{0.79}In_{0.78}Se_{1.8}. Fase fraca do CuInSe₂.

Além das cartas cristalográficas do CIS, foram utilizadas também cartas para SnO₂, utilizado como substrato sobre o vidro (ver Figura 40). Assim como o CIS, o pico principal do SnO₂ é localizado em torno de 26,6°, diferindo entre si de alguns décimos de graus. Esse pico refere-se ao plano (110), enquanto que no caso do CIS ao plano (112). Suas exatas localizações podem ser verificadas nas respectivas cartas.

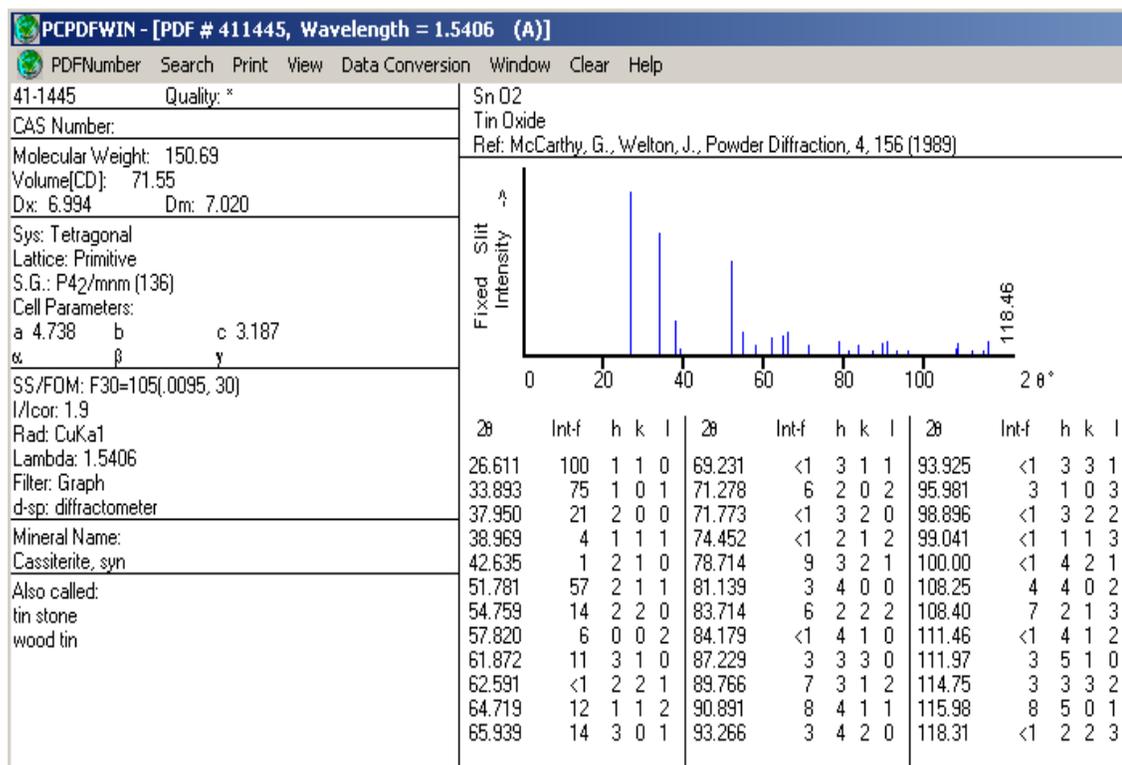


Figura 40 – Carta cristalográfica do dióxido de estanho, SnO₂.

As medidas de difração nas amostras de CIS foram realizadas em um difratômetro Shimadzu modelo D6000 com voltagem e corrente de alvo de 40 KV e 30 mA, respectivamente. A linha Cu Kα de comprimento de onda médio de 1.5406 Å foi utilizada para a caracterização das amostras.

3.4 Microscopia eletrônica de varredura

Uma das técnicas mais utilizadas e versáteis para a análise microestrutural de um material é a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que permite alcançar ampliações muito grandes que, dependendo do material, pode atingir até 1.000 000 vezes, além de fornecer informações da composição do material.

A área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da luz como no caso dos microscópios ópticos. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retro-espalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando detectadas e analisadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.).

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retro-espalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retro-espalhados fornecem imagem característica de variação de composição química da amostra.

O MEV, conforme pode ser visto na Figura 41, consiste basicamente da coluna óptico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação⁶), câmara com porta-amostra aterrado, sistema de detectores (detectores de elétrons secundários (ES) e retro-espalhados (ERE) e de raios-X) e do sistema de vácuo.

⁶A palavra *demagnificação* está sendo usada neste texto como sinônimo de redução do diâmetro do feixe eletrônico

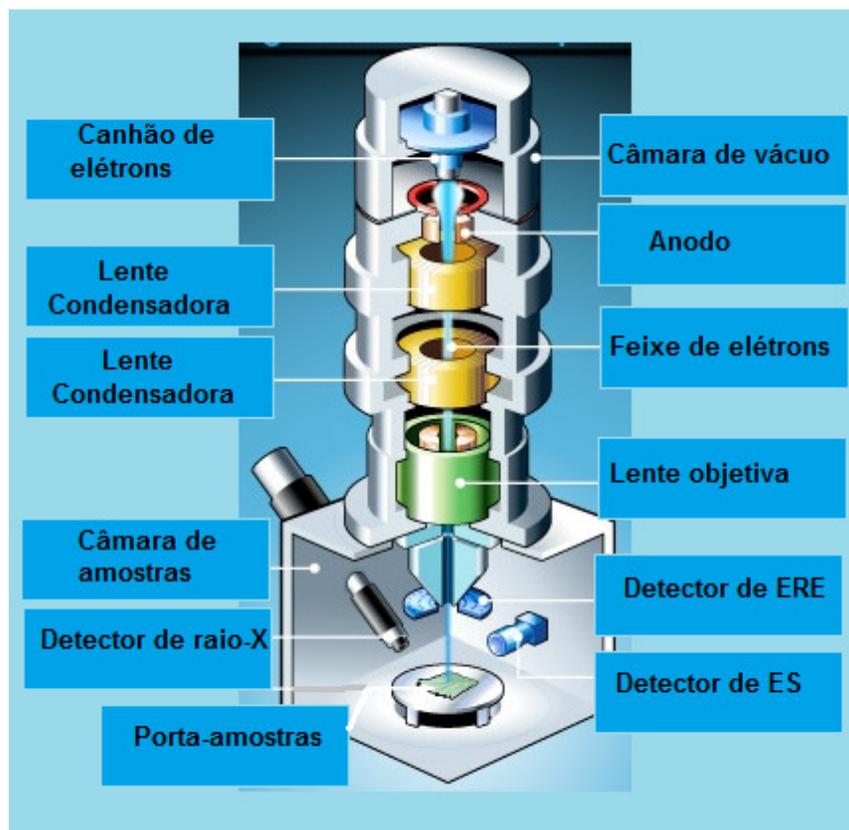


Figura 41 – Representação esquemática dos componentes do MEV

O canhão de elétrons é utilizado para a produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. O sistema de demagnificação juntamente com a unidade de varredura tem a finalidade de varrer uma determinada região da amostra com um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro (10 nm). Essa colimação e focalização são feitas por um conjunto de lentes eletromagnéticas (lentes condensadoras, lente objetiva e de varredura) dentro da coluna sob um vácuo inferior a 10^{-4} torr. Para atingir o vácuo apropriado para as análises na câmara do MEV, geralmente é utilizado um conjunto de bombas operando com uma bomba mecânica para o vácuo primário (em torno de 10^{-3} torr) e outra para o vácuo secundário (em torno de 10^{-6} torr). Dependendo do modelo do microscópio eletrônico, podem ser usadas uma bomba mecânica seguida de uma bomba turbomolecular ou difusora para a câmara e uma ou duas bombas iônicas para a coluna do MEV.

Quando o feixe de elétrons primários interage com a amostra, os elétrons perdem energia por repetidas colisões aleatórias e absorção dentro de um dado volume, chamado de volume de interação (ver Figura 42), que se estende de menos de 100 nm a cerca de 5 μ m da superfície da amostra. O tamanho do volume de interação depende da energia dos elétrons incidentes, do número atômico e da densidade da amostra. A troca de energia entre o feixe de elétrons e a amostra resulta na reflexão de elétrons de alta energia por espalhamento elástico, emissão de elétrons secundários por espalhamento inelástico e da emissão de radiação eletromagnética, cada qual podendo ser detectada por detectores específicos. A corrente de feixe absorvida pela amostra também pode ser detectada e usada para criar imagens da morfologia real da amostra.

O diagrama do volume de interação mostra o perfil de penetração do feixe de elétrons na amostra e as regiões onde ocorrem as principais emissões detectadas: elétrons secundários, retro-espalhados e Auger, e os raios-X contínuos e característicos. Como o próprio diagrama indica cada tipo de emissão possui uma região específica, de acordo com a profundidade de penetração dos elétrons na amostra.

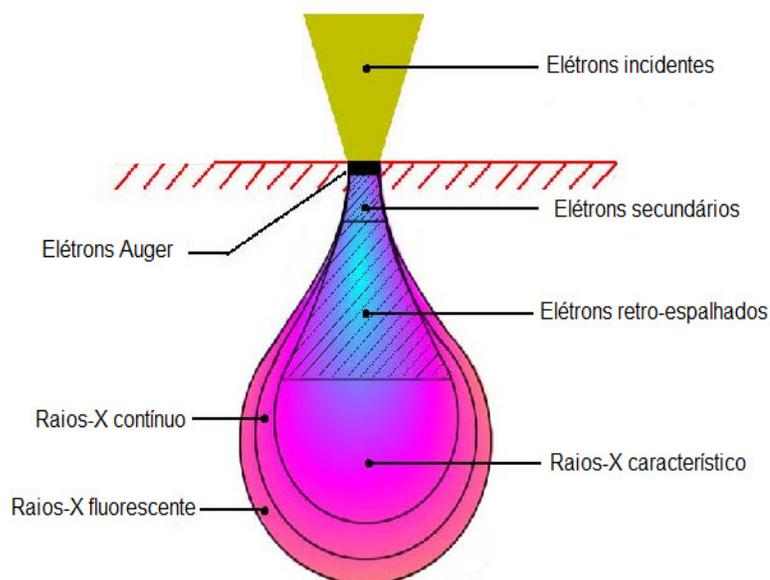


Figura 42 – Diagrama do volume de interação do feixe de elétrons

Por definição os elétrons que são emitidos da amostra com energia inferior a 50 eV são chamados de elétrons secundários (ver Figura 43). Elétrons secundários (ES) são elétrons que são ejetados de átomos da amostra devido a interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos da banda de condução nos metais ou de valência nos semicondutores e isolantes. Podem ser gerados também pelos elétrons retro-espalhados que escapam da amostra. De todos os sinais que podem ser usados para análise de amostras no MEV, o sinal de elétrons secundários é o mais usado.

O sinal de elétrons retro-espalhados (ERE) resulta de uma seqüência de colisões elásticas e inelásticas, no qual a mudança de direção é suficiente para ejetá-lo da amostra. Esses elétrons produzem um sinal muito importante para a obtenção de imagens no MEV. Por definição, possuem energia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário (ver Figura 43). Os que possuem energia próxima a dos elétrons primários são aqueles que sofreram espalhamento elástico e são estes que formam a maior parte do sinal de ERE.

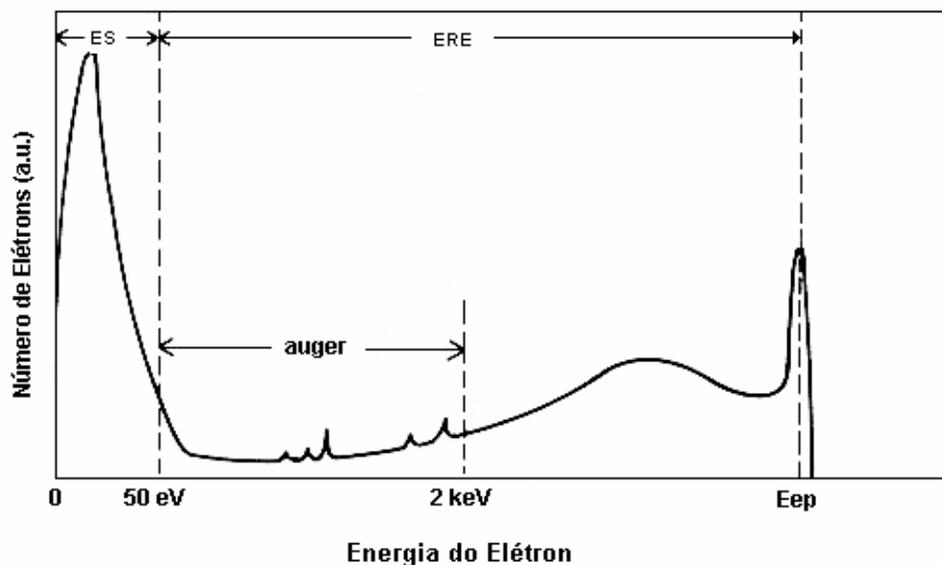


Figura 43 – Espectro dos elétrons que deixam a amostra devido a espalhamentos elásticos e inelásticos.

O detector mais usado na microscopia eletrônica de varredura para os ES é o detector do tipo Everhart-Thornley (ET) (ver Figura 44). Este detector é formado por um cintilador, um guia de ondas e uma fotomultiplicadora. O detector é isolado eletricamente do resto do microscópio e possui na sua frente uma grade com

potencial de +300 V. Os elétrons secundários, que possuem energia inferior a 50 eV, são atraídos por esta grade carregada positivamente. Este sistema permite coletar com muita eficiência os elétrons secundários provenientes da amostra, defletindo a trajetória dos ES's de forma a aumentar a probabilidade de detecção destes elétrons.. Dentro do detector os elétrons são acelerados até 10 kV para um guia de ondas de quartzo coberto com material cintilador. Esta aceleração resulta na emissão de fótons que são guiados até a fotomultiplicadora que produz uma corrente elétrica proporcional ao fluxo destes fótons.

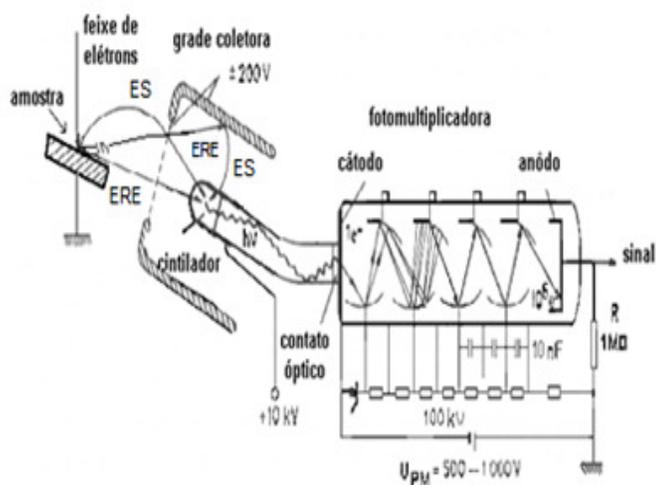


Figura 44 – Diagrama do detector de elétrons secundários Everhart-Thornley.

No caso dos detectores de ERE, existem dois tipos: os de estado sólido e os à base de cintilador. O detector de cintilador tem um princípio de funcionamento semelhante aos detectores Evehart-Thornley (ver Figura 44), isto é, consistem de uma tela fluorescente, um guia de ondas e uma fotomultiplicadora.

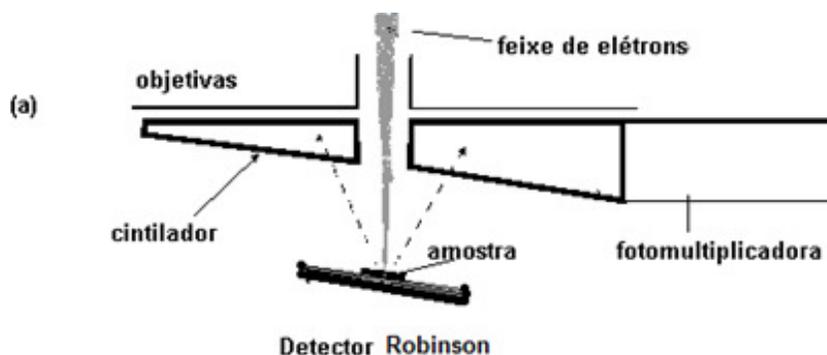


Figura 45 – Esquema do funcionamento de detector de elétrons retro-espalhados do tipo Robinson

Para o detector de estado sólido (ver Figura 46) não é necessário o uso da grade coletora, pois estes elétrons retro-espalhados são elétrons de elevada energia. Os detectores de estado sólido consistem de uma junção P-N que fica entre a lente final e a amostra, portanto na posição da trajetória dos ERE para aumentar a eficiência da coleta. Esses elétrons ao penetrarem no detector, geram pares elétrons-buracos e, portanto, um sinal de corrente, que é amplificado e tratado numericamente de forma adequada para produzir a imagem de microscopia eletrônica.

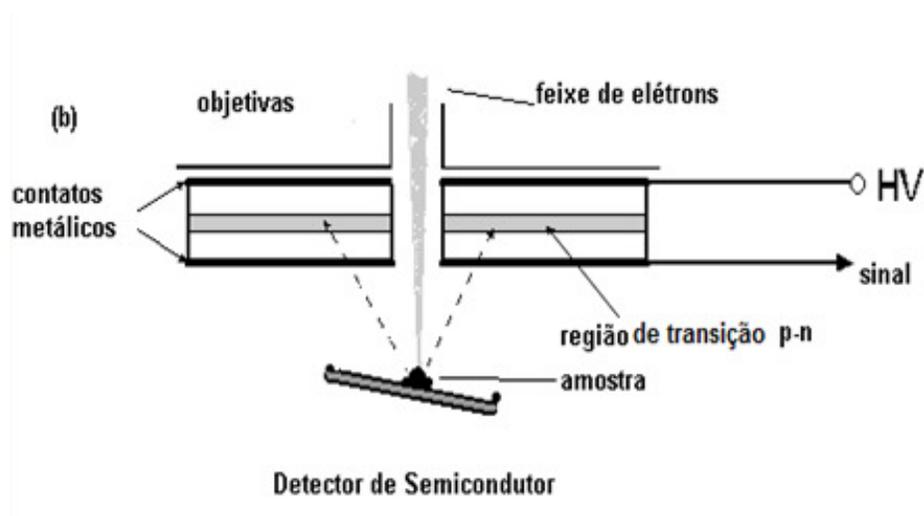


Figura 46 – Esquema de funcionamento de detector de elétrons retro-espalhados de Estado sólido.

3.5 Espectroscopia de energia Dispersiva de raios-x

O MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região sub-micrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação a de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão do material depositado. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios X, em sua maioria, nesses equipamentos são utilizados detectores de energia dispersiva (EDX).

A técnica de EDX (ou EDS) é essencial na caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um material, raios X podem ser gerados de duas maneiras: por frenagem de elétrons, originando a radiação de Bremsstrahlung (ou raios X contínuo), ou ionização de camadas internas dando origem a raios X característicos.

A Figura 47 apresenta a forma geral do background contínuo para diferentes intensidades. O espectro contínuo se estende desde os raios X de baixa energia, até energia igual à energia máxima do feixe incidente. Esta energia corresponde a um elétron do feixe que perdeu toda a sua energia num único evento.

A intensidade do background é função do número atômico (Z) e da corrente (i) do feixe.

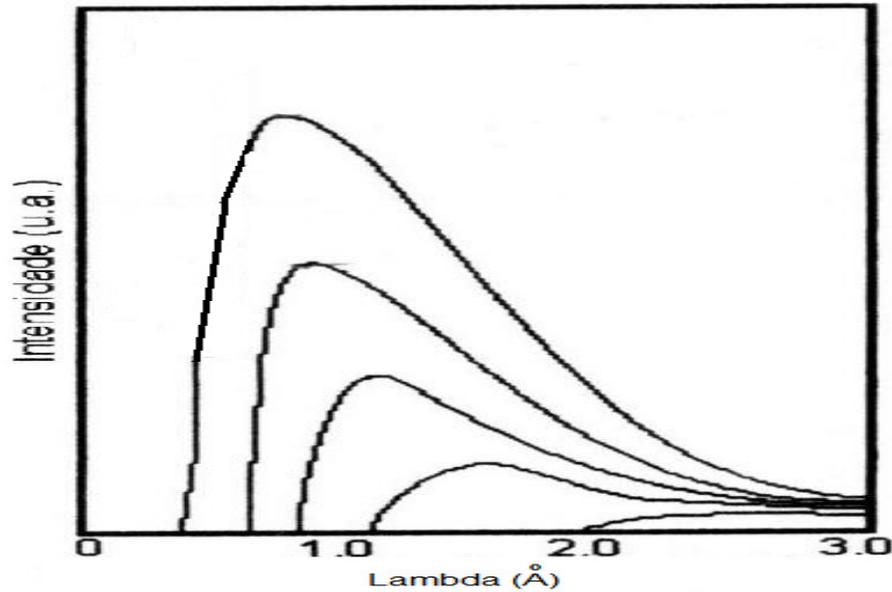


Figura 47 – Espectros contínuos de raios-X para diferentes intensidades, em unidades arbitrárias, em função do comprimento de onda lambda, em angstroms.

Em se tratando dos raios-X característicos, os elétrons do feixe incidente podem interagir com os elétrons de camadas mais interna do átomo do material causando ejeções desses elétrons e deixando vacâncias nestas camadas. O átomo fica então num estado excitado (estado energético) e cuja tendência é voltar ao estado original, através de uma série de transições permitidas dos elétrons de camadas externas para preencher o vazio das camadas internas.

A energia dos elétrons nas camadas internas é altamente definida com valores característicos para cada átomo. A diferença de energia na transição de camadas mais externas para camadas mais internas é também característica de cada átomo e pode ser liberada de duas maneiras:

(1) Processo Auger – A energia liberada por um elétron numa transição para uma camada mais interna é transferida para outro elétron da camada mais externa, ao invés de emitir um fóton (ver Figura 48), causando com isso a emissão do elétron (elétron Auger) com energia cinética específica.

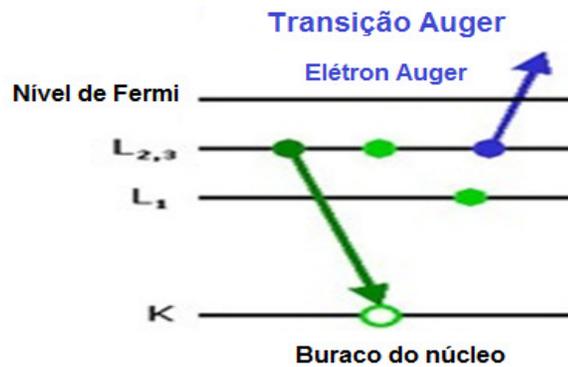


Figura 48 – Esquema do processo de transição Auger entre camadas atômicas de um átomo

(2) Processo de emissão de raios-X característico - Um elétron emite um fóton quando passa de um estado excitado para o estado fundamental ou de menor energia (ver Figura 49).



Figura 49 – Esquema do processo de emissão de raios-X característico em um átomo.

A energia do fóton X emitido é uma função dos níveis de energia do átomo. Como o nível de energia dos átomos são bem definidos e característicos de cada tipo de átomo, a energia do fóton X é específica de cada elemento e contém as informações sobre a composição química de cada espécie. Um espectro de raios X de uma amostra de CuInSe_2 é mostrado na Figura 50 determinada pelo método de EDS. No espectro, picos característicos de elementos constituintes do material são determinados a partir de tabelas de linhas de emissão conforme a mostrada (ver Tabela 6).

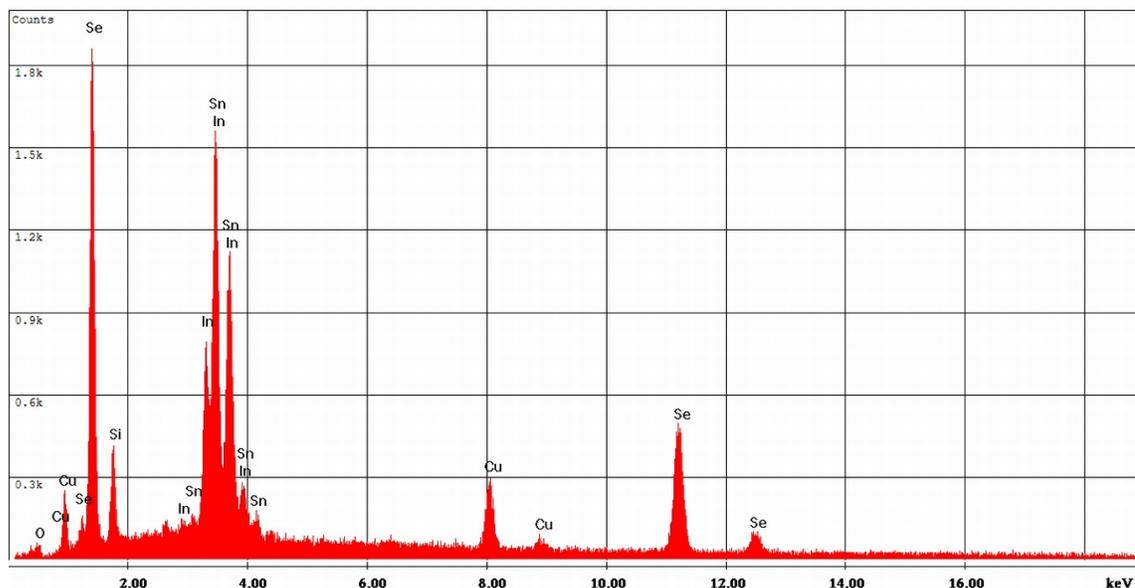


Figura 50 – Espectros de raios-X característicos de amostra de CuInSe₂.

Tabela 6 – Linhas de emissão observáveis de alguns elementos no EDS

Elemento	K α	K β	K α β	L α 1	L β 1	L β 2	L γ 1	Llab	LIIlab	LIIIlab
Boro	183	X	192	X	X	X	X	X	X	X
Carbono	277	X	284	X	X	X	X	X	X	X
Nitrogênio	392	X	400	X	X	X	X	X	X	X
Oxigênio	525	X	532	X	X	X	X	X	X	X
Flúor	677	X	687	X	X	X	X	X	X	X
Sódio	1041	1067	1072	X	X	X	X	X	X	X
Silício	1740	1829	1840	X	X	X	X	X	X	X
Cloro	2622	2816	2820	X	X	X	X	X	X	X
Potássio	3313	3590	3608	X	X	X	X	X	X	X
Cobre	8042	8906	8981	930	950	X	X	X	953	933
Selênio	11209	12496	12655	1379	1419	X	X	1553	1475	1434
Índio	24140	27279	27943	3287	3487	3714	3921	4237	3939	3730
Estanho	25195	28489	29194	3444	3663	3905	4131	4485	4157	3929

Além das linhas constantes da tabela acima, existem outras linhas produzidas pelos elementos mais pesados podem ser acrescentadas ($n = 3$ e $n = 4$ para o selênio, índio e estanho), e ($n = 2$ para o potássio, Cloro e Enxofre), que são de interesse nesse trabalho:

Selênio: Se3s a 229,1 eV.

Índio: In3d a 444 eV, 3p3/2 a 667 eV.

Estanho: Sn3d3/2 a 493,5 eV, Sn3d5/2 a 486,5 eV, Sn3p3/2 a 215 eV e Sn 4s a 136 eV.

Potássio: K2p3/2 a 292 eV e K2s a 377/384 eV (vidros)

Cloro: Cl2p a 200 eV.

Enxofre: S2s a 232 eV.

O detector de energia dispersiva é um dispositivo de estado sólido usado para detectar os raios X e converter sua energia em cargas elétricas. Essas cargas serão dão origem ao sinal elétrico proporcional a energia dos fótons X. A Figura 51 mostra este processo de detecção.

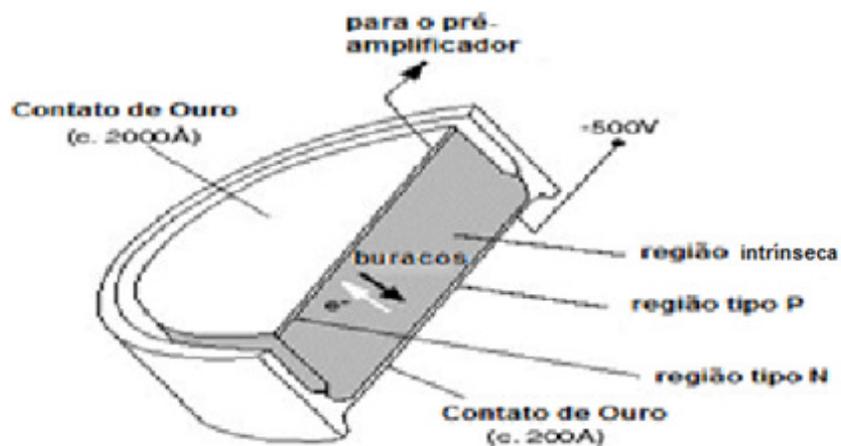


Figura 51 – Esquema de um detector de estado sólido utilizado para detecção de raios X.

3.6 Espectroscopia óptica de transmissão

As medidas de transmissão da radiação através de uma amostra é uma poderosa ferramenta na análise tanto das propriedades ópticas quanto eletrônicas, pois está diretamente ligada a função dielétrica e ao coeficiente de absorção do material. Essa técnica consiste em incidir radiação eletromagnética em diferentes comprimentos de ondas sobre uma amostra e medir o quanto essa amostra permite a passagem dessa radiação. A cada comprimento de onda (ou energia) um valor de intensidade é associado gerando dessa forma um espectro de transmissão amostra investigada.

A determinação dos espectros de transmissão e reflexão de uma dada amostra se dá através da razão entre os espectros de transmissão ou reflexão brutos para aquela amostra (ver Figura 52) pelos respectivos espectros de referência para cada modo utilizado (transmissão ou reflexão).

No caso das medidas de transmissão, o sinal de referência é a medida do espectro da fonte transmitida através de um substrato idêntico àquele em que a amostra está depositada ($I_{f_S}(\lambda)$). Nas medidas de reflexão, a referência é o espectro refletido por um espelho (considerado-se 100% de reflexão para qualquer comprimento de onda), ($I_{f_E}(\lambda)$), colocado na saída do monocromador (ver Figura 52).

Considerando que o sinal medido pelo detector é um produto de todas as contribuições do espectrômetro (fonte, monocromador, detector, etc.) pelo sinal da amostra, tem-se que a transmissão, $T_{Amostra}$, e a reflexão, $R_{Amostra}$, da amostra são dados por:

$$T_{Amostra}(\lambda) = \frac{I_{f_S}(\lambda) \cdot \tau_{Amostra}(\lambda) \cdot \tau_{Sist,Opt}(\lambda)}{I_{f_S}(\lambda) \cdot \tau_{Sist,Opt}(\lambda)} \quad \text{Eq. 58}$$

$$R_{Amostra}(\lambda) = \frac{I_{f_E}(\lambda) \cdot \rho_{Amostra}(\lambda) \cdot \rho_{Sist,Opt}(\lambda)}{I_{f_E}(\lambda) \cdot \rho_{Sist,Opt}(\lambda)} \quad \text{Eq. 59}$$

Em que $\tau_{Amostra}$ é a contribuição transmitida pela amostra e $\rho_{Amostra}$ é a contribuição refletida pela amostra.

Tendo-se os espectros de transmissão e reflexão é possível determinar o coeficiente de absorção do material utilizando-se a seguinte expressão:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{e} \cdot \ln \left(\frac{1 - R_{Amostra}(\lambda)}{T_{f_s}(\lambda)} \right)$$

Eq. 60

Em que e é a espessura da amostra e considera-se a aproximação de que $T_{amostra}(\lambda) \approx T_{f_s}(\lambda) \cdot e^{-\alpha \cdot e}$.

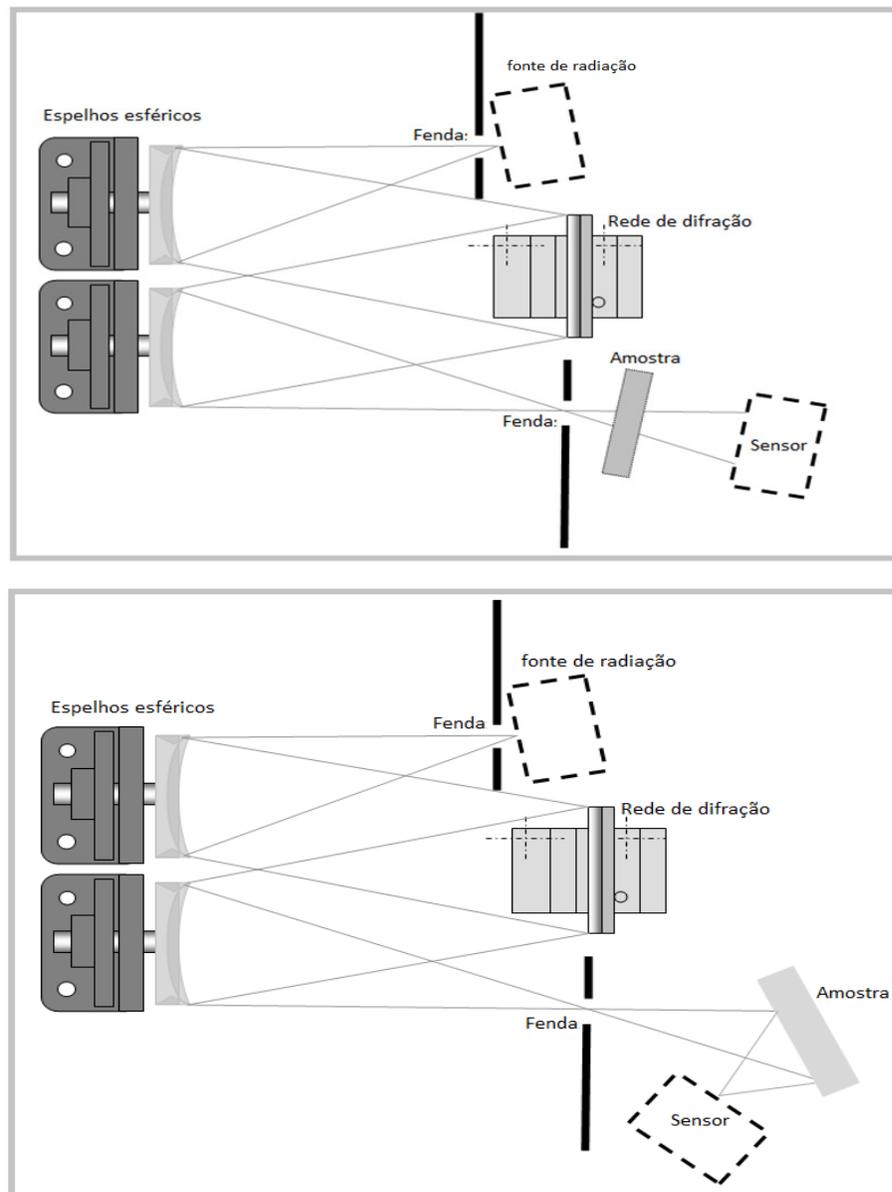


Figura 52 – Esquema dos modos de medidas no espectrômetro Czerny-Turner. Modo de transmissão à esquerda e modo de reflexão à direita.

O sistema utilizado para a realização das medidas de transmissão é um espectrômetro composto de uma fonte de luz halógena H3 de 60 W, um monocromador tipo Czerny-Turner e fotodetectores de PbS, PbSe e Ge. O esquema do monocromador é indicado na Figura 53⁷. A radiação que chega da fonte é colimada em direção a uma rede de difração por uma fenda e um espelho esférico. Essa radiação é então dispersada pela rede de difração por interferência e redirecionada por outro espelho esférico em direção a amostra através de uma fenda de seleção de comprimento de ondas. Após incidir na amostra essa radiação é detectada por um sensor conforme o modo selecionado: transmissão ou reflexão (ver modos na Figura 52).

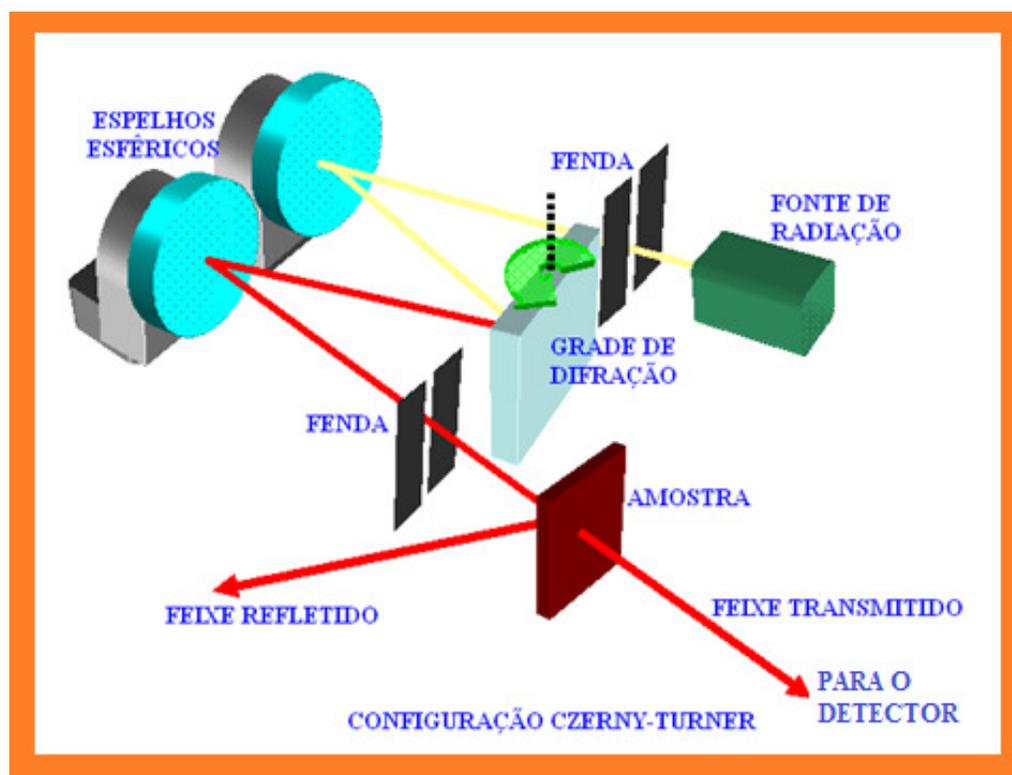


Figura 53 – Esquema do espectrômetro utilizado para caracterização óptica de transmissão.

⁷ Esse sistema é melhor descrito em (Da Silva M. V., 2007).

3.7 Propriedades elétricas

Dentre as muitas propriedades físicas da matéria, as propriedades elétricas são extremamente importantes para o entendimento do comportamento fundamental da mesma e para o desenvolvimento de novos materiais destinados à fabricação de dispositivos como sensores, células fotovoltaicas, ou ainda, emissores de luz.

Particularmente, dentre os muitos parâmetros físicos de grande importância, utilizado na caracterização elétrica de materiais estão a resistividade elétrica dc, que é uma característica física de cada material, o tipo de portadores, bem como sua concentração e sua mobilidade.

Nesta seção são tratados os métodos utilizados para caracterização elétricas dos filmes finos de CIS depositados sobre SnO₂/vidro.

3.7.1. Medidas de resistividades

A técnica utilizada para medir a condutividade elétrica em filmes finos é baseada no fenômeno de transporte de cargas. O transporte é dado pelo movimento dos portadores de carga sob ação de campos externos. Na ausência de um campo elétrico externo, o gás de elétrons em um semiconductor está em estado de equilíbrio, o qual é estabelecido pelo resultado das ocupações mais prováveis dos estados eletrônicos possíveis dentro do material pelos elétrons.

Considere um campo elétrico aplicado a um material. Uma corrente elétrica aparece com uma densidade dada por:

$$\vec{J} = \sigma \cdot \vec{E} \quad \text{Eq.61}$$

Em que σ é a condutividade do material. O inverso da condutividade é a resistividade elétrica do material ρ . Essa resistividade é o resultado da interação entre os elétrons de condução, a rede e os defeitos da rede cristalina. No caso de uma amostra retangular (ver figura 54) a resistência elétrica é dada por:

$$R = \frac{l}{b \cdot d} \rho \quad \text{Eq.62}$$

Em que l é o comprimento, b é a largura e d é a espessura do material.

Considerando então uma amostra de largura $b=l$, a resistência pode ser escrita como:

$$R = \frac{\rho}{d} = R_s \quad \text{Eq.63}$$

Sendo R_s é a resistência de folha do material de uma área quadrada, dada em Ω/\square (ohms por quadrado) e sendo independente da dimensão do material.

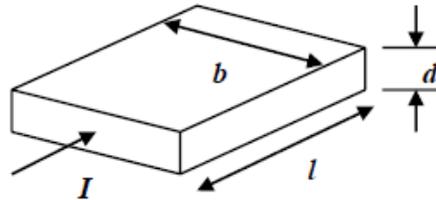


Figura 54 - Amostra retangular esquemática com comprimento l , largura b e espessura d . I é a corrente elétrica que flui através da área $b \cdot d$ quando um campo elétrico E é aplicado na amostra

A técnica de medida de quatro pontas é largamente usada para a medida de resistividades e resistências de folha. Trata-se, em princípio, de um método não destrutivo, de grande simplicidade na medida, além de tolerar as imperfeições nos contatos ôhmicos entre o eletrodo e a amostra.

A medida consiste em posicionar quatro contatos metálicos em paralelos no material, fazer passar uma corrente pelos contatos das extremidades e medir a queda de tensão nos contatos internos (ver Figura 55).

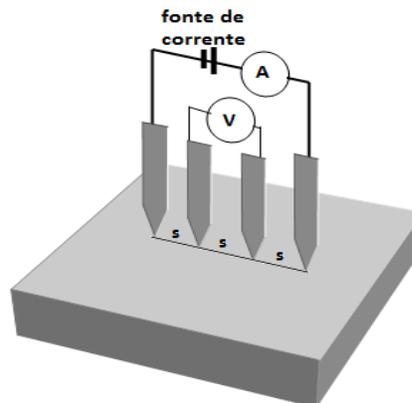


Figura 55 - Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas (ou de quatro terminais). A letra "s" representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida.

Sendo as pontas igualmente espaçadas e o material de dimensões semi-infinitas, a resistividade é dada por:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} \quad \text{Eq.64}$$

No entanto, quando se trata de materiais com dimensões finitas e depositados sobre diferentes substratos, faz-se necessário a utilização de “fatores de correção” (Giroto, 2002). Para uma amostra de formato arbitrário, a resistividade elétrica é dada pela seguinte equação.

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} F \quad \text{Eq. 65}$$

O fator de correção depende da geometria da amostra e deve ser utilizado para corrigir efeitos de espessura, de fronteiras e de espaçamento entre as pontas na amostra (Marton, 1959). Usualmente, o fator de correção F é um produto de vários fatores de correção independentes, onde cada um leva em conta um ou mais dos efeitos citados. Para amostras com espessura menor que o espaçamento entre as pontas da sonda (s), os fatores de correção podem ser independentemente calculados. Na literatura estão reportados vários trabalhos onde os fatores de correção são calculados por diferentes técnicas matemáticas (Schroder, 1990).

No caso de amostras de filmes finos de semicondutores depositados sobre substrato condutor (ver Figura 56), CIS sobre SnO_2 , por exemplo, o fator de correção é dado pelo produto $F=F_1.F_3$ (Giroto, 2002), onde as expressões são mostradas nas Equações 66 e 67.

$$F_1 = 1 + 4 \frac{s}{b} \left[\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{1}{\sqrt{(\frac{s}{b})^2 + (2n)^2}} - \frac{1}{\sqrt{(2\frac{s}{b})^2 + (2n)^2}} \right) \right] \quad \text{Eq.66}$$

$$F_3 = \pi \cdot \left\{ \left(\pi \frac{s}{b} \right) + \ln \left(1 - e^{-4\pi s/b} \right) + \left[e^{\frac{2\pi s}{b} \left(\frac{a}{s} - 2 \right)} \left(\frac{(1 - e^{-6\pi s/b})(1 - e^{-2\pi s/b})}{1 + e^{-2\pi a/b}} \right) \right] \right\}^{-1} \quad \text{Eq. 67}$$

Em que s é a distância entre os eletrodos, b é a largura e a é o comprimento do filme (ver Figura 56).

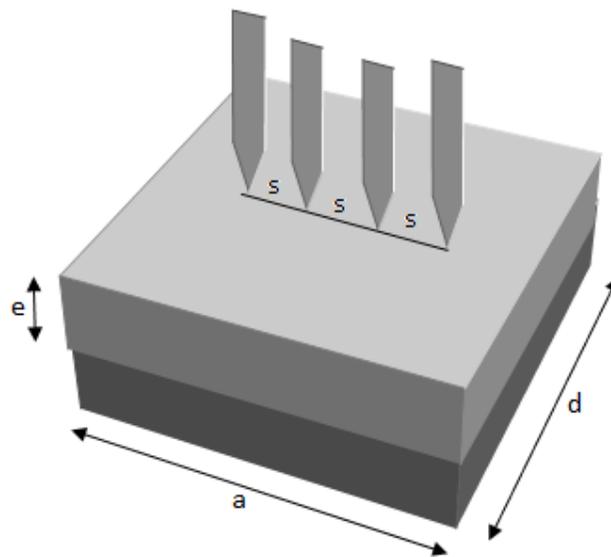


Figura 56 – Esquema de um filme fino depositado sobre substrato condutor.

3.7.2. Método *Hot probe* ’

As amostras de CIS fabricadas que formariam a junção semicondutora devem ser do tipo p, pois o SnO_2 dopado funciona como semicondutor tipo n. Nesse caso, a determinação do tipo de semicondutor fabricada pôde ser realizada utilizando-se o Método da *hot probe* ou sonda quente (G. Golan, 2006), onde uma corrente de deriva-difusão é produzida quando um semicondutor entra em contato com duas pontas de prova em temperaturas diferentes (ver Figura 57 esquerda), provocando com isso um deslocamento da distribuição de portadores de carga na banda de condução em relação ao nível de Fermi, induzindo assim um deslocamento desses portadores da região mais quente para a região mais fria devido à variação de concentração de portadores e a um campo elétrico gerado no semicondutor. Quando um semicondutor do tipo n entra em contato com os eletrodos (pontas quente e fria), uma corrente positiva entre os eletrodos é verificada (ver Figura 57 centro), enquanto que quando o semicondutor é do tipo p, a corrente possui sentido contrário (ver Figura 57 direita).

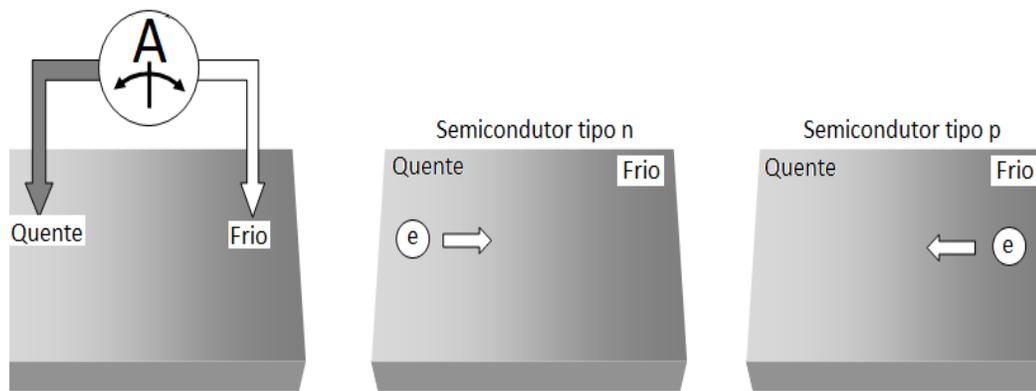


Figura 57 – Esquema do dispositivo *hot probe* (à esquerda). Ilustração do comportamento dos portadores de carga dentro do material tipo n e dos portadores de carga para o material tipo p (centro e à direita respectivamente).

A dependência da corrente com a temperatura pode ser introduzida pela generalização da equação de densidade de corrente de Deriva-Difusão:

$$J = J_n + J_p \quad \text{Eq. 68}$$

Em que J_n e J_p representam as densidades de correntes para os portadores tipo n e tipo p (elétrons e buracos) respectivamente.

Essas equações são dadas por:

$$J_n = q\mu_n n \mathcal{E} + q \frac{d(D_n n)}{dx} \quad \text{Eq. 69}$$

$$J_p = q\mu_p p \mathcal{E} + q \frac{d(D_p p)}{dx} \quad \text{Eq. 70}$$

Em que q é a carga do portador, μ_n (μ_p) é a mobilidade dos portadores tipo n (tipo p), n (p) é a densidade de portadores e \mathcal{E} é o campo elétrico aplicado no material.

Nas equações 68 e 69, o primeiro termo representa a corrente de deriva devido ao campo elétrico sobre os portadores, enquanto que o segundo termo representa a corrente de difusão devido variação da densidade de portadores (energias das bandas de condução e valência), considerando que esta última varia com a posição devido à temperatura (ver Figura 58).

Para o caso de um gás de elétrons, num semiconductor, não degenerado, as concentrações de portadores n e p são dadas respectivamente por:

$$n = N_C \cdot \exp\left(\frac{E_F - E_C}{kT}\right) \quad \text{Eq. 71}$$

$$p = N_V \cdot \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right) \quad \text{Eq. 72}$$

Em que N_C e N_V são as densidades efetivas de estados nas bandas de condução e valência, E_C , E_V e E_F são as energias das bandas de condução e valência, e do nível de Fermi respectivamente, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura.

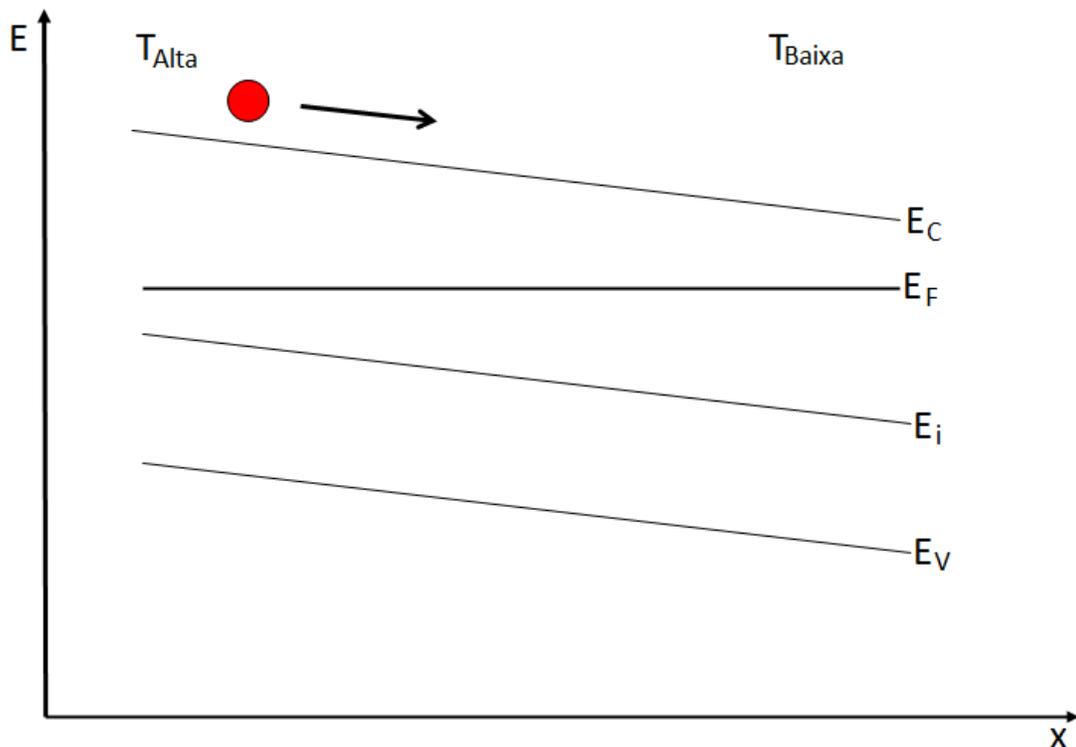


Figura 58 – Esquema da variação linear dos níveis de energia das bandas de condução e valência em função da temperatura, relativos ao nível de Fermi. Considerando uma variação linear com a temperatura.

Portanto, j indica a natureza dos portadores majoritários no material, já que este gera a maior parte das contribuições verificadas com esse método.

3.7.3. Efeito Hall

Além das medidas com a *hot probe*, o tipo e a concentração de portadores de um semicondutor podem ser determinados através do efeito Hall.

O efeito Hall consiste no acúmulo de portadores de carga, em uma direção perpendicular à direção de deslocamento de uma corrente no material, devido à ação de um campo magnético, também perpendicular a esta (ver Figura 59). Esse acúmulo de carga ocorrerá até que um campo elétrico (campo Hall) surja, devido ao acúmulo não uniforme, exercendo uma força igual e contrária à força magnética.

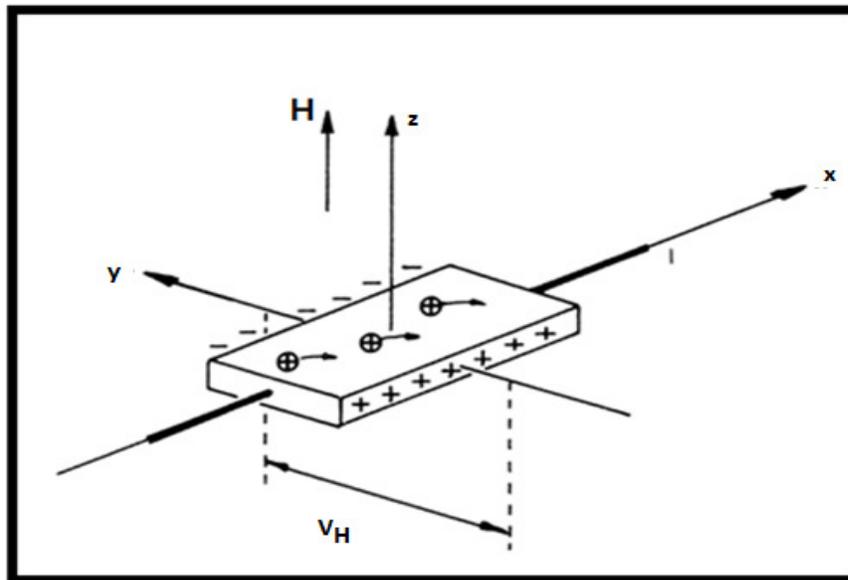


Figura 59 – Esquema do efeito do campo magnético B agindo sobre uma corrente de portadores de cargas positivas gerando um acúmulo de carga em uma direção perpendicular à direção da corrente.

Considerando uma corrente de um único tipo de portador, na direção x , e um campo magnético H_z na direção z , um gradiente de potencial surgirá perpendicularmente à direção da corrente. Esse gradiente será proporcional à corrente e ao campo magnético.

$$\frac{\partial V_H}{\partial x} = -R_H j_x H_z = -E_H \quad \text{Eq. 73}$$

Em que V_H e R_H e E_H são a tensão, o coeficiente e o campo Hall, respectivamente, j_x é a densidade de corrente e H_z o campo magnético aplicado.

Se a amostra for um sólido retangular de largura L e espessura d , e a distribuição de corrente é considerada uniforme, então é possível escrever em função da corrente total I e do campo magnético total \mathbf{H} :

$$\frac{\partial V_H}{\partial x} = \frac{V_H}{L} = \frac{-R_H I H}{dL} \quad \text{Eq. 74}$$

Logo:

$$V_H = \frac{R_H I H}{d} \quad \text{Eq. 75}$$

Na presença do campo magnético, haverá um acúmulo de portadores de carga na borda do material até que o campo elétrico (E_H) gerado pelo gradiente de potencial consiga contrapor a força magnética com uma força elétrica.

$$eE_H = ev_x H \quad \text{Eq. 76}$$

Sendo $j_x = nev_x$ e $j_y = j_z = H_x = H_y = 0$, então:

$$E_H = \frac{j_x H}{ne} = R_H j H \Rightarrow R_H = \frac{1}{ne} \quad \text{Eq. 77}$$

Portanto:

$$V_H = \frac{IH}{ned} \quad \text{Eq. 78}$$

Através da medida do potencial Hall é possível determinar diretamente a concentração de portadores majoritários no material. Além disso, o coeficiente Hall terá o mesmo sinal do portador majoritário, ou seja, será positivo para portadores tipo p e negativo para portadores tipo n.

Capítulo 4

Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados e a discussão das várias técnicas experimentais aplicadas para análises dos filmes fabricados. Cada uma das propriedades apresentadas pode ser compreendida por mais de uma técnica experimental.

4.1 Propriedades estruturais

Os resultados estruturais compreendem as medidas de difração de raios X e dos espectros da banda de valência determinados por XPS.

4.1.1. Difração de raios X

Os resultados de difração obtidos para os filmes CIS depositados sobre filmes de SnO₂ em substrato de vidro ou filmes de SnO₂ puro foram comparados com cartas cristalográficas JPDS⁸ do ICDD, onde todas as amostras de CIS ou SnO₂ medidas apresentaram os picos indicados nas respectivas cartas cristalográficas.

O espectro apresentado na Figura 60 mostra o resultado das medidas de difração de raios X realizadas antes e depois do recozimento no filmes CIS3Q, mostrando as fases existentes no momento do depósito e o efeito do tratamento térmico sobre este filme. O tratamento térmico causa uma amplificação dos picos, tanto no CIS quanto naqueles relativos ao SnO₂, além de afinar esses picos (Stanbery, 2002).

A razão entre a amplitude do pico do plano (112) e os demais picos dos filmes de CIS depositados por eletrodeposição é maior do que a razão indicada nas cartas cristalográficas utilizadas como padrões desse elemento (ver Figura 38), isso indica um crescimento preferencial nesta direção (Wei S & Zunger, 1999), o que é

⁸Joint Committee on Powder Diffraction Standards (**JCPDS**).

interessante para fabricação de células fotovoltaicas depositadas nesse tipo de substrato (Luther, 2004).

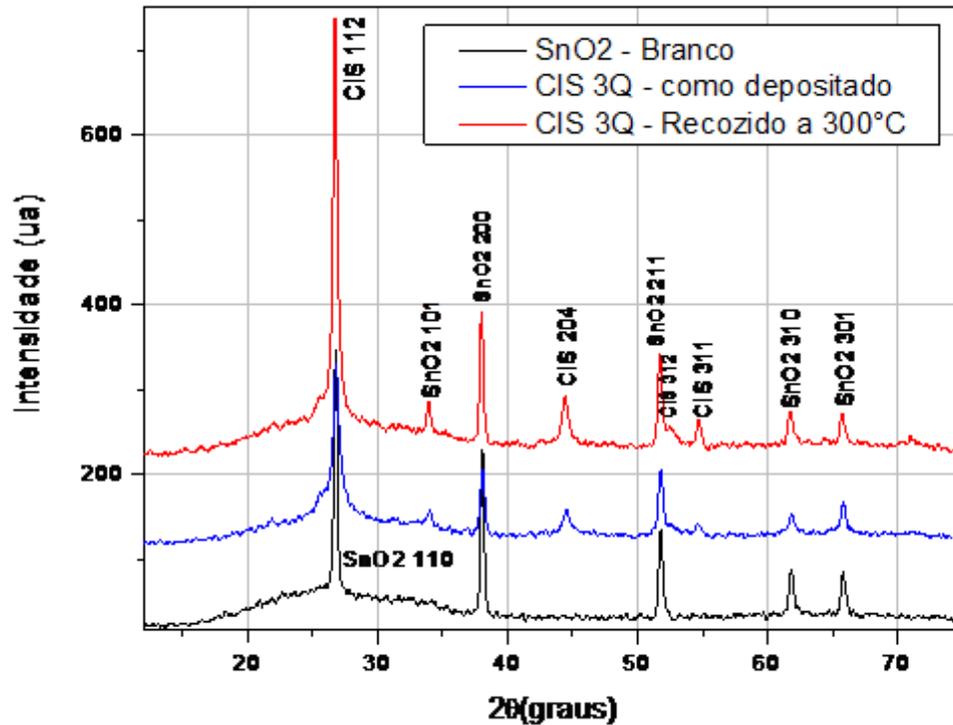


Figura 60 – Espectro de difração da amostra CIS3Q e SnO₂. Figura superior espectro após tratamento térmico, intermediária espectro CIS como depositado e inferior espectro do SnO₂ sem deposito de CIS (puro).

Além dos espectros de CIS, é mostrado também um espectro do filme de SnO₂ utilizado como substrato para os filmes de CIS. Todos os picos apresentados no espectro de SnO₂ foram identificados nas cartas cristalográficas.

Como tratado na seção do tratamento térmico (ver seção 3.3), o pico resultando da adição do pico do plano (110), do SnO₂, e do pico do plano (112) do CIS, passa por um deslocamento após o recozimento (também verificado no espectro do CIS como depositado). Além disso, um aumento na intensidade desse pico é verificado (ver Figura 62).

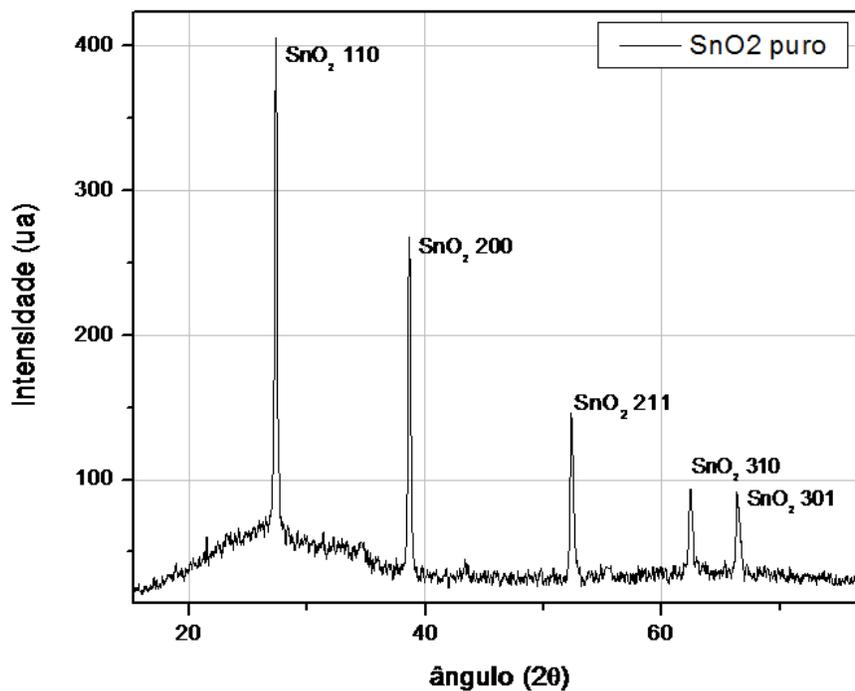


Figura 61 – Espectro de difração de raios X do SnO₂:F depositado sobre vidro

Outro efeito observado em espectros de difração de raios X é a tensão residual (Wulpi, 2008), proveniente de tensões remanescentes no volume do material, causando distorções ou fraturas. No caso do CIS sobre SnO₂, esse efeito pode ser devido às diferentes morfologias dos dois filmes (ver seção 4.2), causando com isso macro ou microtensões granular (esforço compressivo ou distensivo) (Wulpi, 2008).

As macrotensões, em geral, causam deslocamentos dos planos de difração, e, por conseguinte, dos picos de difração, como pode ser observado na Tabela 7 determinada a partir de um espectro da amostra CISP8 (Figura 63).

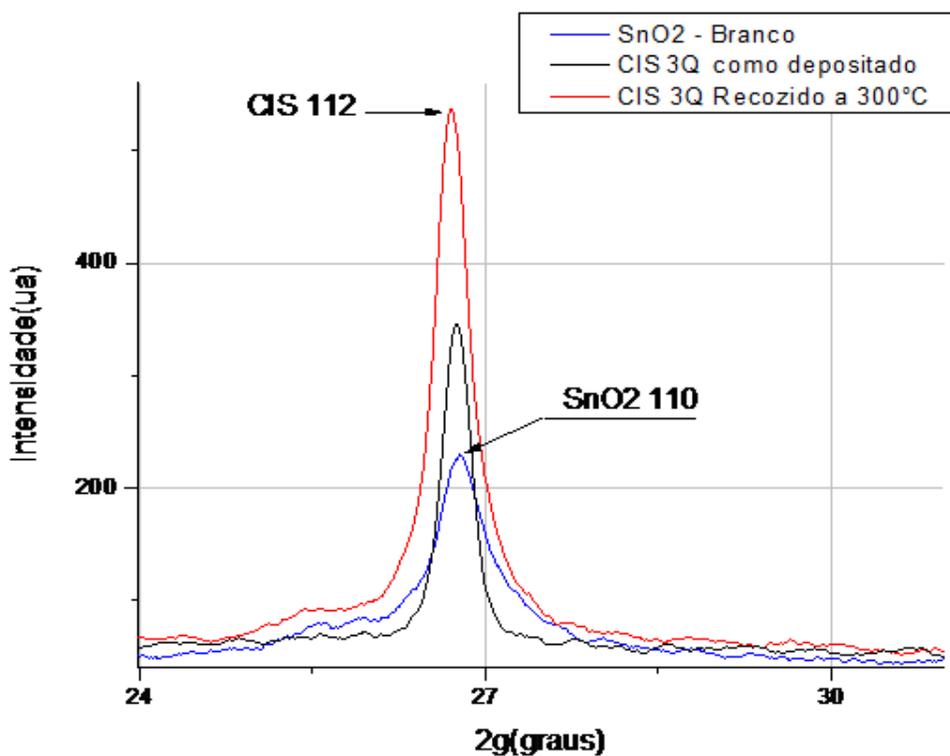


Figura 62–Crescimento do pico CIS 112 (ver seção 3.2) após tratamento térmico a 300°C.

Tabela 7 – Valores de propriedades dos picos de difração da amostra CISP8 determinados a partir de espectro calculado.

Ângulo	Largura	Amplitude	Elemento	Ângulo	Largura	Amplitude	Elemento
27,37	0,14	10	SnO ₂	52,4	0,28	3,5	CIS
27,5	2,83	100	CIS	55,3	0,3	10	CIS
34,55	0,14	1	SnO ₂	62,5	0,28	4	SnO ₂
38,65	0,14	4	SnO ₂	66,5	0,28	5	SnO ₂
45,4	0,71	1	CIS	79,2	0,14	0,6	SnO ₂

Além das macrotensões sobre os filmes, fases não estequiométricas do CIS ($In/Cu > 1$) causam também deslocamento e/ou surgimento de outros picos de difração. Essas fases são identificadas também a partir de cartas cristalográficas, para diferentes proporções de Cu In e Se.

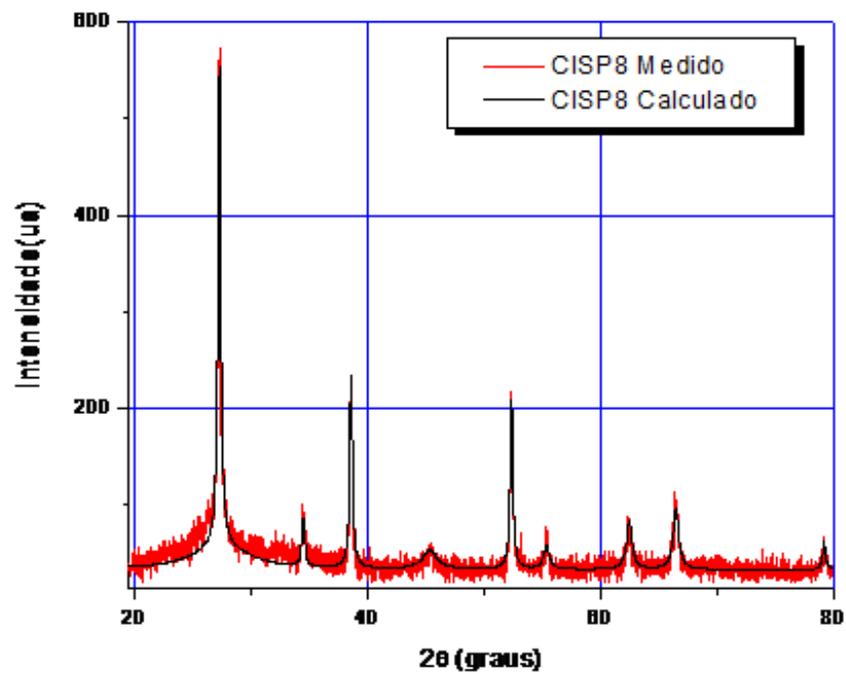


Figura 63 – Espectro de difração da amostra CISP8 recozida a 350°C. Espectro medido em vermelho e espectro ajustado em preto.

4.1.2. Determinação dos espectros de valência do CIS e do SnO₂ por XPS

Foram feitas comparações entre os espectros XPS de Massé e Djessas (Djessas & Massé, 1997), J. E. Jaffe e Alex Zunger (Jaffe & Zunger, 1983) com os espectros de CIS e SnO₂ medidos neste trabalho. Essas comparações são mostradas a seguir:

- (1) Espectro de valência do SnO₂:

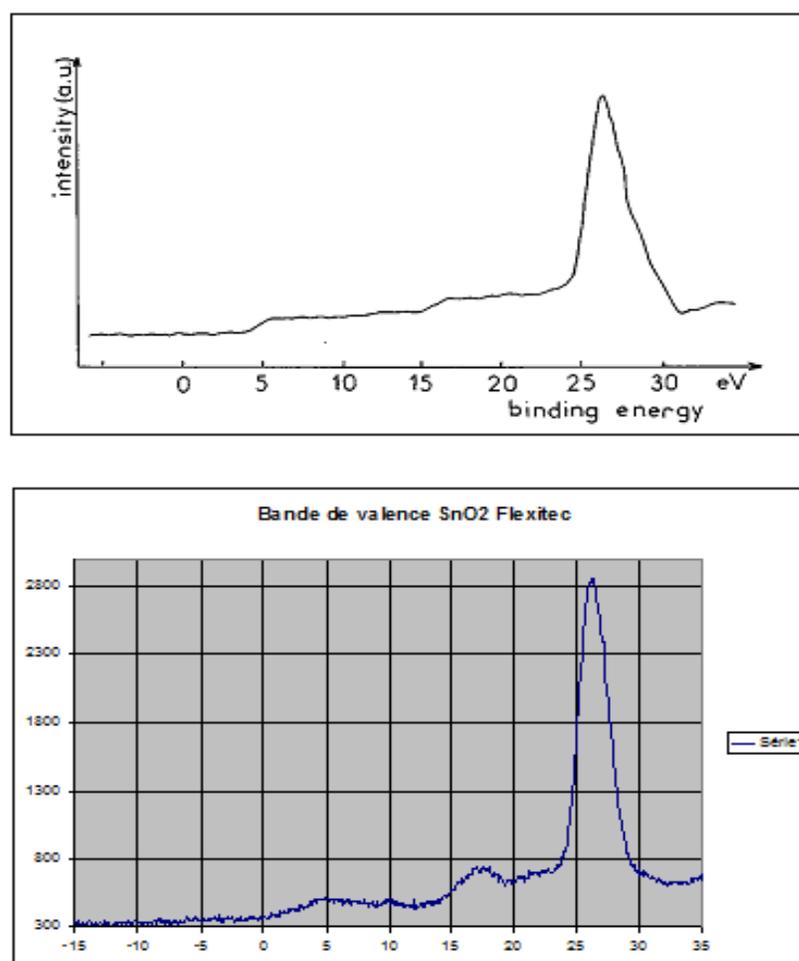


Figura 64 - Espectros da banda de valência de filmes de SnO₂, figura superior, medidos por Massé e Djessas, e figura inferior, medidos nesse trabalho. O filme medido nesse trabalho foi fabricado pela FLEXITEC.

Observa-se que os espectros da banda de valência do SnO₂ são muito parecidos com aquele publicado por Massé e Djessas.

(2) Espectro de valência do InSe:

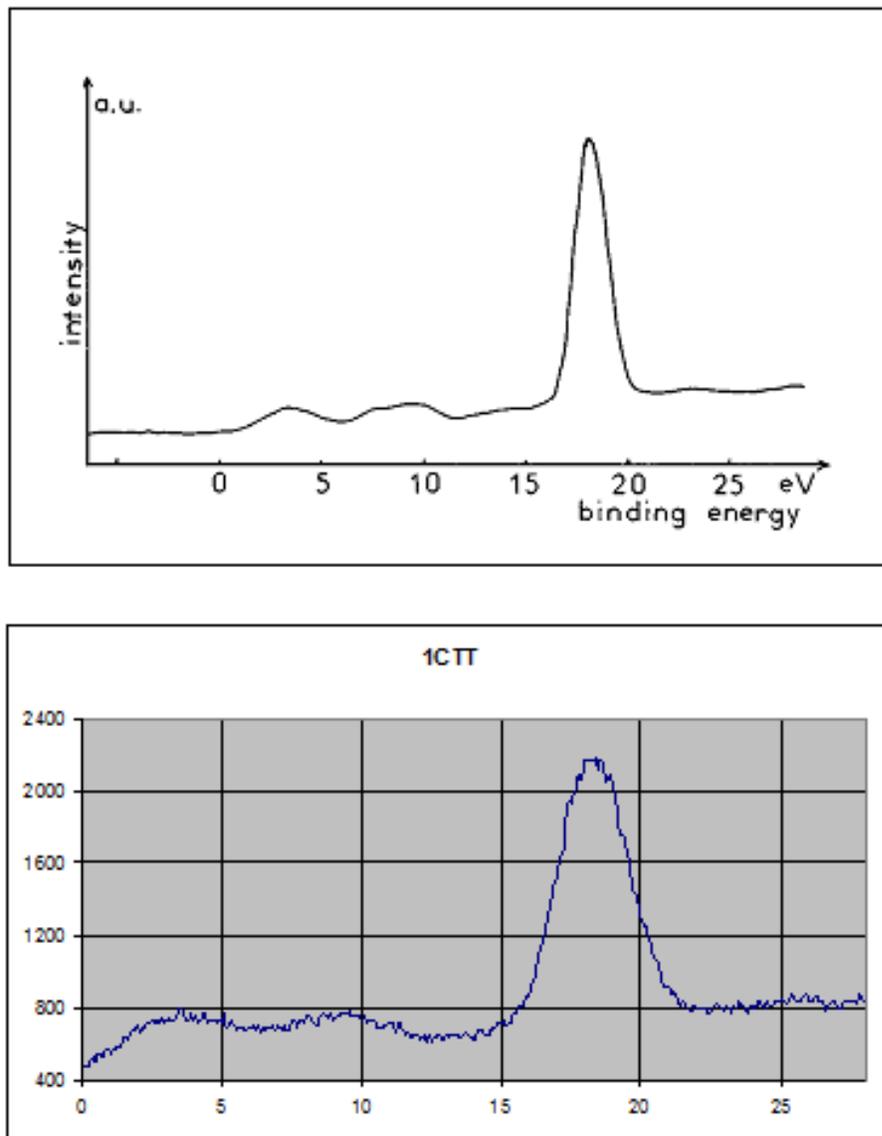


Figura 65 - Espectros da banda de valência do InSe, figura superior, medidos por Massé e Djessas, figura inferior, medido por nós em amostra recozida de CIS (CISC1).

Assim como os espectros da banda de valência do SnO_2 , o espectro da amostra CISC1 (ver Figura 65 superior) exibe um aspecto similar ao de Massé, atribuído à fase InSe. Esta mesma fase estaria presente na formação de pequenos cristalitos hexagonais mostrado na seção 2.3.5.

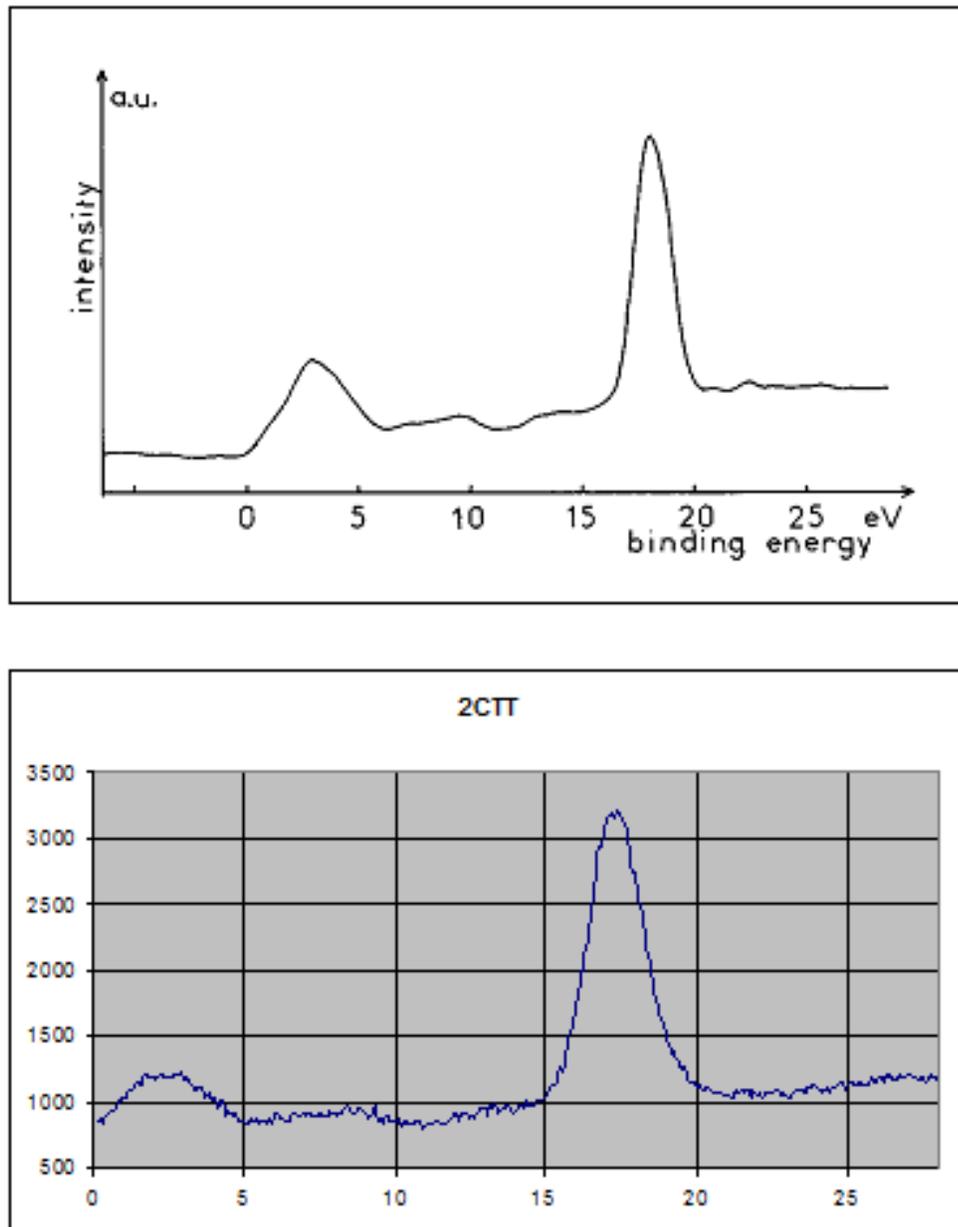
(3) Espectro de valência de CuInSe_2 :

Figura 66 - Espectros de banda de valência do CuInSe_2 tipo p, figura superior, medido por Massé e Djessas, e a figura inferior, fabricado e medido neste trabalho.

O espectro superior da Figura 67 exibe um espectro da amostra CIS2C bastante similar ao de Massé, atribuído à fase CuInSe_2 .

Fez-se também essa comparação com espectros de J. E. Jaffe e Alex Zunger, (1983) (Figura 67 e 68):

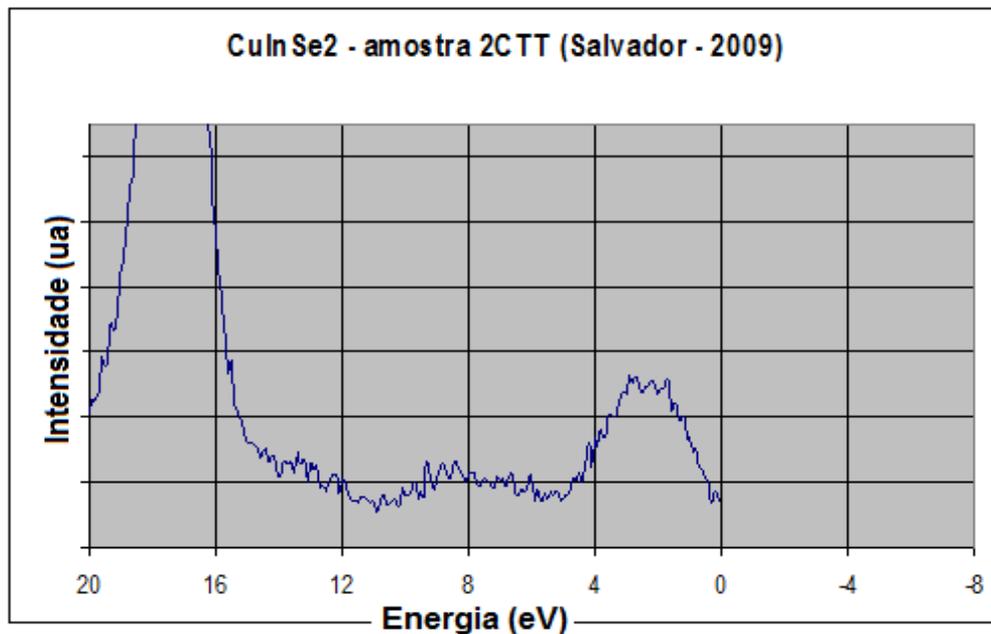
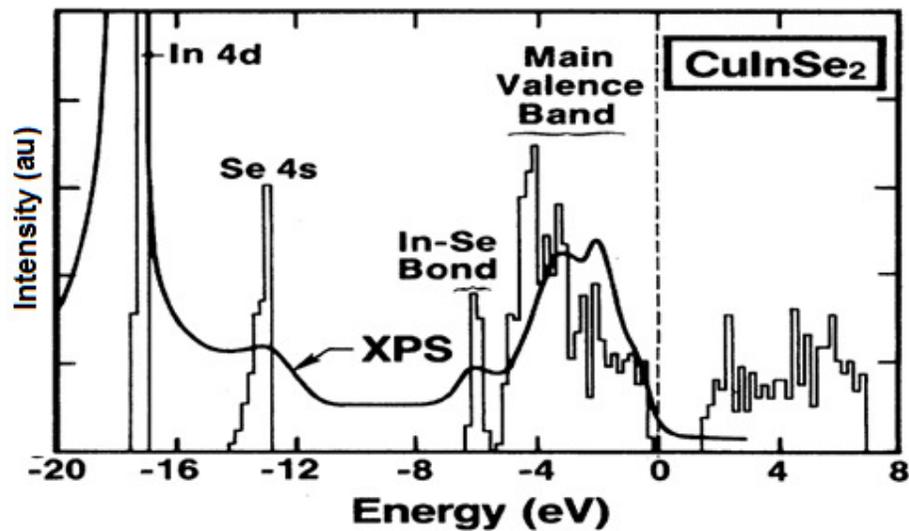


Figura 67 - Banda de valência do CuInSe₂, na figura superior, calculada e medida por Jaffe e Zunger, e na figura inferior, amostra CIS2C tratada termicamente, medida nesse trabalho.

Com exceção da presença de uma banda em 8,5 eV que indica ainda a presença do composto InSe, às demais estruturas são bastantes semelhantes àquelas medidas pelo Pesquisadores J. E. Jaffe e Alex Zunger. Esses resultados dão uma boa indicação sobre qual tipo de material, estruturalmente falando, está sendo fabricado.

Além dessas comparações com outros autores, foram feitas comparações com resultados teóricos da densidade de estados (DOS) do CIS calculada no Laboratório (Almeida & Souza, 2010), utilizando o programa WIEN.

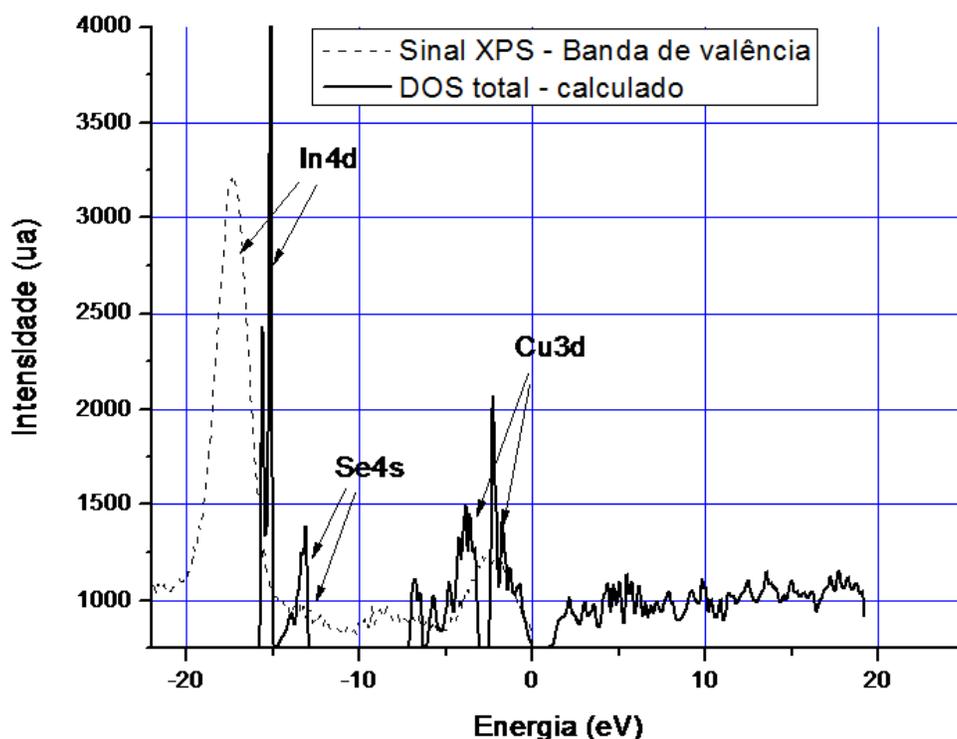


Figura 68 - Banda de valência do CuInSe_2 na amostra CIS2C recozida e comparada com a DOS calculada.

Nesses cálculos, observa-se uma diferença entre a linha In4d de 17,5 eV (experimental) para o valor de 15 eV calculado (teórico). Mas a banda de valência está corretamente situada. A amostra CIS2C ainda revela uma contribuição da fase InSe na região de 8 eV.

Apesar das diferenças observadas em alguns picos de energia na região da banda de valência do material, as várias comparações realizadas com resultados experimentais de outros autores, bem como resultados teóricos, mostram a concordância entre os resultados indicando que o material depositado apresenta boas propriedades estruturais e eletrônicas.

4.2 Propriedades Morfológicas

4.2.1. Medidas de MEV

Imagens de MEV em vista superior e seção transversal foram realizadas para filmes finos de CIS/SnO₂/vidro e SnO₂/vidro em um equipamento FEI QUANTA 200 no Laboratório do Centro Tecnológico do Nordeste – CETENE em Recife. As imagens de topo das superfícies dos filmes revelam uma estrutura bastante regular formada por pequenos cristalitos. Visualmente, os filmes apresentam uma superfície polida e especular, com uma boa aderência ao substrato (SnO₂+ vidro). As imagens de duas amostras (CIS3P e CIS9P) em ampliação de 5.000 vezes mostradas abaixo. As amostras apresentam as mesmas concentrações de deposição, mas com temperaturas diferentes de tratamento térmico.

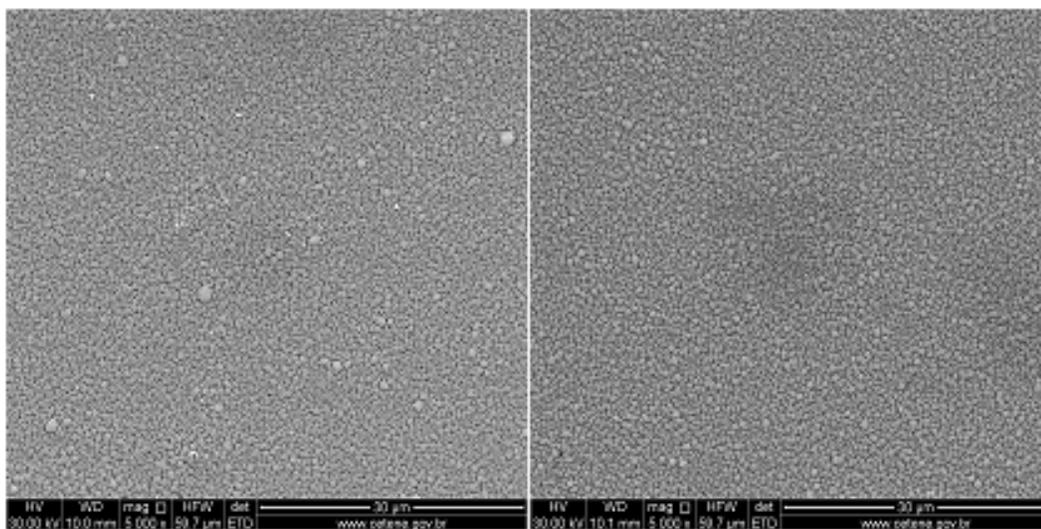


Figura 69 – Imagens de MEV das amostras CIS3P e CIS9P em ampliação de 5.000 vezes.

Em ampliação de 50.000 vezes a estrutura regular é na verdade uma estrutura dendrítica (Dergacheva, Uranov, & Pen' kova, 2009) constituída de pequenos cristalitos de 70 nm de diâmetro médio. Esses cristalitos formam pequenos aglutinados de variadas extensões e espaçamentos entre si para uma dada concentração.

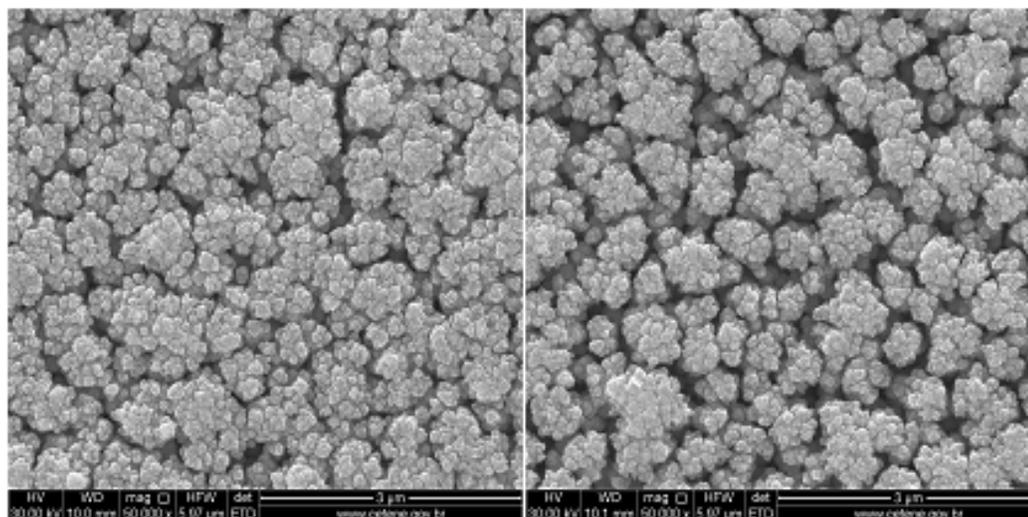


Figura 70 - Imagens de MEV das amostras CIS3P e CIS9P em ampliação de 50.000 vezes.

Essas estruturas são devidas a uma limitação da concentração de íons na solução à medida que o eletrólito é consumido pela deposição do CIS no substrato (Kang, Kim, Choi, & Sung, 2006). Inicialmente, uma camada compacta contendo os elementos Cu, In e Se é formada a partir dos íons existentes nas proximidades do eletrodo. À medida que o tempo aumenta o regime de transferência de massa por difusão de íons do seio da solução para o eletrodo domina o processo, limitando dessa forma a quantidade de íons que chega ao substrato (ver seção 2.2).

Esse fato é confirmado pelo aumento na concentração dos precursores na solução de deposição. Variando-se a concentração de Cu na solução, que por sua vez favorece a deposição de In, verifica-se um aumento gradual na densidade do filme depositado, e uma consequente redução das estruturas dendríticas formadas, bem como na diminuição dos interstícios existentes entres esses aglutinados. Isso pode ser verificado através das imagens abaixo (Figura 71), onde uma série de quatro amostras com diferentes concentrações de Cu são mostradas.

As imagens mostram que à medida que a concentração de Cu aumenta, aumentam-se os sítios de nucleação do filme, tornando-o mais denso e mais compacto.

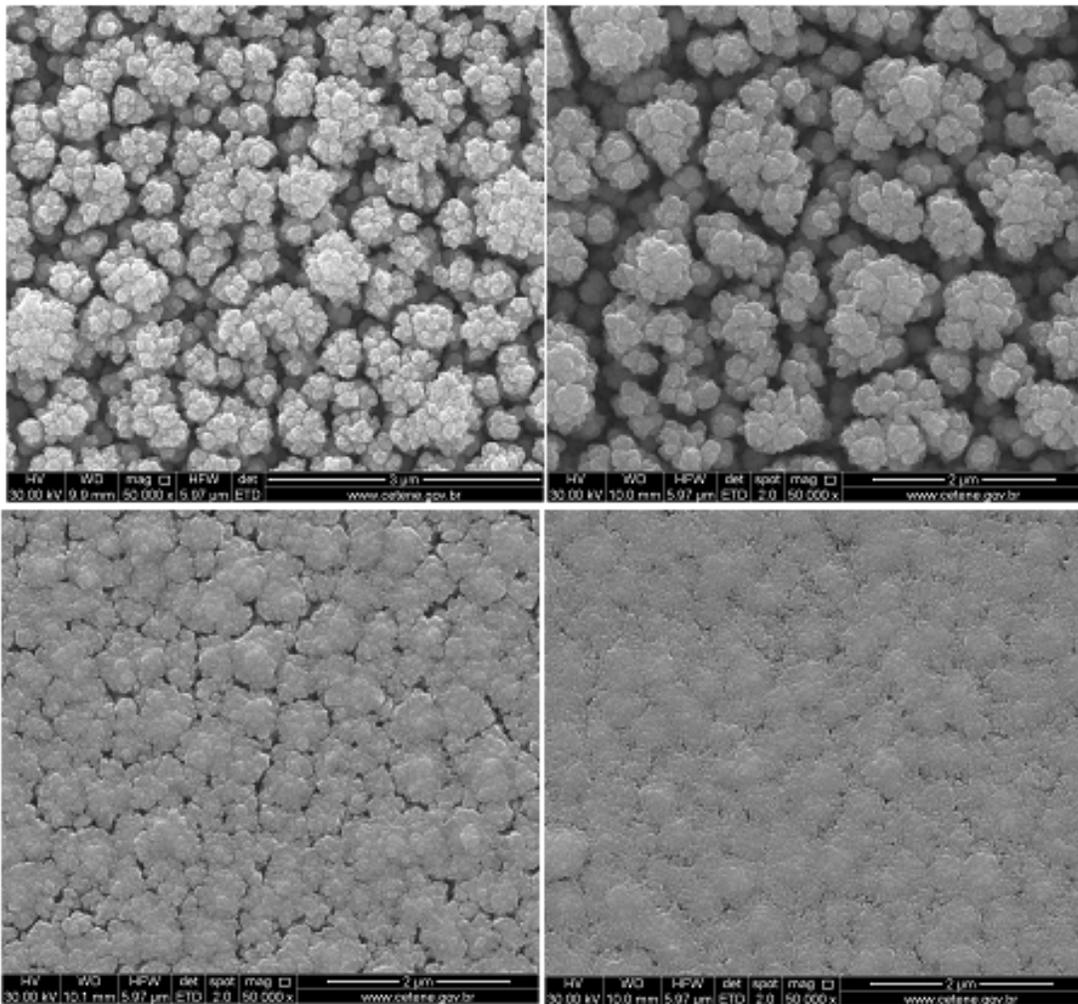


Figura 71– Imagens de MEV de 4 amostras com diferentes concentrações CIS8P, CIS2Q, CIS1Q e CIS3Q (1x; 1,5x; 2x; 3x resp.) em ampliação de 50.000 x. Todas as amostras foram recozidas nas mesmas condições.

Aliado a isso, a estrutura do material é também alterada pelo tratamento térmico ao qual é submetido à amostra (Bernard, Plapp, & Gouyet, 2003). Esse tratamento possibilita um rearranjo dos elementos, e um consequente melhoramento na formação dos cristais de CIS. Isso pode ser verificado nas imagens (ver Figura 72) de uma amostra (CIS1Q) antes e depois do recozimento a 300°C. Visivelmente há um adensamento do filme, verificado pela diminuição dos espaçamentos entre os vários aglutinados numa vista de topo do filme.

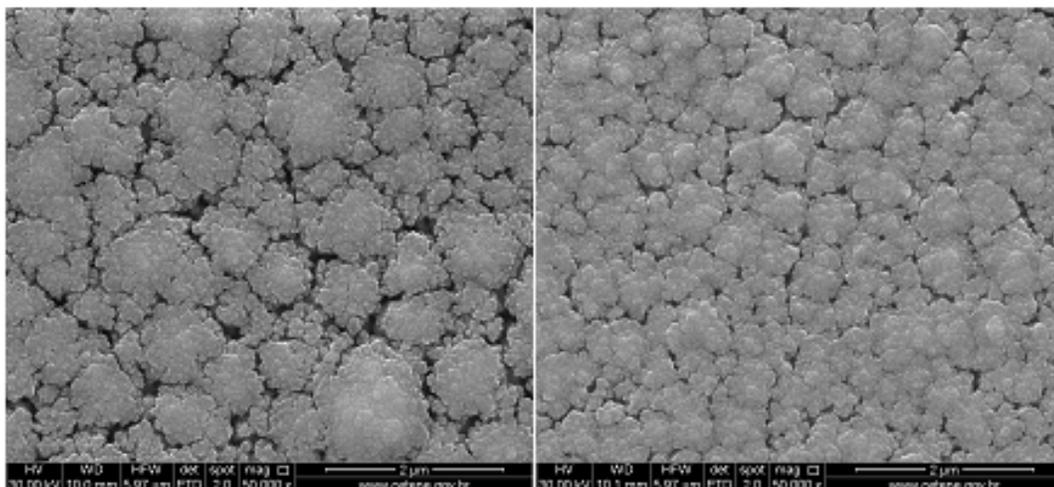


Figura 72 – Imagens de MEV da amostra CISQ1 antes e depois do recozimento a 300 °C. A magnificação é de 50.000 x.

Esse mesmo efeito pode também ser verificado nas imagens da seção transversal do filme CIS3Q, que apresenta uma mudança expressiva na superfície do filme após o tratamento de recozimento.

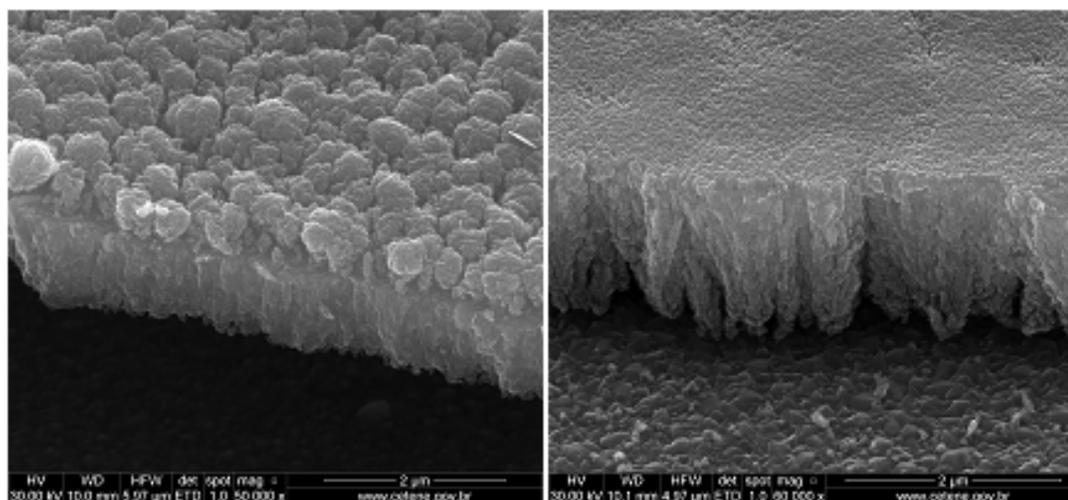


Figura 73 – Imagens de MEV da seção transversal da amostra CIS3Q antes e depois do recozimento a 300°C em atmosfera de nitrogênio. A magnificação é de 50.000 e 60.000 vezes respectivamente.

Além da amostra CIS3Q, foram feitas imagens da seção transversal das amostras CIS1Q, CIS2Q, e CIS4P. A imagem de MEV amostra CIS4P (ver Figura 74) que apresenta espessura proposadamente acima da necessária (até 2µm) mostra como se formam os aglutinados a partir das estruturas dendrítica. Após a formação de uma fina camada sobre o substrato (vidro+SnO₂), a partir dos sítios de

nucleação, tem-se a formação das estruturas dendríticas, que assemelham-se a pequenos ramos de pinheirais.

Nas imagens abaixo, o vidro e o filme de CIS são separados por um filme de SnO₂ (faixa mais clara). A altura média dos dendritos é de 4 µm, enquanto as mais altas estruturas chegam a 6,5 µm. A espessura do SnO₂ está na faixa de 650 nm.

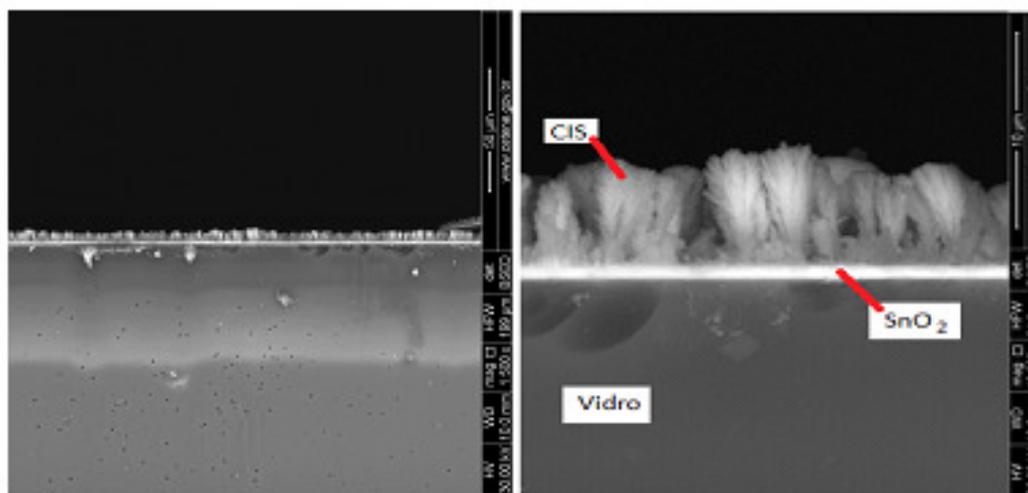


Figura 74 - Imagens de MEV da seção transversal da amostra CIS4P em ampliação de 1.000 e 12.000 vezes.

A partir das imagens de MEV das seções transversais da série de amostras fabricadas com concentrações maiores de Cu, é possível determinar a espessura média dos filmes, bem como o aspecto da superfície, que apresenta uma estrutura mais densa e regular conforme é mostrado Figura 75, confirmando o aspecto verificado nas imagens de topo.

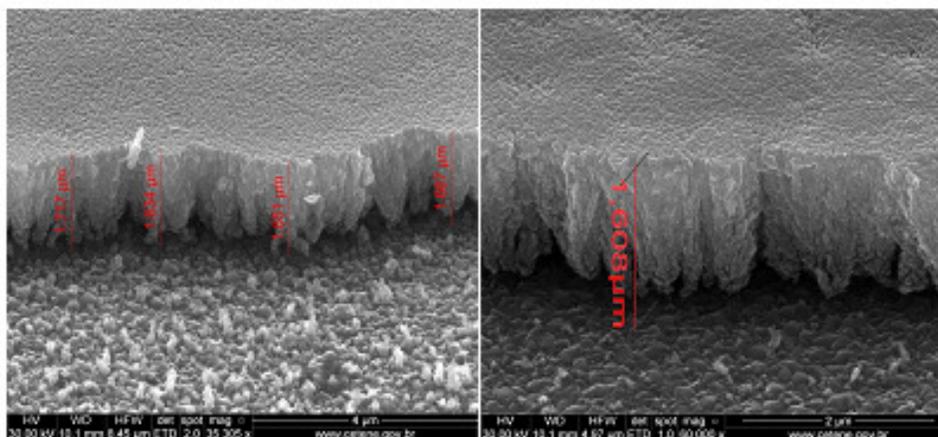


Figura 75 - Imagens de MEV da seção transversal da amostra CISQ1 e CISQ3 em ampliação 35.000 e 60.000 vezes. A espessura dos filmes é de cerca de 1.6 µm.

A estrutura de crescimento desses novos filmes a partir do SnO_2 é semelhante à seção transversal da amostra CIS4P, mostrada anteriormente, com a diferença de parecer existir mais sítios de nucleação o que levaria uma maior densidade do filme. Mostrado em cores, a imagem do filme CIS3Q dá uma melhor percepção das estruturas formadas como verificado na Figura 76.

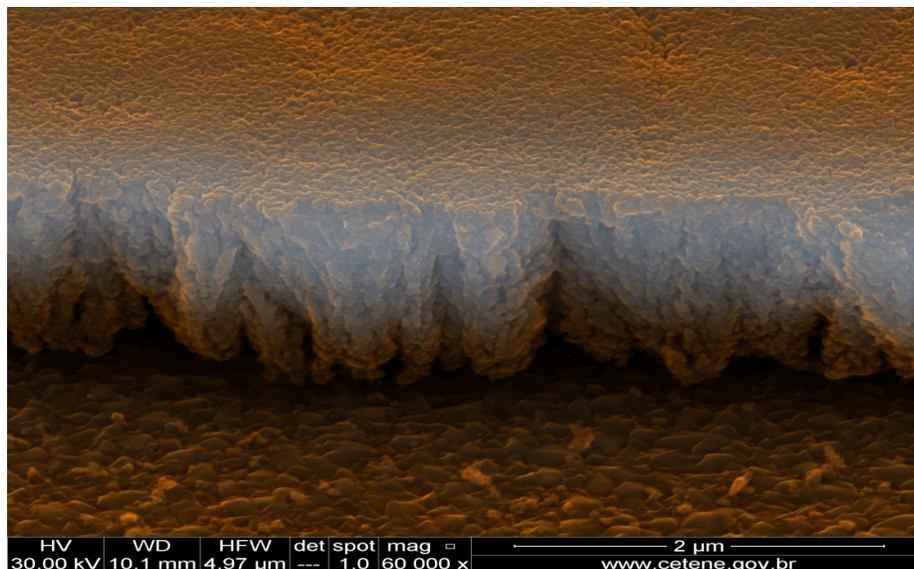


Figura 76 – Imagem de MEV da seção transversal da amostra CISQ3 colorida artificialmente a partir das imagens feitas com elétrons secundários e elétrons retro-espalhados. Magnificação de 60 mil vezes.

Outro resultado importante relacionado à morfologia é a adesão dos filmes de CuInSe_2 ao substrato, tanto após o depósito quanto após o tratamento térmico. Em ambos os casos, a adesão dos filmes foi considerada excelente, para aqueles casos em que a superfície dos filmes eram polidas e regulares.

O teste foi realizado utilizando-se uma fita adesiva sobre o depósito e puxando em seguida para verificar a aderência do filme ao substrato. Após a retirada da fita, uma análise visual no microscópio mostrou que a integridade dos filmes testados foi mantida, e que os mesmos não apresentavam defeitos aparentes.

4.3 Propriedades composicional

As propriedades composicionais foram realizadas tanto através de medidas de EDX quanto com medidas de XPS.

4.3.1. Medidas de EDX

Foram realizadas análises de EDX em várias séries de amostras de CIS as quais serviram para determinar a estequiometria dos filmes fabricados, bem como de filmes de SnO₂ depositado no substrato de vidro. No caso desses últimos, as análises serviram como referência na hipótese da detecção de qualquer outro elemento diferente daquele em que se pretende depositar.

As análises de EDX foram feitas em condições de magnificação de 5.000 X e 50.000 X, garantindo que as concentrações encontradas para cada elemento nos filmes eram corretas.

Todas as análises realizadas nos filmes de CIS indicaram que os elementos Cu, In e Se estavam presentes. No caso do filme de SnO₂ “dopado flúor”, não foi encontrado linhas de emissão característica do flúor, como ocorreu para o Sn e O. As primeiras análises quantitativas mostraram que o Se sempre apresentava concentrações acima de 50% e o Cu concentrações em torno de 8%. Essa deficiência do Cu pôde ser corrigida através do aumento de sua concentração na preparação da solução contendo as espécies eletroativas. Um conjunto de amostras foram fabricadas utilizando-se diferentes concentrações de Cu em relação à concentração inicialmente adotada. Proporções de 3 X, 2 X e 1,5 X da concentração inicial.

A Figura 77 mostra o espectro obtido com a amostra CIS3Q com identificação dos picos de cada elemento.

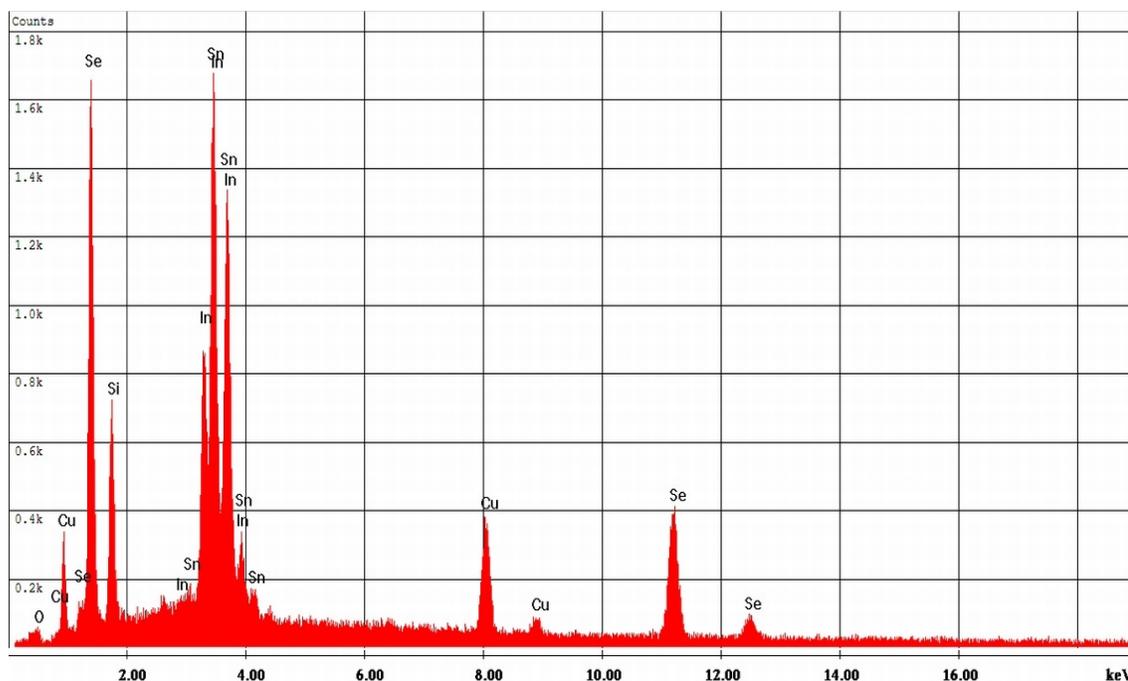


Figura 77 – Espectro de EDX da amostra CIS3Q depositada sobre SnO_2 e recozida a 300°C .

Além das linhas de emissão dos elementos Cu, In e Se, é possível ver linhas de emissão do Sn e O, relativas ao filme SnO_2 .

No caso das amostras de SnO_2 em vidro utilizadas como substrato para a deposição de CIS, como foi dito anteriormente, além dos possíveis constituintes do vidro: Si, O, B e K característicos de um vidro boro silicato, não foi verificado a presença de flúor em quantidade significativa. No entanto, verifica-se sistematicamente uma pequena emissão relacionado à linha $\text{K}\alpha$ do cloro (ver Figura 78 e Tabela 8), que é o elemento integrante do precursor do SnO_2 no processo de deposição por pirólise de spray (Pierson, 1999).

Esse fato, levanta uma importante questão quanto ao real dopante desses filmes de SnO_2 , tendo em vista que o Cl contribuiria de modo semelhante ao flúor, já que ambos apresentam o mesmo número de elétrons de valência (7 elétrons).

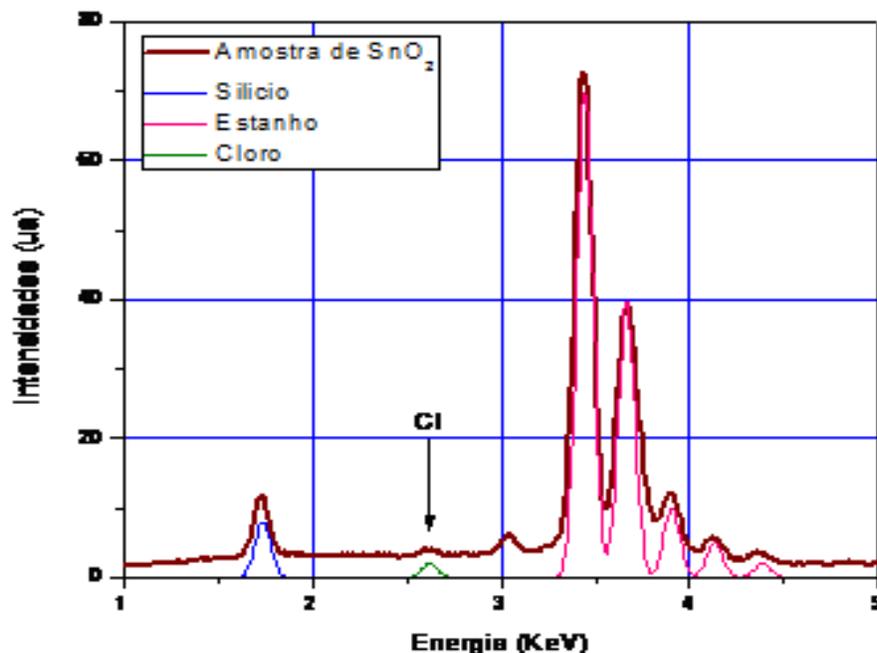


Figura 78 – Espectro de EDS de filme de SnO_2 na região de 1 a 5 KeV. Além do Sn e O, encontrou-se a existência de pico $\text{K}\alpha$ do Cl.

Tabela 8 - Valores de concentrações de elementos determinados por EDX em diferentes filmes de SnO_2 analisados

Amostra	Elementos (%)						F	B
	Sn	O	Si	K	C	Cl		
$\text{SnO}_2/\text{CISP6}$	65,18	3,29	28,39	1,48	0,67	1,0	X	x
$\text{SnO}_2/\text{CISJ2}$	86,23	4,53	5,4	2,3	x	1,36	0,18	X
$\text{SnO}_2/\text{CISJ3}$	42,22	1,1	48,61	4,3	x	1,62	0,3	0,8
$\text{SnO}_2/\text{CISJ6}$	58,24	3,62	26,13	0,7	8,0	2,6	x	0,7

 SnO_2

 SnO_2 e Vidro

 Vidro

Cálculos preliminares de estrutura eletrônica, considerando o Cl como dopante substitucional para as amostras de SnO_2 , indicaram que a partir de 3% de cloro, o nível de Fermi passa do topo da banda de valência para a borda da banda de condução. Além disso, o surgimento de picos nesta região permite explicar tanto

a condutividade constante do material, independente da temperatura (Dos Santos, 2009), como também absorções existentes no infravermelho devido a elétrons livres (Da Silva M. V., 2007).

As análises de EDS confirmaram também o efeito do tratamento térmico comparando dois espectros de EDS de uma mesma amostra antes e depois do tratamento térmico. Nesse caso verifica-se uma variação nas amplitudes das intensidades das linhas de emissão. Particularmente para alguns elementos, essa variação é bastante destacada, como no caso do Se e o In, que apresentam menores pontos de fusão do que o cobre.

Esse comportamento visto na Figura 79 é confirmado a partir dos valores de concentração dos elementos nas amostras CIS1Q e CIS3Q mostrados na Tabela 9.

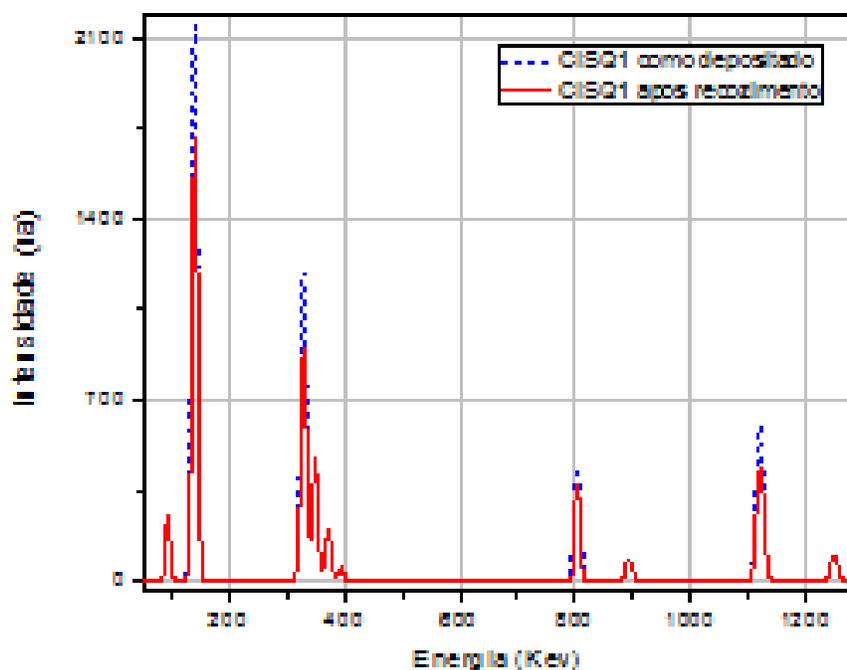


Figura 79 – Espectros de EDX para amostra de CIS1Q antes e depois do recozimento em comparação das intensidades de cada linha de emissão. Como depositado em azul e após recozimento em vermelho.

Tabela 9 – Valores de concentração dos elementos das amostras CIS1Q e CIS3Q antes e depois do recozimento.

Amostra	Condição	Antes tratamento (%)				Depois tratamento(%)			
	T(°C)	Cu	In	Se	Cu/In	Cu	In	Se	Cu/In
CIS1Q	300	9,93	35,33	54,72	0,28	17,88	27,54	54,57	0,65
CIS3Q	300	9,98	41,93	48,1	0,23	22,24	25,25	52,5	0,88

Os valores indicados na Tabela 9 evidenciam que tanto o índio quanto o selênio evaporaram bem mais do que o cobre, que teve seu percentual aumentado em relação aos demais elementos.

Finalmente, os valores apresentados na Tabela 10 indicam a tendência à medida que a concentração de cobre aumenta em relação às proporções normalmente utilizadas neste trabalho (CIS12A e CIS3J). A última linha mostra que a estequiometria está bem próxima daquela que se busca de 25% para Cu e In, e 50% para Se. Esse fato pode também ser verificado através de um espectro das concentrações dos elementos do CIS em função da concentração de cobre na solução de deposição. O In e Se permanecem em torno dos valores ideais (25% e 50%), enquanto o Cu aumenta numa tendência quase que linear. Os valores indicam que valores de Cu acima de 3,5 mmol farão com que a curva cruze o patamar de 25%.

Tabela 10 – Valores de concentrações de elementos determinados por EDX em diferentes filmes de CIS analisados.

Amostra	ELEMENTOS (%)			
	Cu	In	Se	Cu/In
CIS12A	8,7	38,2	51,2	0,23
CIS3J	9,1	20,9	70	0,43
CIS2Q	14,54	25,69	59,76	0,57
CIS1Q	17,88	27,54	54,57	0,65
CIS3Q	22,24	25,25	52,5	0,88

Segundo (Al-Bassam, 1999) a razão Cu/In está diretamente relacionada a morfologia do filme, como foi também observado nesse trabalho. Filmes que apresentaram uma razão Cu/In maior apresentaram cristaltos de maior dimensão, de igual forma o mesmo (Al-Bassam, 1999) indica uma maior diminuição de Se no filme, como pode ser verificado também neste trabalho pelo gráfico da Figura 80.

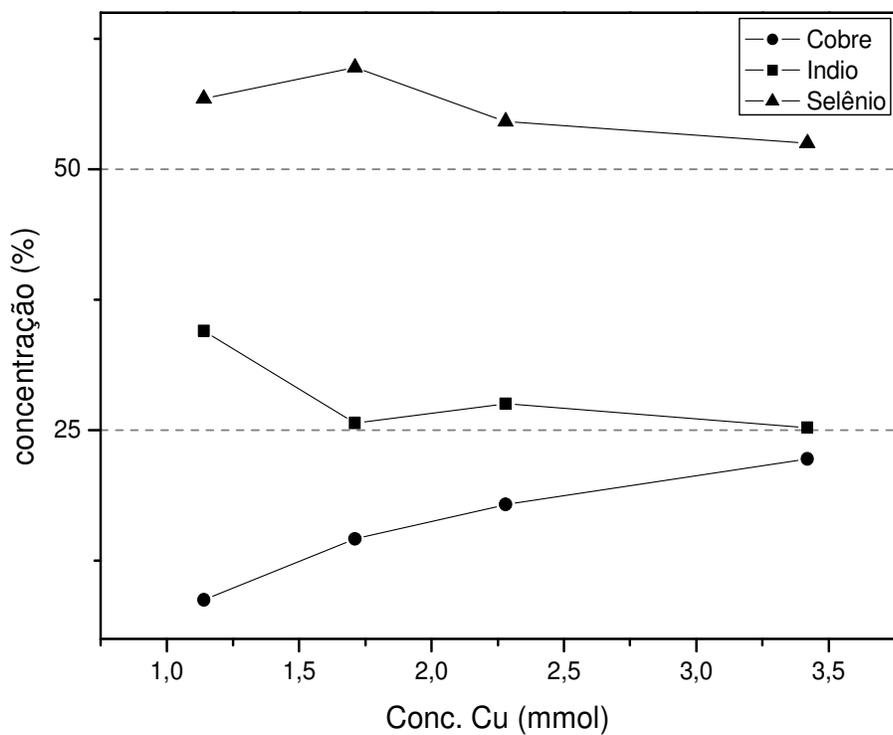


Figura 80 – Espectro de concentração elemental do CIS em função da concentração de cobre na solução de deposição.

Conclui-se, portanto, que as propriedades composicionais das amostras fabricadas estão bastante próximas das propriedades desejadas para esses filmes.

4.3.2. Medidas de XPS

A composição das amostras foi determinada a partir dos picos do carbono, do oxigênio, do selênio, do índio e do cobre. A posição de cada pico é dada na Tabela 11.

Tabela 11 - Energia de ligação dos elementos observados (eV)

Energia (eV)	Se3d5/2	In3d5/2	In3d3/2	Cu2p1/2	Cu2p3/2	O1s	C1s
CuInSe ₂	57,1	443,9	451,1	934,6	954,2	531,8	284,8
InSe	59,2	445,0	452,9	X	X	X	X
CuSO ₄ ?	X	X	X	944,0	962,8	X	X

Em certos casos, foi observado um desdobramento da linha do cobre, particularmente antes do recozimento. Isso pode indicar a presença de duas fases antes do recozimento. Esse desdobramento acontece também de maneira nítida com o selênio; isso pode ser ligado a existência de duas fases, CuInSe₂ e InSe.

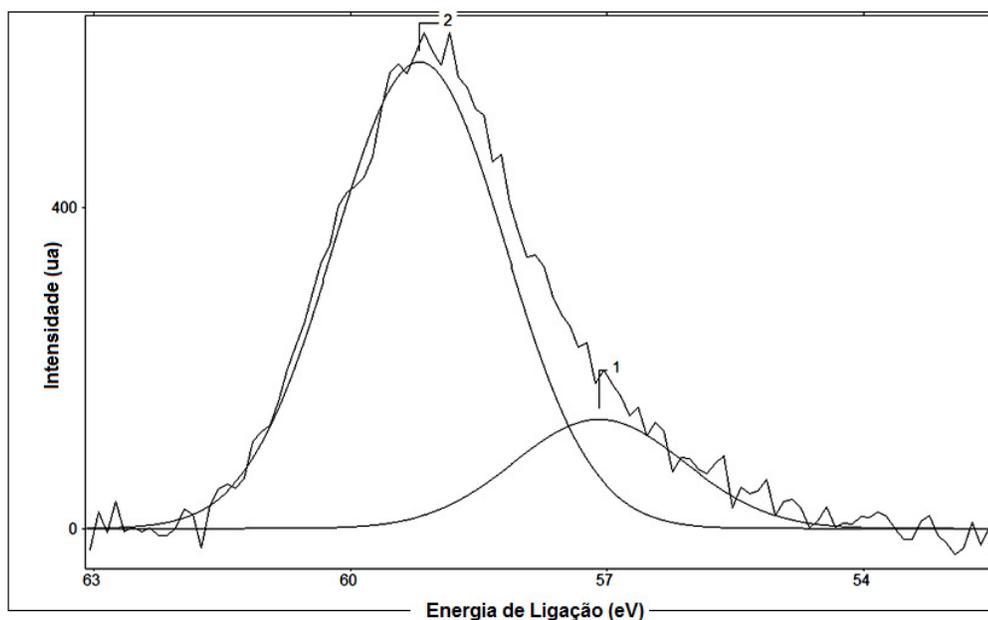


Figura 81 - Linha do Se3d a 57,1 eV e 59,2eV

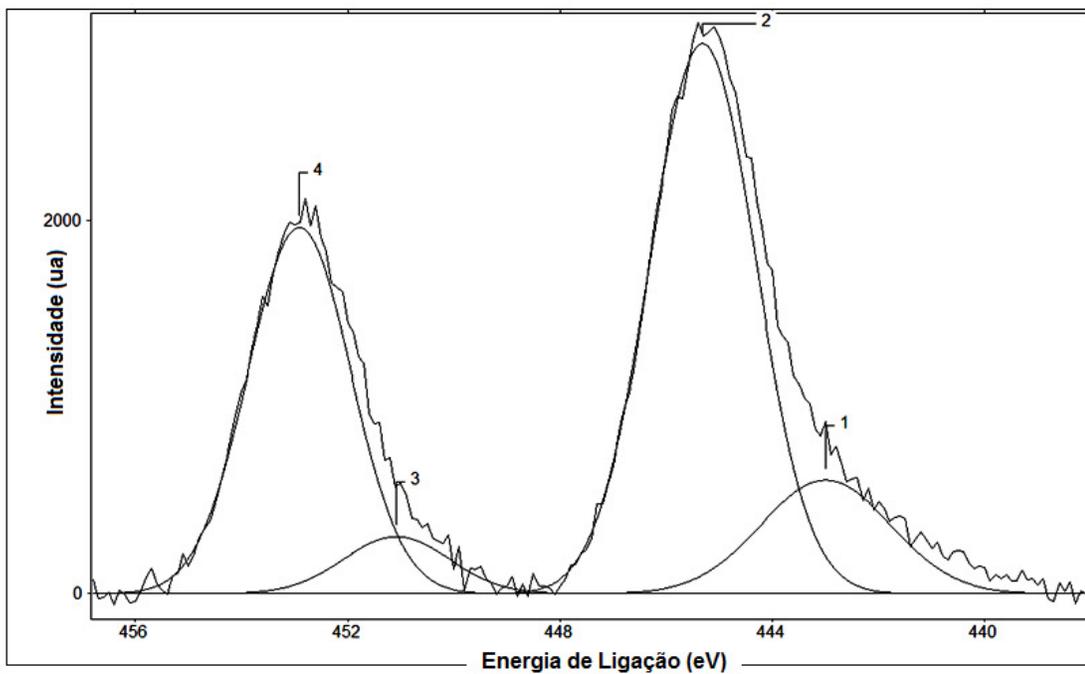


Figura 82 - Linhas do $\text{In}3d_{5/2}$ de 443,0 a 445,3 eV e $\text{In}3d_{5/2}$ de 451,1 a 452,9 eV

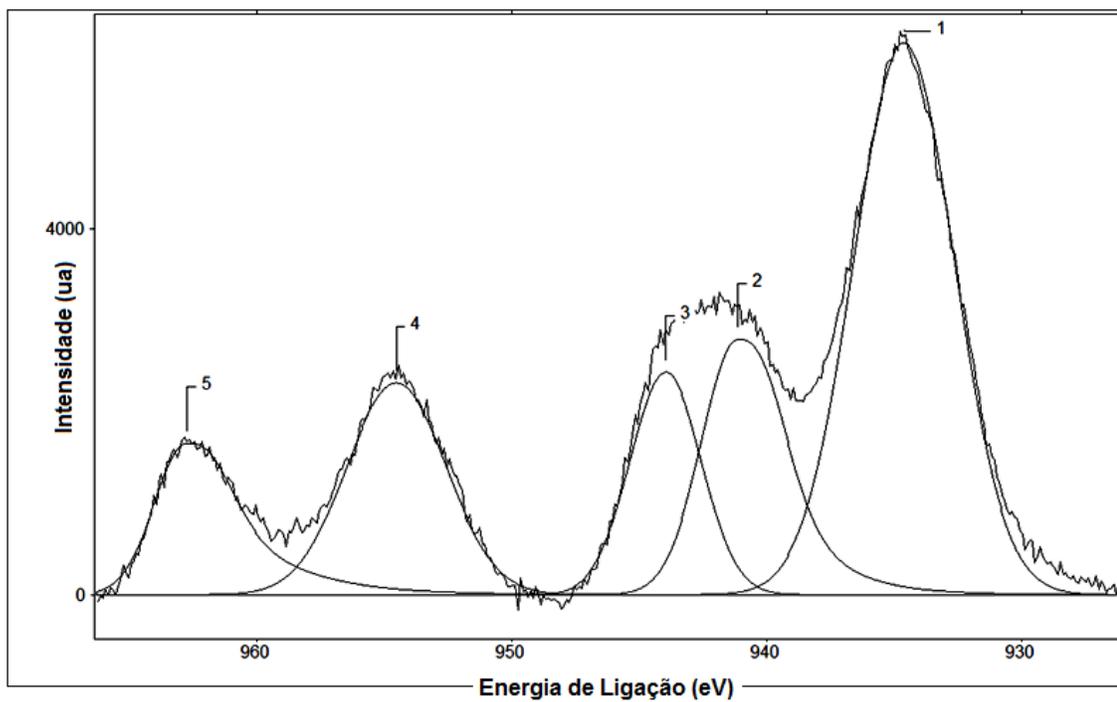


Figura 83 - Linhas do $\text{Cu } 2p_{1/2}$ a 934,6 a 944,0 eV e do $\text{Cu}2p_{3/2}$ de 954,2 a 962,8 eV

4.3.2.1. Análises dos filmes

Ao longo deste trabalho, uma série de amostras foram fabricadas e analisadas por XPS indicando, a partir dos resultados, quais deveriam ser os próximos passos a serem seguidos. A seguir serão apresentados e discutidos alguns resultados encontrados nas análises de algumas séries de filmes analisadas.

(1) Primeira série - 4 amostras

O primeiro resultado surpreendente das análises foi à existência de concentrações de carbono e de oxigênio extremamente elevadas (ver Tabela 12). Esse resultado pode se explicar pelo fato de que a XPS analisa o material somente em uma região muito fina da superfície, da ordem de 5nm. Nessas condições, as impurezas depositadas na superfície da amostra têm uma contribuição importante no espectro.

Tabela 12 - Concentração atômica da primeira série de amostras.

Elemento	Concentração atômica (%)			
	CIS01	CIS02	CIS03	CIS04
<i>C</i>	35,9	33,9	47,9	33,3
<i>O</i>	18,2	17,2	25,8	39,7
<i>Se</i>	30,0	35,5	16,2	6,4
<i>In</i>	7,7	5,9	4,9	16,2
<i>Cu</i>	8,2	7,5	5,2	4,4
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Considerando-se somente os elementos que constituem a composição do CIS, obtém-se os dados indicados na Tabela 13:

Tabela 13 - Concentração em selênio, cobre e índio na primeira série de amostras

Elemento	Concentração atômica (%)			
	CIS01	CIS02	CIS03	CIS04
<i>Se</i>	65,4	72,6	61,6	23,7
<i>In</i>	16,8	12,1	18,6	60,0
<i>Cu</i>	17,8	15,3	19,8	16,3
Total	100,0	100,0	100,0	100,0

A amostra que se aproxima mais da estequiometria ideal para o CIS (2:1:1) é a CIS03, seguida pela CIS01 e a CIS02. A amostra CIS04 parece ter uma grande insuficiência em selênio e um grande excesso em índio.

(2) Segunda série - 5 amostras

Tabela 14 - Concentração atômica das amostras da série CISA

Elemento	Concentração atômica (%)				
	CISA1	CISA2	CISA3	CISA8	CISA9
<i>C</i>	41,02	23,08	33,92	26,34	20,20
<i>O</i>	11,24	9,47	21,46	17,41	8,68
<i>Se</i>	37,65	54,36	24,58	40,83	57,37
<i>In</i>	2,31	5,29	14,06	5,30	5,98
<i>Cu (1)</i>	7,78	7,80	5,98	8,90	7,77
<i>Cu (2)</i>				1,22	-
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Novamente observa-se na Tabela 14 a existência concentrações de carbono e de oxigênio extremamente elevadas. Considerando-se somente os elementos que constituem a composição do CIS, obtém-se uma segunda tabela:

Tabela 15 - Concentração em selênio, cobre e índio nas amostras da série CISA

Elemento	Concentração atômica (%)				
	CISA1	CSIA2	CSIA3	CSIA8	CISA9
<i>Se</i>	78,9	80,6	55,1	72,6	80,6
<i>In</i>	4,8	7,8	31,5	9,4	8,5
<i>Cu (1)</i>	16,3	11,6	13,4	15,8	10,9
<i>Cu (2)</i>	-	-	-	2,2	-
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Nesse conjunto, mostrado na Tabela 15, unicamente a amostra CIS3A se aproxima bastante da estequiometria desejada, sendo o índio em leve excesso e o cobre em déficit.

os três filmes mostrados na Tabela 19, a amostra CIS1E é a que mais se aproximou do percentual desejado. O tratamento térmico provocou o aumento do percentual do índio em todos os filmes. No caso do selênio, observou-se tanto o aumento, nos casos da amostra CIS3E, quanto a diminuição nos filmes CIS1E e CIS2E. No caso do cobre, observa-se de igual forma observa-se tanto aumento quanto diminuição dos percentuais nos filmes.

Além dos resultados das séries mostradas acima, outras séries de amostras foram analisadas por XPS, que apesar de não serem mostradas aqui, contribuíram de igual forma para tomada de decisões dentro do processo de fabricação dos filmes de CuInSe_2 .

A XPS se revelou extremamente útil para evidenciar mudanças nas ligações químicas entre elementos. Ela revelou a presença de, no mínimo, duas fases distintas: InSe e CuInSe_2 .

Para medir as concentrações, seu uso se mostrou difícil, não por causa da inexatidão das medições, mas pelo fato de analisar uma região muito superficial da amostra (da ordem de 5nm), amplificando a presença de elementos externos, como o oxigênio e o carbono. A realização de medidas de concentração em função da profundidade (perfis) utilizando a técnica da erosão iônica permitiria amenizar progressivamente a espessura do filme. Infelizmente, não foi possível aplicar essa técnica durante esse trabalho, devido a uma falha do controle do canhão iônico do XPS utilizado.

Além disso, XPS evidenciou prováveis fenômenos de migração dos elementos como o selênio em função da volatilidade, e ou índio durante o tratamento térmico realizado no vácuo.

4.4 Propriedades ópticas

Além das medidas de transmissão óptica, a determinação da função dielétrica a partir das medidas de XPS contribuiu para descrever as propriedades ópticas.

4.4.1. Espectroscopia de transmissão

Medidas de transmissão foram realizadas sobre um conjunto de amostras, de CIS/SnO₂/Vidro, bem como SnO₂/Vidro, das quais foram determinados os coeficientes de transmissão e de absorção do material, na região do visível até o 2μm no próximo infravermelho.

Os espectros de transmissão do SnO₂ e do CIS/ SnO₂ podem ser verificados na Figura 84, onde o é verificado o efeito do CIS sobre a transmissão do SnO₂.

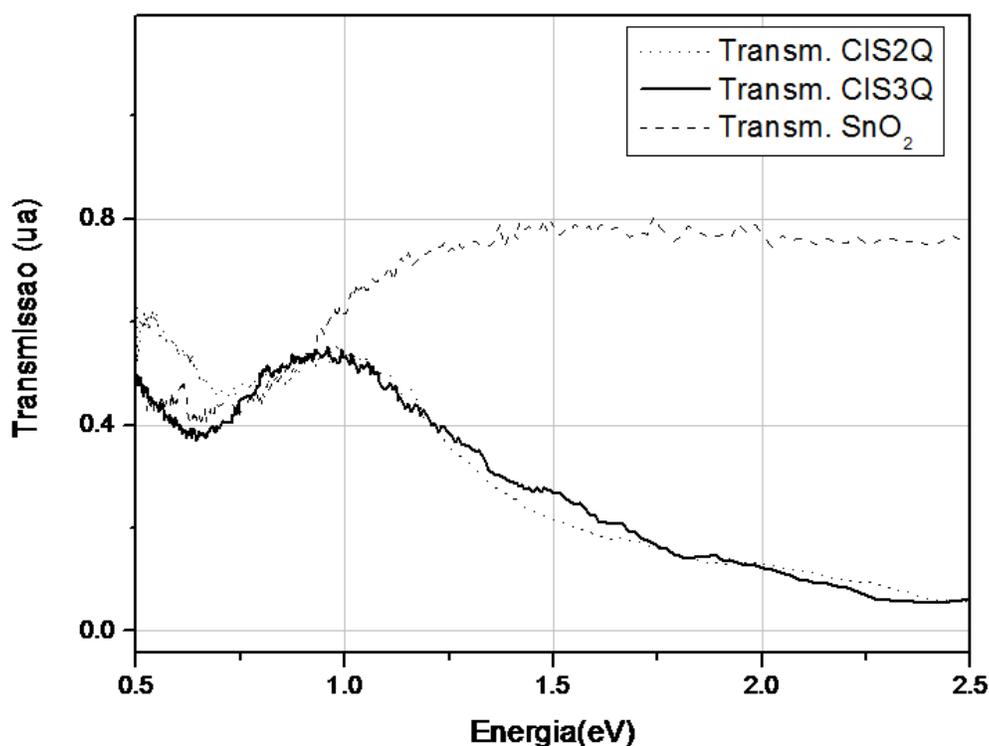


Figura 84 – Espectro de transmissão de SnO₂ em vidro (linha tracejada) e CIS/ SnO₂ em vidro, CIS2Q (linha pontilhada) e CIS3Q (linha cheia).

O filme de SnO₂ apresenta uma boa transmitância que se aproxima de 80% no visível caindo para 40% no próximo infravermelho (PIV) devido ao aumento da reflexão por conta dos elétrons livres no material (Da Silva M. V., 2007). Quando recoberto com CIS é bastante absorvedor, apresentando um máximo em 1eV (1,2 μm), caindo rapidamente em direção do visível.

Das medidas de transmissão do substrato (vidro + SnO₂) e do filme de CIS é possível em primeira aproximação, considerando que os efeitos de interferências são desprezíveis, determinar o coeficiente de absorção dos filmes através da Lei de Beer-Lambert.

$$\alpha(E) = -\frac{\ln(T(E)/T_{sub}(E))}{e} \quad \text{Eq. 79}$$

Sendo $\alpha(E)$ e e o coeficiente de absorção e a espessura do filme de CIS respectivamente, e $T(E)$ e $T_{sub}(E)$ as transmissões do filme e do substrato em função da energia (Figura 85).

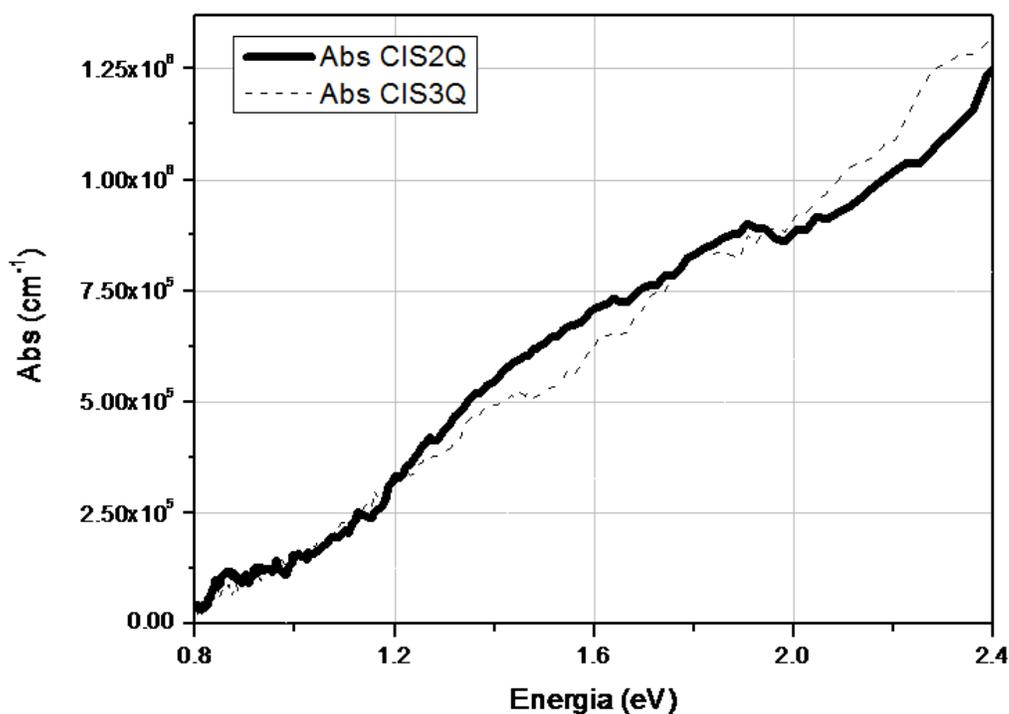


Figura 85 – Coeficiente de absorção das amostras CIS2Q (linha cheia) e CIS3Q (linha tracejada).

A absorção se inicia em torno de 0,8 eV, subindo quase que linearmente, onde a maior absorção ocorre na região visível chegando à ordem de grandeza de 10^6 cm^{-1} (ver Figura 85).

O coeficiente de absorção para semicondutores com transição direta é dado por:

$$\alpha(E) = \sqrt{E - E_g} \quad \text{Eq. 80}$$

Em que E_g é a energia de gap do material.

Nesse caso, é possível determinar o gap a partir do coeficiente de absorção. Conforme pode ser visto na Figura 86, o ponto onde a assíntota à curva do quadrado do coeficiente de absorção toca o eixo das energias representa o gap do material, nesse caso, $E_g = (1,1 \pm 0,05) \text{ eV}$. Esse valor mostra uma grande concordância com valores encontrados por outros autores e por técnicas diversas como pode ser verificado na Tabela 20:

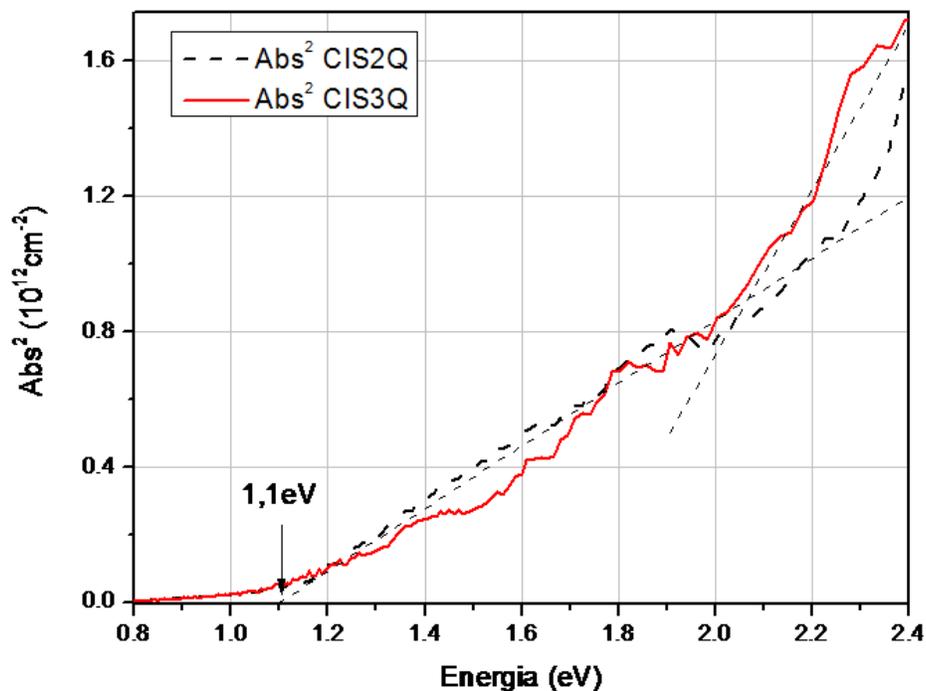


Figura 86 – Quadrado do coeficiente de absorção de energia. A assíntota à curva (reta tracejada) indica um gap de $1,1 \pm 0,05 \text{ eV}$.

Tabela 20 – Tabela de valores de gap de energia para o CIS por diversos autores e técnicas.

Autor	E_g (eV)	Técnica
(Kang, Kim, Choi, & Sung, 2006)	$0,97 \pm 0,02$	Espectrometria UV-VIS-NIR
Esse trabalho	$1,1 \pm 0,05$	Espectrometria VIS-NIR
(Shabane colaboradores., 2006)	$1,04 \pm 0,02$	Estimado conc. de lacunas P_i $= C \cdot \exp(\Delta E_g / 2KT)$
(Shivagane colaboradores., 2007)	$1,08 \pm 0,01$	Elipsometria
Massé TSF 1997	$1,1 / 0,95 / 0,92 / 0,8$	Espectroscopia óptica de transmissão e reflexão
(Araujo, Ortíz, López, & Ortega, 2007)	$1,04 - 1,21$	Espectrometria VIS-NIR

4.4.2. Estudo da função dielétrica

Essa seção apresenta uma comparação dos resultados experimentais obtidos por XPS nas amostras da série CISI (CIS1I, CIS2I e CIS3I), com cálculos teóricos de função dielétrica do CIS, realizados no laboratório de propriedades ópticas (LaPO) com o aplicativo Wien 2K Almeida & Souza, (2010), e na Suécia por Persson, Zhao, Lany, & Zunger, (2005).

Os resultados de cálculo comunicados por Zhao & Persson, 2010 foram obtidos utilizando um método de primeiros princípios baseado na aproximação da função de Green (GW), método que conduz à determinação mais precisa do gap (e da DOS no geral), comparado com a aproximação do gradiente generalizado de Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) ou ao método do funcional do tipo Hartree-Fock de Heyd, Scuseria, and Ernzerhof (HSE).

A comparação dos dois resultados mostra efetivamente que a função dielétrica calculada por Almeida & Souza, 2010 no LaPO (Figura 87) indica um gap para o CIS vizinho de zero, enquanto a função dielétrica calculada por Zhao & Persson, (2010) (Figura 89) indica um gap da ordem de 1 eV, conforme às medidas experimentais.

Os resultados experimentais foram obtidos a partir do espectro de perda de energia (plasmon) dos fotoelétrons In3d. O In3d é um duplê (In3d3/2 e In3d5/2). Isso implicou uma modificação do método de determinação da função dielétrica a partir do espectro de perda de energia, de maneira a eliminar o segundo pico e seu espectro de perda de energia, e obter assim um espectro único.

As amostras são as CIS1I, CIS2I e CIS3I, antes e depois recozimento. Elas foram fabricadas nas seguintes condições de quantidade de matéria: Cu = 1,14 mmol e In = 3,6 mmol para todas as amostras e Se = 3,45 / 3,30 / 3,15 mmol respectivamente. Carga = 10 C, corrente \leq 0,350 mA, espessura = 2,5 μ m. As amostras foram submetidas ao tratamento térmico, sob vácuo de 10^{-8} mbar, na câmara de amostra do XPS, a 430°C por uma hora.

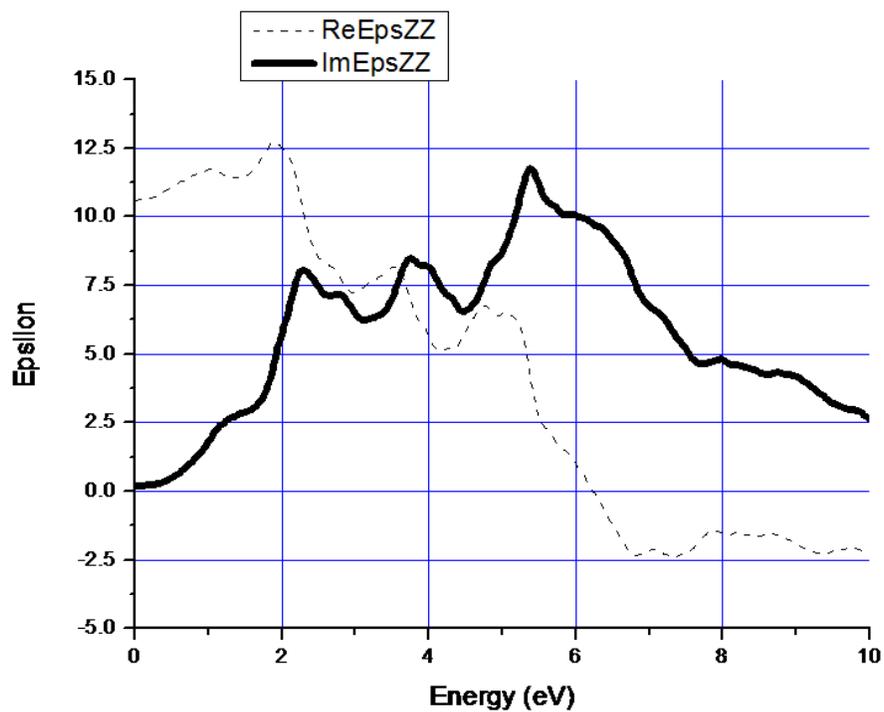
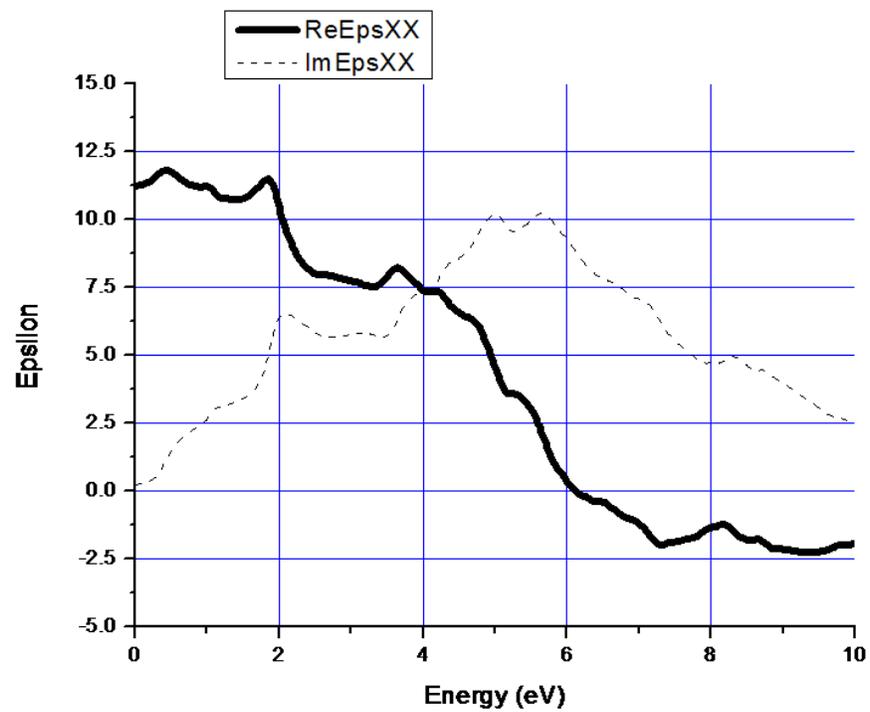


Figura 87 - Função dielétrica de CuInSe_2 nas direções xx (superior) e zz (inferior) calculada no laboratório.

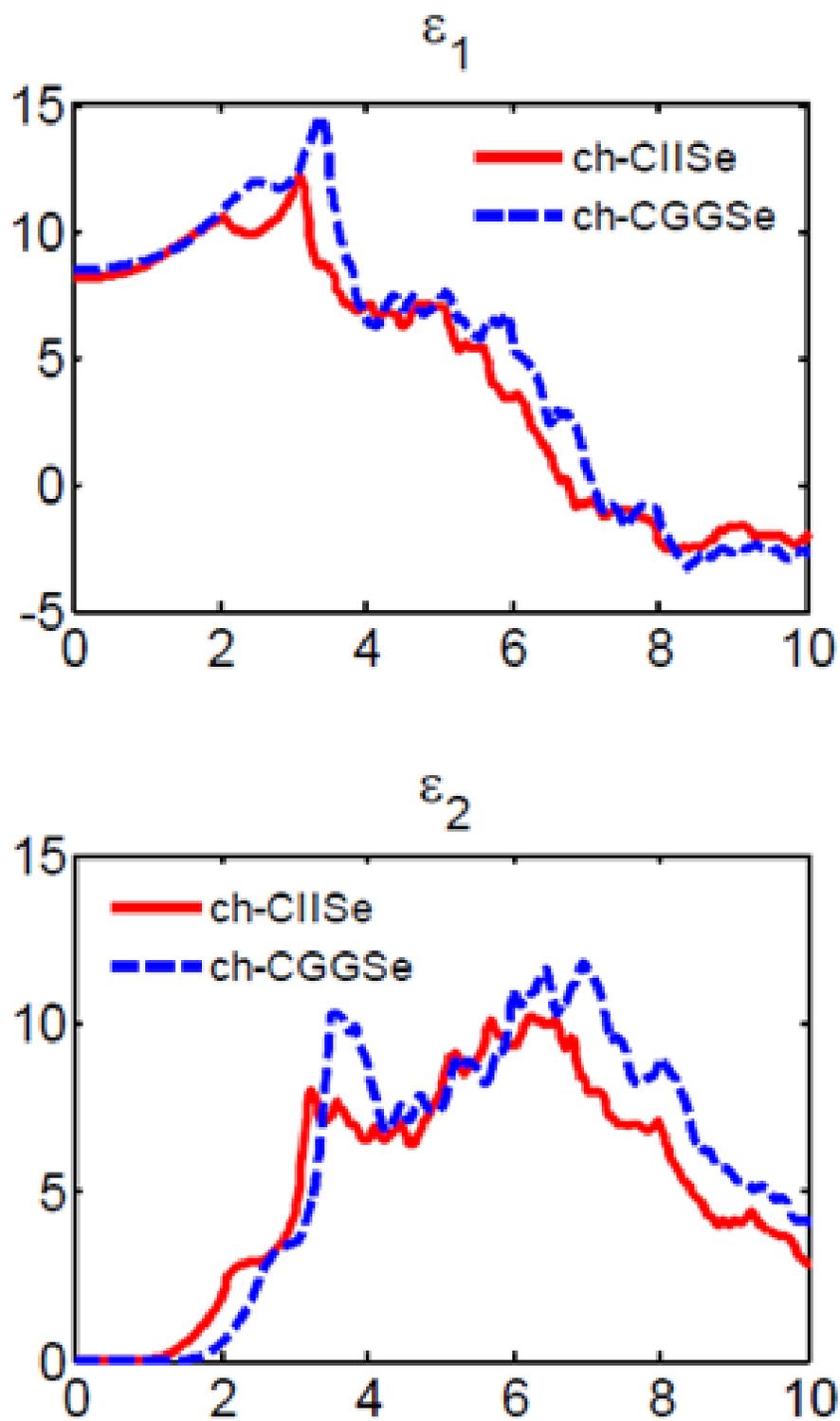


Figura 88 - Funções dielétricas de CuInSe_2 (curva vermelha) e de CuGaSe_2 (curva azul) calculados na Suécia. Parte real (superior) e parte imaginária (inferior).

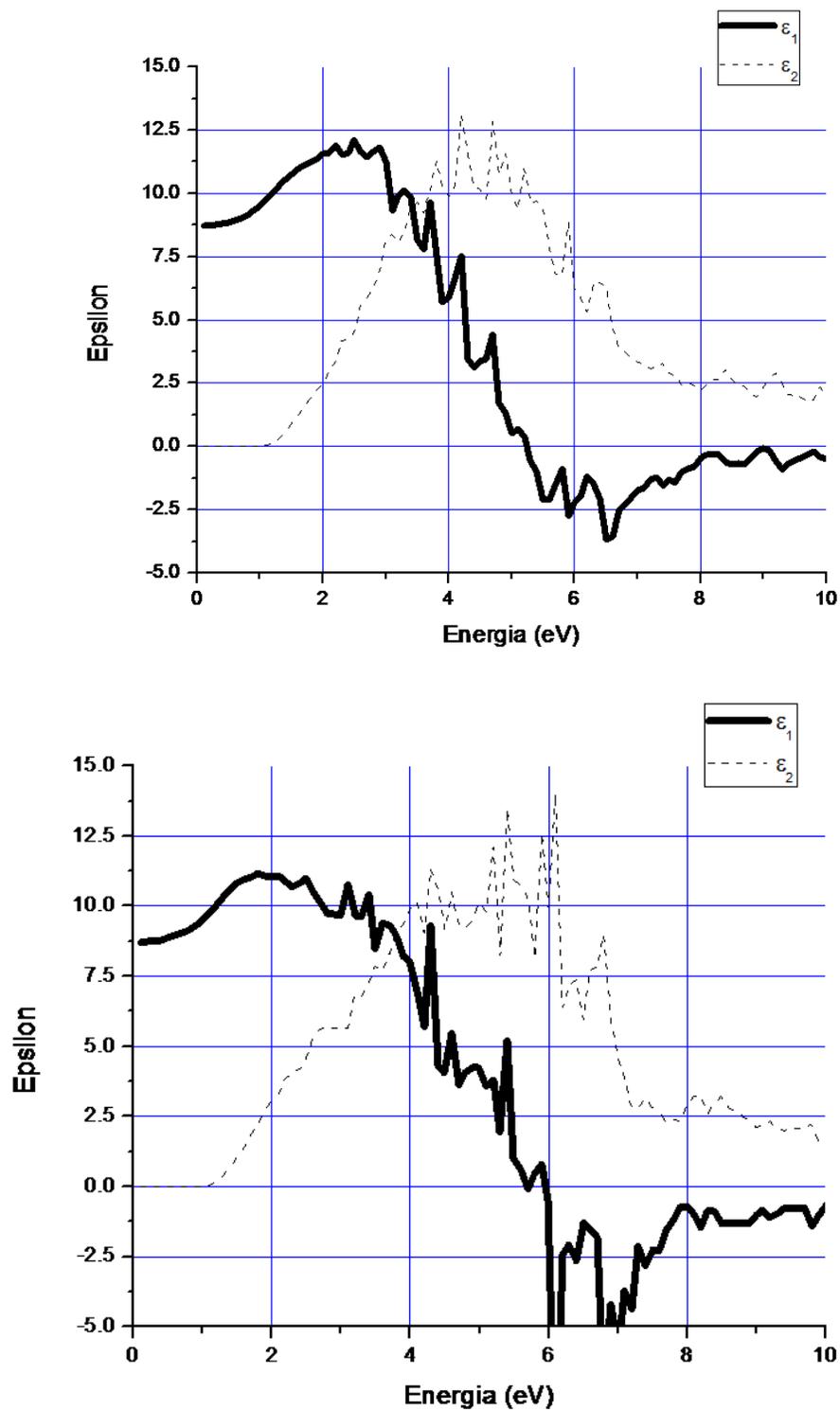


Figura 89 - Função dielétrica determinada por XPS a partir do espectro de perda de energia (plasmon) dos fotoelétrons In3d na amostra CIS1I, antes do tratamento térmico (superior) e depois do tratamento térmico (inferior).

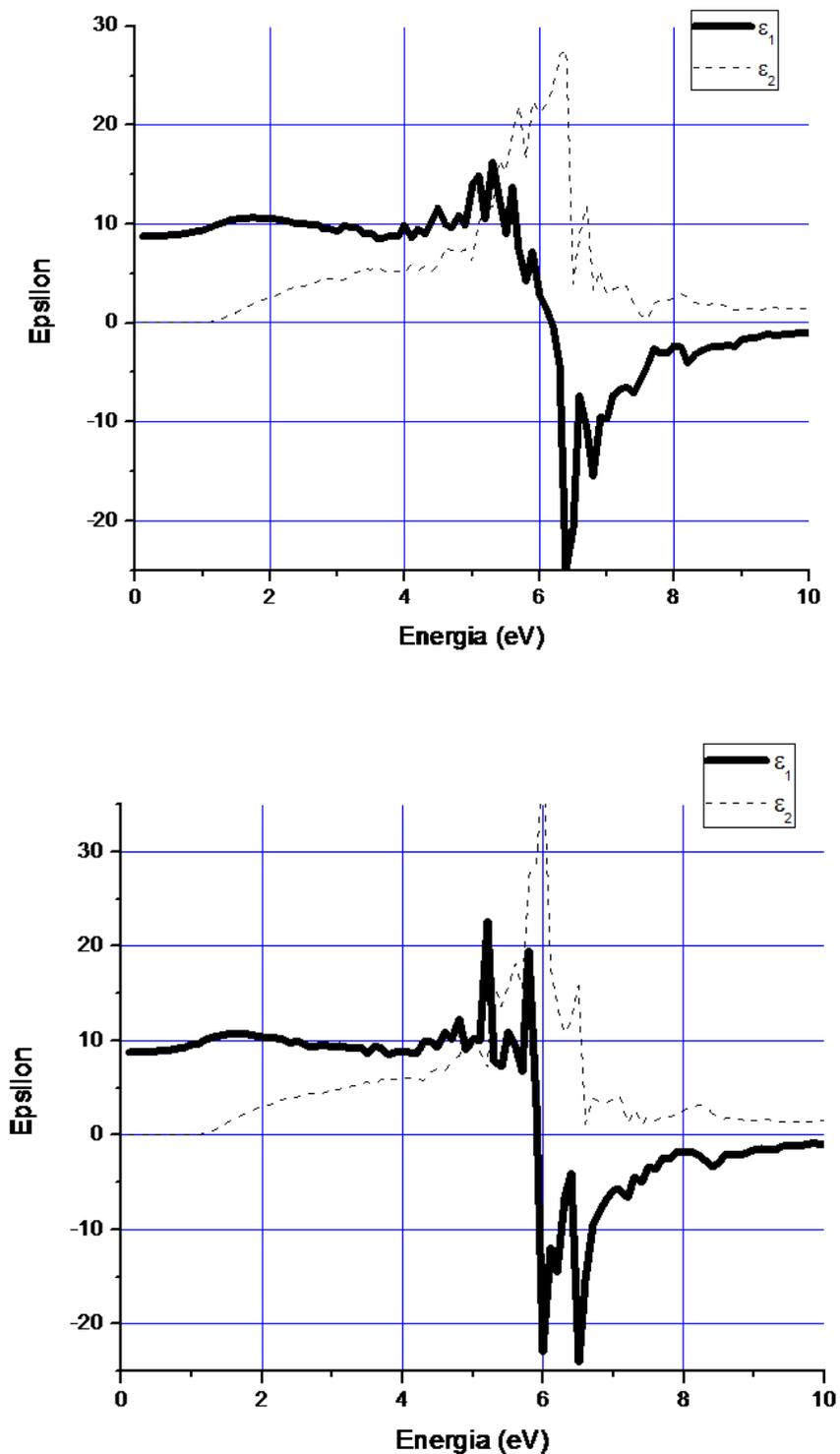


Figura 90 - Função dielétrica determinada por XPS a partir do espectro de perda de energia (plasmon) dos fotoelétrons In3d na amostra CIS2I. Antes (superior) e depois (inferior) do tratamento térmico.

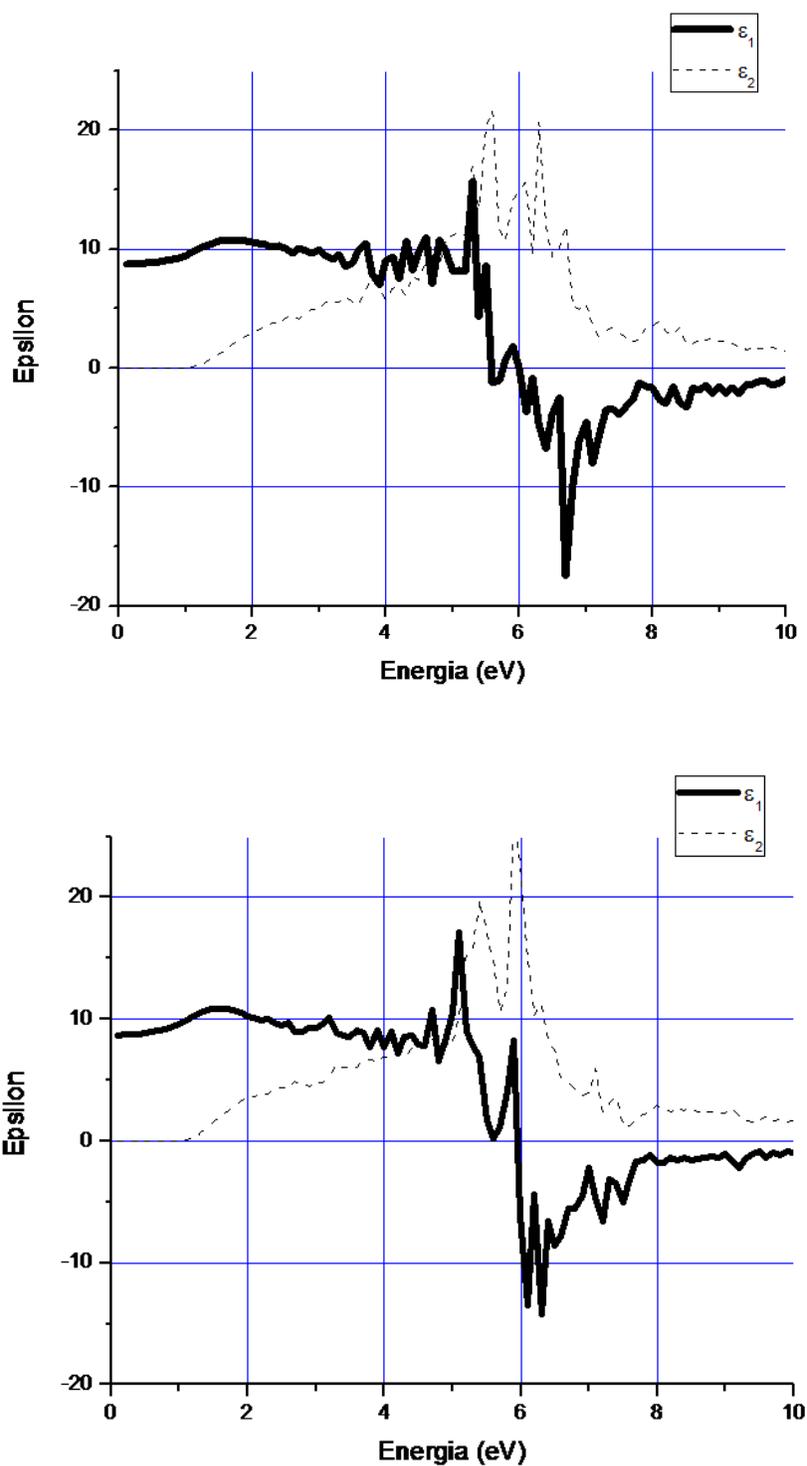


Figura 91 - Função dielétrica determinada por XPS a partir do espectro de perda de energia (plasmon) dos fotoelétrons In3d na amostra CIS3I. Antes (superior) e depois (inferior) do tratamento térmico.

Os resultados de análise de composição e os espectros de valência obtidos por XPS já haviam indicado que a amostra CIS11 era melhor do que as amostras CIS21 e CIS31, essas últimas tendo uma forte propensão a ser InSe e não CuInSe_2 . (Massé e Djessas, 1997)

As Figuras 90, 91 e 92 confirmam essa conclusão: a função dielétrica experimental da amostra CIS11 se aproxima muito da função calculada na Suécia por Persson, Zhao, Lany, & Zunger, (2005) (Figura 88), enquanto as amostras CIS21 e CIS31 (Figuras 90 e 92) revelam uma função dielétrica muito diferente, com um duplo pico estreito em torno de 6 eV e um início de absorção (ϵ_2) muito diferente. Essa função dielétrica se aproxima do que foi calculado no laboratório no caso do InSe (ver Figura 92).

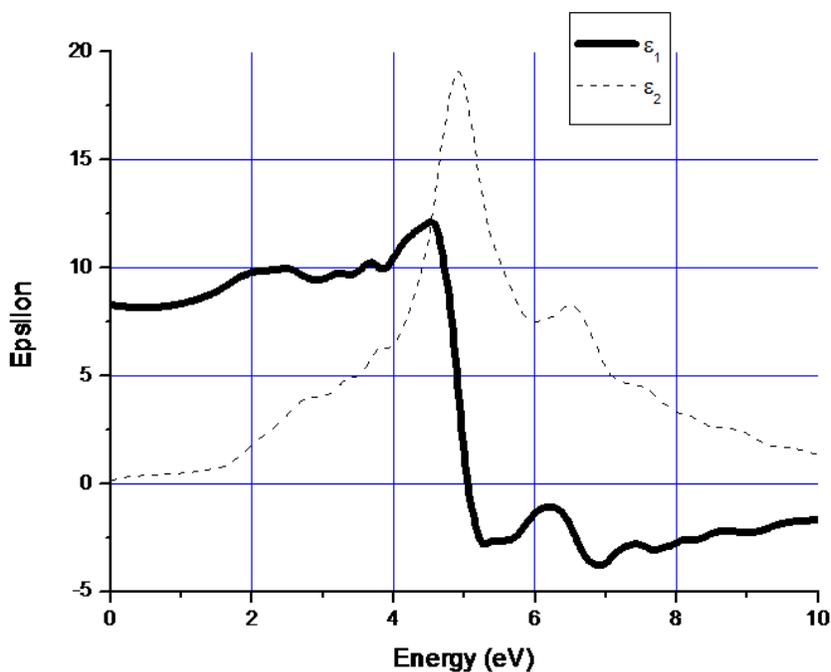


Figura 92 - Função dielétrica de InSe calculada no laboratório por (Almeida & Souza, 2010).

De posse da função dielétrica determinada a partir das medidas de XPS, é possível calcular o coeficiente de absorção do material através da expressão da constante óptica:

$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2}}$$

Eq. 80

E de sua relação com esta:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

Eq. 81

Em que ε_1 e ε_2 são as partes real e imaginária da função dielétrica e λ é o comprimento de onda.

As Figuras 94 e 95 mostram o coeficiente de absorção obtido a partir da determinação experimental da função dielétrica para a amostra CIS1I antes e depois do recozimento.

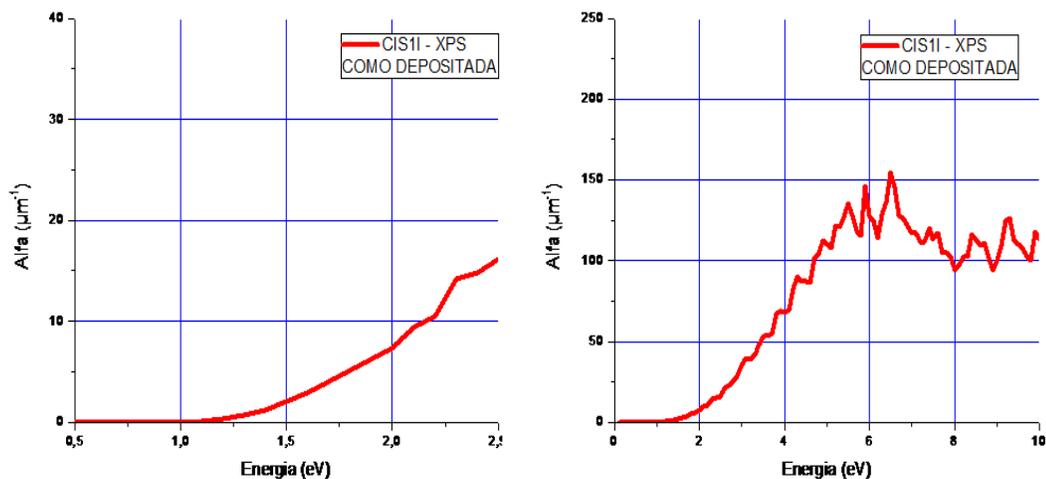


Figura 93 - Coeficiente de absorção (μm^{-1}) medido na amostra CIS1I antes do tratamento térmico.

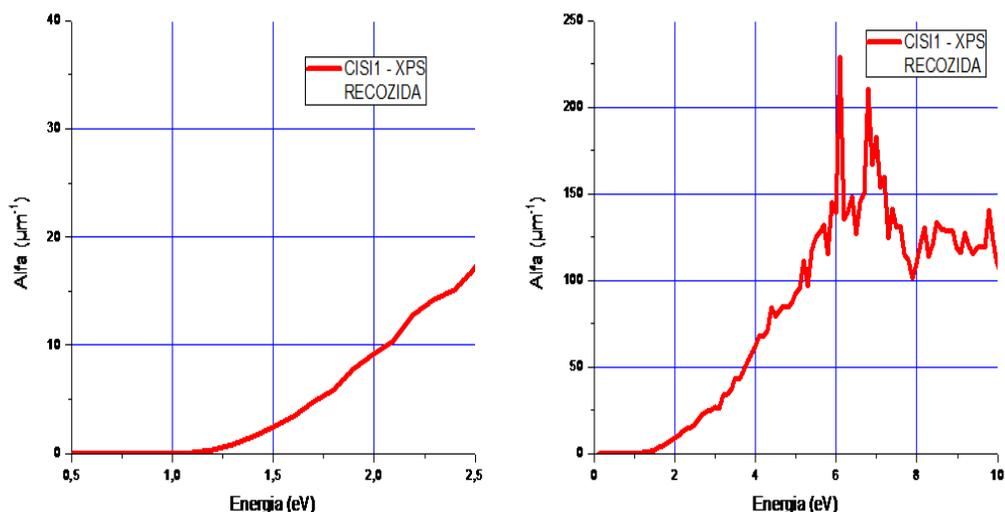


Figura 94 - Coeficiente de absorção (μm^{-1}) medido na amostra CIS11 após tratamento térmico.

As Figuras 96 e 97 dão os coeficientes de absorção teórico, calculados na Suécia e no LaPO. As curvas são bem parecidas, sendo que a absorção encontrada pelos pesquisadores do LaPO começa antes da absorção encontrada pelos pesquisadores da Suécia, em consequência dos modelos utilizados.

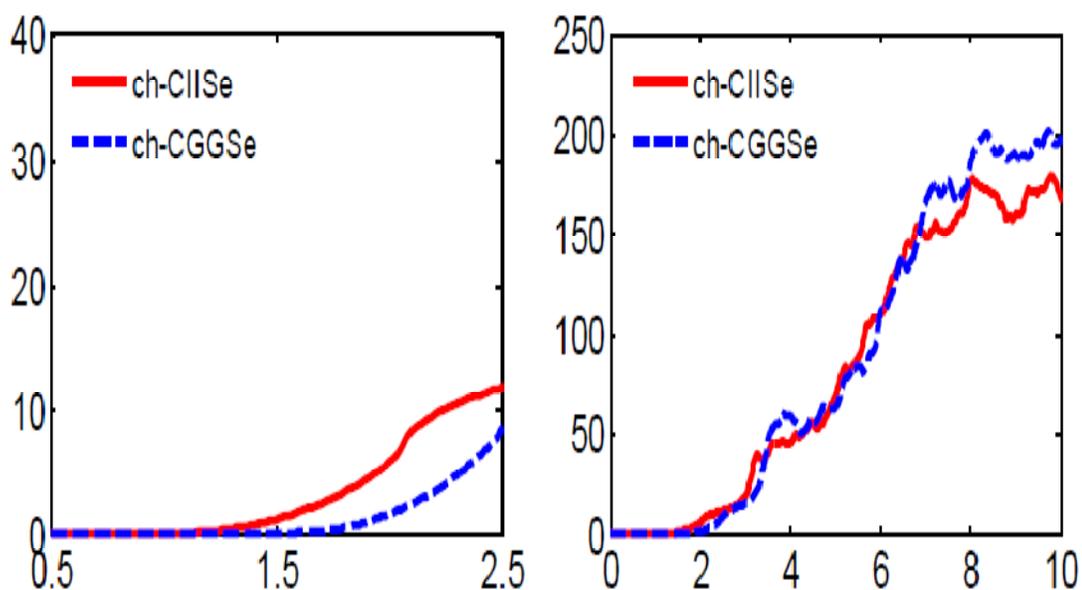


Figura 95 - Coeficiente de absorção (μm^{-1}) calculado na Suécia. Para o CIS, em vermelho, identificado por CISe. Em azul, uma mistura de CIS com Gálio, identificada por CGGSe.

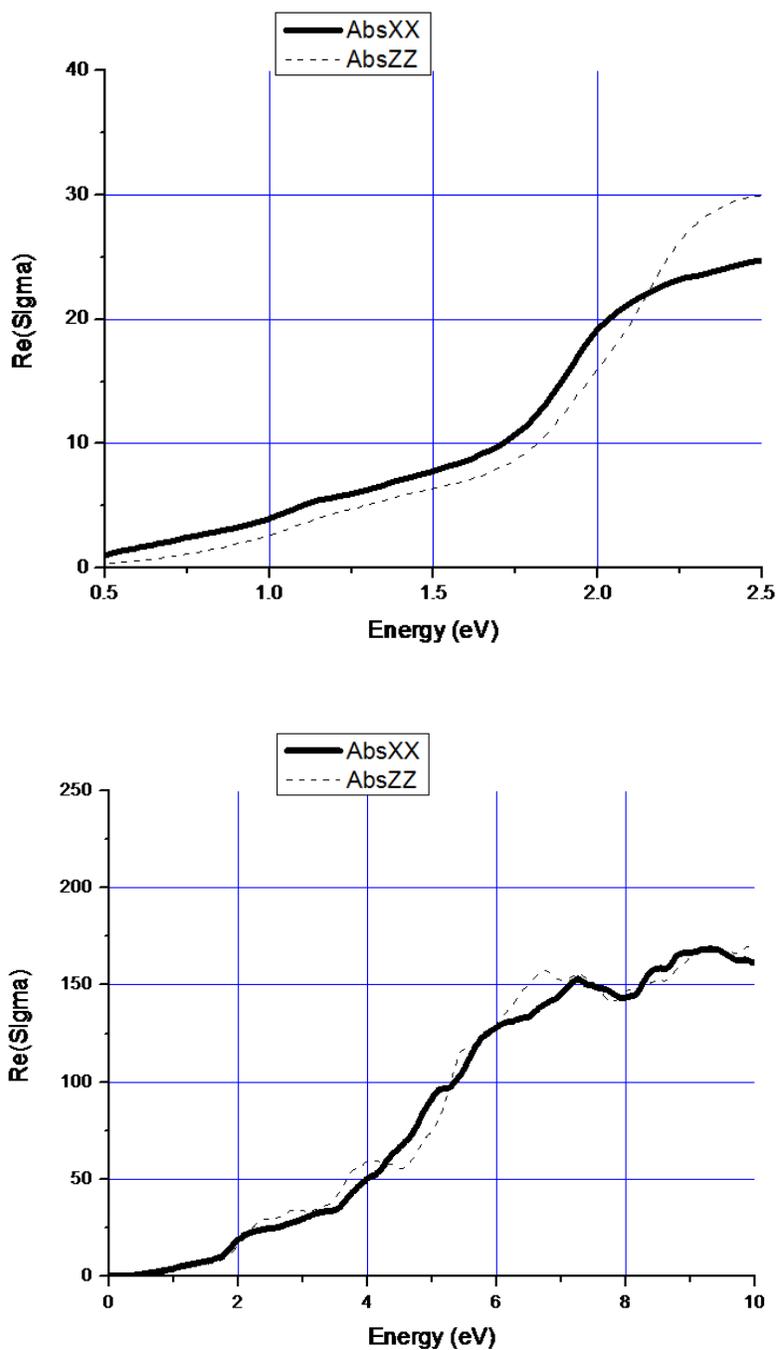


Figura 96 - Coeficiente de absorção (μm^{-1}) nas direções xx e zz calculado no laboratório. Faixa de 2,5 μm (superior) e 10 μm (inferior).

O acordo com o cálculo de Zhao & Persson, (2010), no caso da amostra CIS1I, é bom. Além disso, a amostra uma vez tratada termicamente apresenta uma melhoria, confirmando o benefício do tratamento térmico.

4.5 Propriedades elétricas

Medidas elétricas foram utilizadas para determinação da condutividade e do tipo de portadores presentes nos filmes de CIS fabricados por eletrodeposição. Esses resultados podem ser verificados nas seções seguintes.

4.5.1. Medidas de resistividade

Medidas de resistividade foram realizadas através da técnica de quatro pontas em uma série de amostras de CIS com diferentes concentrações. Essas medidas foram feitas utilizando-se uma fonte de corrente Kethley Modelo 2420-C com voltímetro/amperímetro.

Os resultados das medidas de resistividade de algumas amostras são mostrados na Tabela 21, onde são também apresentados valores de condutividade.

Tabela 21 – Tabela de valores de resistividade e condutividade de CIS

Amostra	Resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Condutividade ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
CISH1	22,3	0,045
CISH2	22,2	0,045
CISH3	61,93	0,015
CISE1	24,9	0,040
CISE3	6651,8	1,5E-4
CISG2	670,4	0,002
CISG3	297,9	0,003
CISI1	20,4	0,049
CISI2	25,9	0,039
CISI3	320,5	0,003
CISJ4	30,5	0,033
CISJ1	17,6	0,057
CISP1	31,9	0,031
CISQ1	2,1	0,48
CISQ2	2,1	0,48
CISQ3	2,4	0,42

Alguns filmes medidos apresentaram valores de resistividade bastante elevados, em comparação com a maioria das amostras medidas. No entanto, aqueles com as concentrações mais próximas da desejada apresentam os valores mais baixos de resistividade (células em destaque), sendo esses valores típicos para dispositivos fotovoltaicos (Alaa & Afify, 2008).

Gorley e colaboradores., 2008, através de medidas de resistividade (condutividade) em função da temperatura, no range de 62,5 - 330K, mostrou que filmes de CIS com portadores do tipo p apresentam valores de resistividade (condutividade) em concordância com os apresentados na tabela acima (ver Tabela 21).

Aqueles filmes que apresentam uma estequiometria mais próxima à desejada (série CISQ), também apresentam os menores valores de resistividade (maiores de condutividade), estando em bom acordo com valores encontrados na literatura (Singh, Singh, & Chandra, 1986) (Hankare, Rathod, Chate, & Jadhav, 2010).

4.5.2. Determinação do tipo de portadores

Amostras com várias composições (com razões $Cu/In < 1$ e $Cu/In > 1$) foram analisadas. Todas as amostras fabricadas foram do tipo p. Segundo Massé (TSF, 1996), o tipo de semicondutor está relacionado com a razão Cu/In , filmes ricos em Cu seriam sempre do tipo p, enquanto que filmes com excesso de In podem ser do tipo p ou n, nesse trabalho todas as amostras até então fabricadas apresentaram excesso de In.

A Tabela 22 mostra as composições de algumas amostras determinadas por EDX bem como o tipo de semicondutor. Nesse trabalho, constata-se um comportamento inverso: o tipo p é obtido com filmes pobres em Cu ($Cu/In < 1$).

Tabela 22 – Tabela de concentrações de elementos de algumas amostras de CIS fabricadas e do tipo de portadores.

Amostra	Conc. Cu In Se Razão Cu/In				Tipo de portador
CIS6P	8,97	32,16	58,87	0,28	P
CIS8P	8,14	34,90	56,96	0,23	P
CIS9P	7,60	37,79	54,61	0,20	P
CIS1Q	14,5	25,7	59,7	0,56	P
CIS2Q	17,8	27,5	54,5	0,65	P
CIS3Q	22,2	25,5	52,3	0,87	P

Os valores das concentrações indicam uma melhora considerável nas proporções dos filmes analisados, sem, no entanto, alterar o tipo de portadores majoritários nas amostras. Conforme foi discutido nos resultados das análises de EDS, a variação quase linear das concentrações à medida que a concentração de Cu é aumentada (em 1,5x, 2x e 3x), mostra que a estequiometria ideal está prestes a ser alcançada, e conseqüentemente um dispositivo com qualidades satisfatórias para a fabricação de uma célula fotovoltaica baseada em CuInSe₂.

4.5.3. Medidas de efeito Hall

Foram feitas medidas de efeito Hall nas amostras de série CISQ no intuito de determinar a concentração bem como confirmar o tipo de portadores no material. As medidas foram realizadas em um eletroímã vertical HV-4H da Walker LDJ Scientific, cujo campo magnético foi medido através gaussímetro portátil MG-4D também da Walker LDJ Scientific, e com o auxílio de uma fonte de corrente Kethley Modelo. 2420-C com voltímetro/amperímetro.

Avaliando que depois de uma pequena região (próxima aos pontos de contato) a corrente se distribui por toda seção condutora da amostra (CIS + SnO₂), de modo que tem-se duas correntes paralelas, uma no CIS e outra no SnO₂, onde em uma primeira estimativa ter-se-ia um coeficiente de proporcionalidade dado por:

$$\frac{I_{CIS}}{I_{SnO_2}} = \frac{\sigma_{CIS}e_{CIS}}{\sigma_{SnO_2}e_{SnO_2}} \quad \text{Eq. 82}$$

Em que σ_{CIS} , σ_{SnO_2} , e_1 e e_2 são as condutividades e as espessuras dos filmes de CIS e de SnO₂ respectivamente.

Dessa forma, conhecendo-se as condutividades e espessuras para cada camada, pode-se deduzir a corrente que realmente passa no filme de CIS e estimar a concentração de portadores no material (CIS), na hipótese de que a tensão Hall medida é a tensão gerada no CIS, sem influência do filme de SnO₂.

De posse dos valores de condutividade (Dos Santos, 2009) e da espessura (Da Silva M. V., 2007) do SnO₂, a estimativa que se faz para a corrente paralela a interface no CIS é dada pela expressão:

$$I_{CIS} = \frac{\sigma_{CIS} e_{CIS}}{\sigma_{SnO_2} e_{SnO_2} + \sigma_{CIS} e_{CIS}} I_0 \quad \text{Eq. 83}$$

O esquema que representa a associação das resistências dos filmes de CIS + SnO₂ é mostrado na Figura 97, onde a corrente I_0 injetada na superfície do filme de CIS, se divide entre os dois filmes.

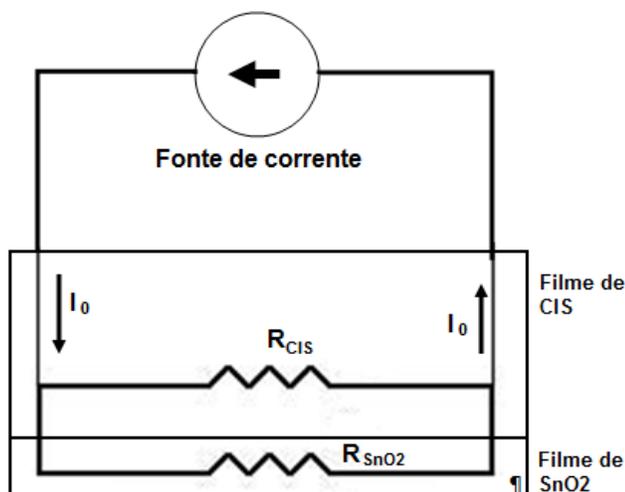


Figura 97 - Representação esquemática da associação dos filmes em termos de resistências elétricas.

A corrente injetada para a medida Hall foi de 100 mA e o campo magnético de 6.630 Gauss. Os valores de concentração de portadores e o coeficiente hall, determinados a partir da tensão Hall (médio) medida, são apresentados na Tabela 23:

Tabela 23 – Medidas de efeito Hall.

Amostra	$V_{Hmédio}$ (mV)	Concentração n ($10^{17}/cm^3$)	R_H (cm^3/C)	ρ ($\Omega.cm$)	μ ($cm^2/V.s$)
CISQ1	2,3	1,08	57,96	2,1	27,6
CISQ2	2,4	1,02	61,32	2,1	29,2
CISQ3	2,6	0,938	66,72	2,4	27,8

Os valores apresentados neste trabalho estão em bom acordo com muitos outros autores (Champness, Cheung, & Shih, 2006). Massé & Djessas, (TSF, 1997) encontraram valores de $6 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ a $2 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ para filmes de CIS tipo p depositados sobre SnO_2 . Shaban, Mobarak, & Nassary, (2006) fizeram medidas de condutividade em função da temperatura, além de medidas Hall encontrando para temperatura ambiente uma condutividade de $0,148 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ e uma concentração de portadores de $1,09 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$. Além disso, concentrações variando entre $2 \cdot 10^{17}$ e 10^{20}cm^{-3} foram encontradas por Guenoun e colaboradores (1996). Todos esses valores corroboram os valores apresentados neste trabalho.

Capítulo 5

Discussão e Conclusão:

Neste capítulo serão discutidos os resultados mais importantes das análises realizadas nos filmes finos de CIS através das diversas técnicas experimentais aplicadas, além da conclusão deste trabalho e as perspectivas de trabalhos futuros.

5.1 Discussão dos resultados

A determinação das concentrações ideais para se fabricar filmes finos a partir de soluções aquosas por eletrodeposição é um dos pontos cruciais nestas técnicas de deposição, e de igual forma foi neste trabalho. As concentrações utilizadas para cada precursor determinam qual o percentual de cada elemento será depositado no substrato. E como foi constatado nas medidas de voltametria, a própria mistura favorece, ou não, a redução de um ou outro elemento sobre o substrato.

Além disso, pelo fato do processo de eletrodeposição não ser um processo “linear”, ou seja, as proporções diluídas no eletrólito nem sempre serem as mesmas depositadas no substrato, grande parte do trabalho resumiu-se em estudar as proporções de cada composto que levariam a uma estequiometria ideal.

A hipótese proposta aqui neste trabalho (ver seção 2.3.2) para justificar a necessidade do aumento da concentração de cobre na solução de preparação é validado pelos próprios resultados encontrados nas amostras da série CISQ através de medidas de EDX. A variação, quase linear, do percentual de cobre nessas novas amostras confirma que o índio, por possuir uma maior massa, possui um coeficiente de difusão menor do que o cobre e o selênio. Os resultados encontrados induzem a uma razão de preparação entre os compostos, quase igual à estequiometria desejada: $1\text{Cu}:1\text{In}:2\text{Se}$. O leve aumento na concentração de cobre na solução de preparação resultará no percentual desejado.

Os resultados encontrados das análises experimentais realizadas nos filmes finos de CIS eletrodepositados em substrato de SnO_2 dopado, principalmente as análises composicionais, levantaram uma importante questão a cerca do elemento que realmente funciona como dopante do SnO_2 . Apesar de ter sido fornecido pela empresa Flexitec como FTO (fluorine tin oxide ou $\text{SnO}_2:\text{F}$), em quase todas as

análises realizadas nos filmes, tanto as de SnO₂ puro (sem depósito de CIS) quanto às aquelas com depósito, não foram encontradas evidências de presença apreciável de flúor, com exceção das amostras CIS2J e CIS3J, que apresentaram quantidades ínfimas desse elemento (menos de 0,3%), deixando margem para dúvida quanto a sua real presença.

Para o SnO₂ ser formado pela técnica de pirólise de spray, utiliza-se, entre outros, cloreto diacetil de estanho ou cloreto de estanho di-amônio como precursor. Coincidentemente, o Cl foi verificado sistematicamente em quase todas as análises, tanto de EDX quanto de XPS, indicando que o elemento não é totalmente descartado no momento da fabricação como se espera. Além disso, sendo o Cl elemento pertencente ao mesmo grupo do flúor, grupo 17, desempenharia o mesmo papel que o flúor, no tocante a doação de elétrons ao SnO₂.

Como citado na seção 3.5, a inclusão do Cl em substituição ao oxigênio, seria suficiente para explicar as principais propriedades observadas no SnO₂ dopado: alta condutividade, independente da temperatura, e alta refletividade no infravermelho, devido a presença de elétrons livres no material. A conclusão que se chega é que as propriedades desses filmes de SnO₂, utilizados como substrato para depósito do CIS, são alteradas pelo Cl e não pelo F.

Quanto às medidas realizadas no XPS, apesar da dificuldade em avaliar as concentrações, as análises na região da banda de valência trouxeram informações valiosas quanto à estrutura dos filmes formados, possibilitando inclusive comparar com resultados de outros autores já aceitos pela comunidade científica, e validar esses resultados encontrados. A função dielétrica determinada aqui encontra-se em bom acordo com resultados teóricos apresentados. Além disso, verifica-se também uma boa concordância com as medidas ópticas de absorção, que levam a uma energia de gap na faixa de 1 eV.

As medidas elétricas também evidenciaram as propriedades procuradas para os filmes de CIS, tanto no tocante ao tipo de portadores e sua concentração no material, quanto grandezas mais imediatas como resistividade e condutividade.

A hipótese assumida para o cálculo da concentração, a partir de medidas de efeito Hall, de que as camadas dos filmes CIS + SnO₂ funcionam como duas resistências associadas em paralelo encontra sustentação teórica no modelo utilizado para medidas de resistividade pelo método de quatro pontas, já que os fatores de correções dão conta das interfaces entre o filme estudado e o substrato,

nesse caso CIS e SnO₂ dopado (semicondutor + condutor). Além disso, a confirmação do tipo de portador, tanto nesse método quanto no método da “*hot probe*”, e a concentração encontrada corroboram a hipótese aqui assumida.

5.2 Conclusão

Filmes finos de CuInSe₂ sobre substrato de SnO₂ dopado foram eletrodepositados a partir de solução aquosa contendo sais e óxidos, de modo satisfatório. Os filmes fabricados apresentam propriedades adequadas para aplicações em células fotovoltaicas.

A estrutura experimental montada durante a realização deste trabalho, no Laboratório de Propriedades Ópticas junto com o Laboratório do Grupo de Química de Coordenação no Instituto de Química possibilitaram a reprodutibilidade na fabricação e caracterização desses filmes e de filmes que venham a ser fabricados futuramente.

As caracterizações realizadas evidenciaram todas as propriedades importantes nesses filmes, garantindo a validade de todos os processos seguidos para sua fabricação.

As análises de EDX e MEV mostraram que a melhor estequiometria encontrada, para esse sistema, foi aquela cuja concentração de cobre, índio e selênio estão na razão ($\geq 3,42$):(3,6):(6,89), em valores de mmol.

A morfologia da superfície dos filmes formados no momento da fabricação apresentou maior densidade e homogeneidade para os filmes com a proporção estequiométrica mais próxima da ideal. Os efeitos das formações dos dendritos são reduzidos devido a uma maior nucleação.

As medidas elétricas confirmam que os filmes fabricados apresenta portadores do tipo p, e as concentrações estão em acordo com os valores medidos por outros autores.

5.3 Perspectivas

Agora que o método de deposição de filmes de CIS por eletrodeposição é bem dominado e o material obtido bem caracterizado, o próximo passo será de fabricar uma célula fotovoltaica. Para isso, será necessário:

1. Depositar eletrodos metálicos para formar um dispositivo prático.
2. Verificar que a junção do filme de SnO_2 e do filme de CIS (heterojunção) forma um diodo.
3. Verificar que a iluminação desse diodo gera uma corrente elétrica.

Se o resultado for positivo, poderá se estudar a possibilidade de melhorar esse dispositivo, afinando as concentrações de cobre, índio e selênio em torno da estequiometria (1:1:2) de modo a aperfeiçoar a tensão de circuito aberto e a corrente de curto circuito.

Talvez, serão necessários alguns ajustes no sentido de melhorar a estrutura do material (controle do modo de crescimento e do tamanho dos cristais através do ajuste da corrente ou da adição de um complexante).

Se o resultado não for satisfatório, uma solução seria inserir uma fina camada transparente de CdS, conhecido por ser do tipo n e formar uma heterojunção no caso da célula de CdS-CdTe (o CdTe sendo o absorvedor de luz). Nesse caso, a deposição do CIS seria feita sobre um filme metálico e a camada de SnO_2 seria realizada numa última etapa.

Outra possibilidade é de formar uma homojunção: variando as concentrações de cobre, índio e selênio em torno da estequiometria (1:1:2), é possível, como foi demonstrado nesse trabalho, formar um filme de tipo p, mas seria possível formar também uma segunda região de tipo n. Isso poderia ser feito através de dois banhos de concentrações de precursores diferentes.

Em médio prazo a perspectiva é de demonstrar a viabilidade da fabricação de um dispositivo fotovoltaico com filmes de CuInSe_2 fabricados por eletrodeposição e filmes de SnO_2 fabricados por pirólise de spray em nosso próprio laboratório, montando dessa forma um ciclo completo para a fabricação de células fotovoltaicas.

Bibliografia

1. Abushama, J., Noufi, R., Johnston, S., Ward, S., & Wu, X. (2005). Improved performance in CuInSe₂ and surface modified CuGaSe₂ solar cells. *NREL*, 1 - 4.
2. Alaa, A. A., & Afify, H. (2008). Growth, microstructure, optical and electrical properties of sprayed CuInSe₂ polycrystalline films. *Materials Research Bulletin* 43, 1539–1548.
3. Al-Bassam, A. (1999). Electrodeposition of CuInSe₂ thin films and their characteristics. pp. 192-197.
4. Almeida, J., & Souza, T. (Dezembro de 2010). Calculos teóricos de densidade de estado. *Comunicação privada*. Salvador, Bahia, Brasil.
5. Araujo, J., Ortíz, R., López, R., & Ortega, J. M. (2007). Electrochemical growth of CuInSe₂ thin film on different substrates from alkaline medium. Characterization of the films. *J Solid State Electrochem* 11, 407–412.
6. Bahaj, A. (2002). *Renew. Energy*, 27, 097-105.
7. Bard, A. J. (1980). *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. John Wiley e Sons.
8. Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (1980). *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. John Wiley e Sons.
9. Bereznev, S. K. (2002). CuInSe₂ / Polypyrrole (Polyaniline) Photovoltaic Structures. *Proceedings of the 14th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion*. Rauris, Salzburg, Österreich.
10. Bernard, M., Plapp, M., & Gouyet, J. (2003). Mean-field kinetic lattice gas model of electrochemical cells. *Physical review E* 68, 011604-1 - 011604-14.
11. Beyhan, S., Suzer, S., & Kadirgan, F. (2007). Complexing agent effect on the stoichiometric ratio of the electrochemically prepared CuInSe₂ thin films. *Solar Energy Materials & solar cells*, 91.
12. Beyhana, S. S. (14 de December de 2007). Complexing agent effect on the stoichiometric ratio of the electrochemically prepared CuInSe₂ thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, pp. 1922-1926.
13. Bhattacharya, R. N. (1983). *J. Electrochem. Soc.*, 2040.

14. Bouraiou, A., Aida, M., Mosbah, A., & Attaf, N. (3 de Setembro de 2009). Annealing time effect on the properties of CuInSe₂ grown by electrodeposition using two electrodes system. *Brazilian Journal of Physics*, pp. 543-546.
15. Bourzac, K. (25 de Novembro de 2009). *Origami Solar Cells*. Acesso em 07 de Novembro de 2010, disponível em Technology Review: <http://www.technologyreview.com/biomedicine/24012/>
16. Bube, R. H. (1998). *Photovoltaics materials*. Singapore: Imperial College Press.
17. 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*, v. 255, 1874 - 1879.
18. Canestrato, C. D. (2010). *dispositivos fotovoltaicos organicos: Estudo de camadas ativas e eletrodos*. Curitiba: UFP.
19. Champness, C., Cheung, T., & Shih, I. (2006). Electron-to-hole mobility ratio in p-type bridgman-grown CuInSe₂ from room temperature transport measurements. *IEEE Xplore Digital Library*, 512 - 515.
20. Chaure, N. B., Young, J., Samantilleke, A. P., & Dharmadasa, I. M. (2004). *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 81, , 125.
21. Chen., Z.-J., Chou, -C., & P.-K. (2003). *J. Appl Phys* 42, , 6790.
22. Chou, C., & Wang, Y.-F. (2002). *J. Appl Phys* 41, , 5941.
23. Chraïbi, F., Fahoume, M., Ennaoui, A., & Delplancke, J. L. (2001). *Phys. Stat. Sol.*, 373 .
24. COMETTA, E. (1978). *Energia solar - Utilização e empregos práticos*. São Paulo: Hemus-Livraria Editora Ltda.
25. Contreras, M. A., Egaas, B., Ramanathan, K., Hiltner, J., Swartzlander, A., Hasoon, F., et al. (1999). *Prog. Photovolt.: Res. Appl*, pp. 311-316.
26. da Silva, A. F. (2004.). "Electronic and optical properties of rutile titanium dioxide.". *Physica Status Solidi B-Basic Research*, , v. 1, p. 241-244.
27. da Silva, A. F., Pepe, I., Persson, C., S., J., Almeida, Araújo, C. M., et al. (2004). "Optical Properties of Oxides Compounds PbO, SnO₂ and TiO₂." *Physica Scripta, Suecia*, , 180-183, .

28. Dante, G. (2 de Abril de 2010). *Kyosemi Sphelar – spherical micro solar cell*. Acesso em 07 de Novembro de 2010, disponível em Rob Aid: <http://www.robaid.com/tech/kyosemi-sphelar-spherical-micro-solar-cell.htm>
29. David, D., Godet, C., Girard, S. A., & Solal, F. (2010). Determination of the dielectric function of amorphous semiconductors from angular photoelectron energy-loss spectra. *Plasmons: Theory and Applications - NovaScience - Submitted*.
30. Deepa, K., Jayakrishnan, R., Vijayakumar, K., Kartha, C., & Ganesan, V. (2009). Sub-micrometer thick CuInSe₂ films for solar cells using sequential elemental evaporation. *Solar Energy* 83 , 964 - 968.
31. Dergacheva, M., Uranov, K., & Pen' kova, N. (3 de September de 2009). Electrodeposition of CuInSe₂ films onto a molybdenum electrode. *Journal Applied Chemistry* , pp. 653-658.
32. Desserrières, R. M.-C. (2000). Conversion photovoltaïque,. *CNRS Physics and Applications of Semi-conducteurs (PHASE) Laboratory, Club CRIN*.
33. Djessas, & Massé. (1997). X-ray photoemission studies and energy-band diagrams of (In,Se)–CuInSe₂ /SnO₂ heterostructures. *J. Appl. Phys.* 82 , 825 - 830.
34. Djessas, K., Abatchou, A., & Massé, G. (2000). Diffusions in (In,Se) - Cu(In,Ga)Se₂/SnO₂ thin film structures. *Journal of Applied Physics* , 57105715.
35. Dos Santos, E. S. (2009). Medida de Condutividade de Semicondutores em baixa temperatura. *Tese de Mestrado* . Salvador, Bahia, Brasil: Instituto de Física da UFBA.
36. Duc, T. M. (2000). Analyse de surface par ESCA : Principe et instrumentation,. *Techniques de l'Ingénieur* .
37. Eberspacher, C., Pauls, K. L., & John, P. (2009). Non-vacuum Thin-film CIGS Modules. *Materials Research Society* , 345-347.
38. Eberspacher, C., Pauls, k., & Serra, J. P. (2003). Non-vacuum Thin-film CIGS Modules,.
39. Edamura, T., & Muto, J. (1994). *J. Mater. Sci.* 5, .

40. Egerton, R. F. (1996). Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope,.
41. Eguer, B. (1993). Énergie solaire photovoltaïque. *Ellipses éditions Marketing* .
42. Fthenakis, V. M., Morris, S. C., Moskowitz, P. D., & Morgan, D. L. (1999). *Prog. Photovolt.:Resp. Appl* , pp. 489-497.
43. G. Golan, A. A. (2006). Hot probe method for evaluation of impurities concentration in semiconductors. *Microeletronic Journal* , 37.
44. Garg, P., Garg, A., Rastogi, A. C., & Garg, J. C. (1991). *J. Phys. D: Appl.*
45. Giroto, E. M. (2002). Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova* , 25.
46. Gorley, P., & al, e. (14 de August de 2008). electron properties of n- and p-CuInSe₂. *Solar energy* , pp. 100-105.
47. Goust, J. (1992). *Le solaire pour tous*. Paris: Le Courrier du livre.
48. Green, M. A. (1995). *Silicon Solar Cells Advanced Principles and Practice*. Autralia: Rare Autralian Books.
49. Guenoun, K., Djessas, K., Guasatavino, F., & Massé, G. (May de 1996). p- and n-type CuInSe₂ thin films grown by close-spaced vapour transport. *Thin Solid Films* , pp. 45-51.
50. Guillemoles, J., Kronik, L., & Rau, U. (2000). *J. Phys. Chem. B* .
51. Hankare, P., Rathod, k., Chate, P., & Jadhav, A. M. (2010). Preparation and characterization of CuInSe₂ thin films by chemical bath deposition technique. *Journal of alloys and compounds* , 78 - 81.
52. Hmida, B. H., & M., D. (2003). Comparaison du pouvoir tampon des milieux sulfate avec et sans glycine utilisés pour l'élaboration des couches minces de CuInSe₂ par électrodéposition. *J. Soc. Alger. Chim.*, , 63-73.
53. IEA. (2002). *Agreement on the Production and Utilization of Hydrogen*. Colorado: Carolyn C. Elam National Renewable Energy Laboratory.
54. IEA. (2010). *CO2 Emissions from Fuel Combustion*. Cancún Mexico: IEA.
55. Jaffe, J. E., & Zunger, A. (1983).

56. Jianzhuang, L., Xiujian, Z., & Donglin, X. (Fevereiro de 2007). Electrodeposition and characterization of CuInSe₂ thin films for solar cells. *Journal of Wuhan University of Technology - Mater Sci.* , pp. 140-143.
57. K.K., Showa Shell Sekiyu. (07 de Setembro de 2009). ANNUAL REPORT 2009. 22 - 29. Tokyo, Japão.
58. Kaelin, M., & al, e. (2005). Low-cost CIGS solar cells by paste coating and selenization. *Thin Solids Films*, 480-481 , pp. 486-490.
59. Kampmann, A., Rechid, J., Thyen, R., Wulff, S., & Mihhailova, K. (2004). 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. , Paris.
60. Kang, S. H. (2006). Characterization of electrodeposited CuInSe₂ (CIS) film. *Electrochimica Acta* , 4433-4438.
61. Kapur, V. K., Bansal, A., Le, P., & Asensio, O. I. (1 de Maio de 2003). Non-vacuum processing of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells on rigid and flexible substrates using nanoparticle precursor inks . *Thin Solids Films* , pp. 53-57.
62. Kemell, M., Ritala, M., & Leskel, M. (2005). Thin Film Deposition Methods for CuInSe₂ Solar Cells. *Solid State and Materials Sciences* , 30.
63. Kim, D. G. (2001). String ribbon silicon solar cells with 17.8% efficiency. *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells* , 231-235.
64. Klenk, R. (2001). *Thin Solid Films* , 387, .
65. LINDBERGt, O. (30 de June de 1952). Hall Effect. *PROCEEDINGS OF THE I.R.E.* , pp. 1414 - 1420.
66. Long, F., Wang, W., Du, J., & Zou, Z. (2009). CIS(CIGS) thin films prepared for solar cells by one-step electrodeposition in alcohol solution. *Journal of Physics: Conferences Series* 152 , 1 - 4.
67. Lourenço, P., & Oliveira, S. (2007). *Células Fotovoltaicas*. Coimbra: FCTUC.
68. LUIZ, A. M. (1985). *Como aproveitar a energia solar*. Editora Edgard Blücher Ltda.
69. Luther, J. e. (2004). *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*.

70. Magalhães, É. C. (Fevereiro de 2006). Propriedades Ópticas de Filmes Finos de Dióxido de Estanho. *Programa de Pós-Graduação em Física - UFBA* . Salvador, Bahia, Brasil.
71. Maiti, T., & Maiti, C. (2009). Design & Technology of Integrated Systems in Nanoscale Era. *4th International Conference on* (pp. 136 - 139). Cairo: 4th International Conference on .
72. Marton, L. (1959). *Methods of Experimental Physics*. New York: Academic Press.
73. Massé, G., & Djessas, K. (23 de Agosto de 1995). A new photovoltaic effect from CuInSe₂ (or related materials)/SnO₂ structures. *Thin solid films* , pp. 137-138.
74. Maycock, P. (1997). Cost reduction in PV manufacturing impact on grid-connected and building-integrated markets. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 47 , 37 - 45.
75. McAleese, J., O'Brien, P., & Otway, D. J. (1998). Chem. Vap. Deposition.
76. McEvoy, A., & Markvart, T. (2003). *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*. Kidlington: Elsevier LTDA.
77. Nakamura, S., Sugawara, S., Hashimoto, A., & Yamamoto, A. (1998). Composition control of electrodeposited Cu-In-Se layers for film CuInSe₂ preparation. *Solar energy Materials and Solar Cells* 50 , 25 - 30.
78. Neumann, H. (1986). *Sol. Cells* , 317-333.
79. Niki, S., Fons, P. J., Yamada, A., Kurafuji, T., Chichibu, S., Nakanishi, H., et al. (1996). High quality CuInSe₂ films grown on pseudo-lattice-matched substrates by molecular beam epitaxy.
80. nouvelle, L. (09 de outubro de 2003). Acesso em agosto de 2007, disponível em L'Usine nouvelle.
81. Oliveira, M., Azevedo, M., & Cunha, A. (2002). A voltametric study of the electrodeposition of CuInSe₂ in a citrate electrolyte. *Thin Solid Films* 405 , 129 - 134.
82. PALZ, W. (1981). *Energia solar e fontes alternativas* . Hemus-Livraria Editora Ltda.

83. Pamplin, B., & Feigelson, R. (15 de Junho de 1979). Spray pyrolysis of CuInSe₂ and related ternary semiconducting compounds . *Thin Solid Films* , pp. 141-146.
84. Partain, L. E. (1995). *Solar Cells and Their Applications*,. New York: John Wiley & Sons,.
85. Pern, F. J., Noufi, R., Mason, A., & Franz, A. (1991). *Thin Solid Films* .
86. Person, C., Zhao, Y., Lany, S., & Zunger, A. (2005). n-type doping od CuInSe₂ and CuGaSe₂. *Physical Review B* 72 , 035211-1 - 035211-14.
87. Pierson, H. O. (1999). *Handbook of chemical deposition*. New York: Noyes Publications.
88. Qiu, S., Lam, W., Qiu, C., & Shih, I. (1997). ZnO/CdS/CuInSe, photovoltaic cells fabricated using chemical bath deposited CdS buffer layer. *Applied Surface Science* , 764-767.
89. Ricaud, A. (1997). Photopiles solaires – . *Presses polytechniques et universitaires romandes* .
90. Robertson, J. (2002). *Mater. Sci. Eng. R* 271 , 1–153. .
91. Roca, V., Garcia, A., Rodriguez, A., Barrito, C., & Rodriguez, A. (2007). Electrodeposited CuIn(S,Se)₂ films for low cost high efficiency solar cell applications: microstructural analysis. *Spanish Conference on Electron Devices* , (pp. 146 - 149). Spanish.
92. Roman, L., Valaski, R., Canestraro, C., Magalhães, E., Persson, C., Ahuja, R., Da Silva, A.F. (18 de Janeiro de 2006). Optical band-edge absorption of oxide compound SnO₂. *Applied Surface Science* 252 , pp. 5361–5364.
93. Sadigov, M. S., zkan, M. O., Bakacsiz, E., & Altunbas, M. (1999). *J. Mater. Sci.* , 34.
94. Sanyo, s. (2007). *Amorphous Sillicon Solar Cells*. Sanyo semiconductor Co. LTDA.
95. Scharifker, B., & Hills, G. (1983). *electrochemica Acta*, 28 (7) , 879.
96. Schroder, D. K. (1990). Semiconductor Material and Device Characterization. *John Wiley & Sons: New York* , p. 3.

97. SEAH, D. B.-M. (1993). Practical surface analysis. *John WILEY & SONS. Vol. 1, second edition.*
98. Shaban, H., Mobarak, M., & Nassary, M. (July de 16 de 2006). Characterization of CuInSe₂ single crystal. *Physica B* , pp. 351-354.
99. Shivagan, D., Dale, P., Samantilleke, A., & Peter, L. (23 de January de 2007). Electrodeposition of chalcopyrite films from ionic liquid eletrolytes. *Thin Films Solid* , pp. 5899-5903.
100. SHRIVER, D. F. (2003.). *Química Inorgânica. 3a edição.* . São Paulo.: Ed. Bookman.
101. Da Silva, M. V. (2007). Estudo de filmes finos de SnO₂ por espectroscopia infravermelha. *Estudo de filmes finos de SnO₂ por espectroscopia infravermelha* . salvdor.
102. Da 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.
103. Da Silva, M. V., David, D., & Roman, L. S. (2009). Desenvolvimento de janelas com superfícies opticamente seletivas para painéis solares térmicos planos. Florianópolis.
104. Singh, R., Singh, S., & Chandra, S. (1986). Electrodeposited semiconducting CuInSe₂ films: Preparation, structural and electrical characterization. *J. Phys. D: Appl. Phys* , 1299 - 1309.
105. Smith, A., & al, e. (1996). Growth of CuInSe₂, Cu(In,Ga)Se, and CuIn(Se& films on SnO₂ thin film substrates. *Thin Solid Films 278* , 82-86.
106. Stanbery, B. (2002). Optical growth and characterization of CuInSe₂ crystallographic polytypes. *J. of Appl. Phys. 93* , 3599 - 3604.
107. STF. (2007). *Amorphous Silicon Technology*. Acesso em 15 de July de 2010, disponível em Solar Thin Films Inc: http://www.solarthinfilms.com/active/en/home/photovoltaics/amorphous_silicon_technology.html
108. Sugiyamaa, M., Kinoshitaa, A., Miyamaa, A., Nakanishia, H., & Chichibub, S. (2008). Formation of Zn-doped CuInSe₂ films by. *Journal of Crystal Growth* , pp. 794–797.

109. Suntola, T. (1995). *Proceedings of the PV CON '95*. Kruger.
110. Suri, U. S. (1999). *Appl. Physics A* , 131-147.
111. Tiwari, A. N., Blunier, S., Filzmoser, M., Zogg, H., Schmid, D., & Schock, H. W. (1994). Characterization of heteroepitaxial CuIn₂Se₅ and CuInSe₂ layers on Si substrates. pp. 3347-3349.
112. Tomas, S. A., Palomino, R., Lozada, R., da Silva Jr., E. F., Vasconcelos, E. A., Azevedo, W. M., Persson, C.; Pepe, I.; David, D. G. F.; Da Silva, A. Ferreira, (2005). "Optical and electronic characterization of the band structure of blue methylene and rhodamine 6G-doped TiO₂ sol-gel nanofilms. *Microelectronics Journal* , 570-573.
113. Tougaard, S. (1997). Universality Classes of Inelastic Electron Scattering Cross-sections. *Surface and Interface Analysis* , vol. 25, 137-154.
114. Tseng, B.-H., Lin, S.-B., & Yang, D.-G. (s.d.). Preparation of high-quality CuInSe₂ thin films by molecular beam epitaxy.
115. Velez, H.-J. K. (2010). "Aqueous soft matter based photovoltaic devices". *Journal of Materials Chemistry* .
116. Volobujeva, O., Kois, J., Traksmaa, R., Muska, K., Bereznev, S., Grossberg, M., et al. (2008). Influence of annealing conditions on the structural. *Thin Solid Films* .
117. Wasim, S. (1986). *Sol. Cells* 16, , 16.
118. Wasin, s. (1986). *Sol. Cells* , 289-316.
119. Wei S, Z. S., & Zunger, A. (1999). *J. Appl. Phys.* 85, , pp. 7214–7218.
120. Werner, W., & et al. (2001). Eletron probe microanalysis inverse modeling. *Surf. Interface Anal.* 31 , 141.
121. Wulpi, D. (2008). Understanding how components fail. *Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares* . São Paulo, São Paulo, Brasil.
122. Zhao, H., & Persson, C. (2010). *Optical properties of Cu(In,Ga)Se₂ and Cu₂ZnSn(S,Se)₄*. Suécia: Comunicação privada.

123. Zunger, A. (2001). Defects in Photovoltaic Materials and the Origin of Failure to Dope Them. *NCPV Program Review Meeting* (pp. 1 - 4). Lakewood, Colorado: NREL/CP-590-31034.