



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

**Desenvolvimento de células solares baseadas na
tecnologia de filmes finos de CuInSe_2**

Yuri Hamayano Lopes Ribeiro

Salvador, BA - Brasil

2018

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

Yuri Hamayano Lopes Ribeiro

**Desenvolvimento de células solares baseadas na
tecnologia de filmes finos de CuInSe_2**

Prof. Dr. Denis G. F. David

Orientador

Prof. Dr. Marcus V. S. da Silva

Coorientador

Salvador, BA - Brasil
2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Divisão de Informação e Documentação

Ribeiro, Yuri Hamayano Lopes

Desenvolvimento de células solares baseadas na tecnologia de filmes finos de CuInSe_2 / Yuri Hamayano Lopes Ribeiro.

Salvador, 2018.

135f.

Tese de Doutorado – Curso de Física. Área de Física do Estado Sólido – Universidade Federal da Bahia, 2018. Orientador: Prof. Dr. Denis G. F. David. Coorientador: Prof. Dr. Marcus V. S. da Silva.

1. Energia Solar. 2. Filmes Finos. 3. Célula Fotovoltáica. I. Universidade Federal da Bahia.
II. Título.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

RIBEIRO, Yuri Hamayano Lopes. **Desenvolvimento de células solares baseadas na tecnologia de filmes finos de CuInSe_2** . 2018. 135f. Tese de Doutorado – Universidade Federal da Bahia, Salvador.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Yuri Hamayano Lopes Ribeiro

TÍTULO DO TRABALHO: Desenvolvimento de células solares baseadas na tecnologia de filmes finos de CuInSe_2 .

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2018

É concedida à Universidade Federal da Bahia permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese pode ser reproduzida sem a autorização do autor.

Yuri Hamayano Lopes Ribeiro
Rua Barão do Rio Branco, 477
44.003-095 – Feira de Santana–BA

Aos amigos que me deram suporte ao longo dessa caminhada e à família, que me suportou em meio aos caminhos da Física.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, devo agradecer às férias proporcionadas pela atividade da pesquisa durante o desenvolvimento deste trabalho – foram anos memoráveis entre experimentos e alucinações.

Agradeço à minha família pela paciência e por aturar me dividir com a Física. Chega de conversar sobre Física, chega de gráficos, chega desse mundo impenetrável! Brincadeira...

Ao Professor Denis, pela orientação, confiança, discussões e puxões de orelha. Ao Professor Marcus, pelo companheirismo, por dividir um espaço no laboratório e pelos “macetes” do método experimental. À Professora Zênis, por abrir as portas do laboratório e dividir um pouco do vasto mundo da Química e Eletroquímica. Ao Professor Jailton, pelo suporte teórico, pelos questionamentos profundos e por instigar às descobertas.

À todas as amigadas que foram feitas durante os anos de pós-graduação e, em especial, aos colegas e professores mais próximos e ao pessoal do LabMat. Obrigado por serem alucinados como o são. Obrigado pelas conversas sem fim, pelas discussões na Física, pela ajuda teórica e experimental e pelos momentos de descontração. Espero que a parceria não finde com o fechamento deste trabalho.

Agradeço ao PGIF e aos grupos GEDES e GFBAS pela estrutura, e aos fundos de financiamento FAPESB e CAPES.

“As elaborações teóricas são projetadas para nos dar um controle instrumental do mundo observável e não devem ser julgadas em termos de verdade ou falsidade.”

— ALAN CHALMERS

Resumo

O aumento da demanda energética mundial e o impacto da produção de energia, a partir de fontes fósseis, sobre o meio ambiente têm levantado discussões em torno do uso de fontes energéticas renováveis. Isso tem fomentado pesquisas a fim de viabilizar, baratear e difundir o seu uso na produção energética. É nesse espírito que segue este trabalho, trazendo a proposta de montagem de células solares a partir da tecnologia de filmes finos semicondutores. Essa é uma alternativa às células solares tradicionais, fabricadas com silício, visando a diminuição da relação custo-benefício para a produção energética solar. A estrutura da montagem aqui desenvolvida segue o empilhamento das seguintes camadas: janela seletiva/buffer/absorvedor/contato metálico. A camada mais importante dessa montagem é o CuInSe_2 (CIS), crescido aqui através da eletrodeposição catódica, que é um semicondutor tipo p , policristalino, de gap -direto (1 eV) e possui alto coeficiente de absorção na região visível do espectro eletromagnético. Nesse trabalho é apresentado todo o processo de crescimento e caracterização experimental para esse material, utilizando: difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman e óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de energia (EDS), microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). Além do estudo experimental, o CIS cristalino também foi estudado teoricamente, utilizando cálculos a primeiros princípios, implementados pelo código VASP. Assim foi possível determinar algumas de suas propriedades físicas, a saber: propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e dinâmica de rede cristalina. Ainda, foi realizado um estudo teórico, a partir da teoria clássica da nucleação, a fim de compreender o processo de nucleação e crescimento do filme, influenciada por processos difusivos durante sua eletrodeposição, numa célula eletrolítica a três eletrodos. Para a camada “buffer”, foram testados os filmes de In_2Se_3 (IS), como também os filmes de CdS, ambos crescidos por eletrodeposição catódica. O primeiro deles é um semicondutor tipo n , policristalino e polimorfo, com gap determinado experimentalmente a 1,38 eV. Este filme foi observado numa mistura de fases α hexagonal e α romboédrica e, após o tratamento térmico, a 300°C, apresentando, também traços da fase β . O segundo filme também é um semicondutor tipo n , policristalino, com gap determinado experimentalmente a 2,3 eV e estrutura de rede que pode cristalizar com duas simetrias distintas: blenda de zinco, ou hexagonal wurtzita. Aqui, foi observado que o CdS cristaliza na fase

hexagonal. Também se caracterizou o filme que funcionou como janela seletiva, dióxido de estanho dopado por flúor (FTO), que também foi utilizado como eletrodo para o processo de eletrodeposição, além do molibdênio, indicado no uso como contato metálico, fechando o dispositivo. Observadas as características individuais dos filmes, foram montados dispositivos fotovoltaicos, testando ambos o IS e CdS como camada “buffer”. Esses foram caracterizados por meio da construção de sua resposta $I \times V$, que elucidou o comportamento característico de uma junção pn . Também foram realizadas medidas elétricas sobre esses dispositivos, demonstrando a geração de uma tensão entre os seus terminais, em função de sua iluminação; também, foi detectado o efeito de fotocondutividade em função da iluminação. Esses resultados deixam claro que houve sucesso na montagem do dispositivo, embora não se tenha realizado medidas da sua eficiência.

Abstract

The world energetic demand and its environmental impact have influenced discussions on the resort of renewable energy sources. It has been a source of concern for many scientists, who have been looking for the renewable energy's promotion, feasibility, and diffusion. This is the tone for this work, which proposes the development of a solar cell using semiconducting thin film technology. This is an alternative approach to the traditional silicon cells, aiming for the decrease in cost-benefit ratio for energy production. The structure for the setting follows the stacking of the following layers: selective window/buffer/absorber/metallic contact. The heart of this assemble is the absorber, CuInSe_2 (CIS). It was grown by cathodic electrodeposition, is an n type semiconductor, polycrystalline, has got a direct gap (1 eV), and high absorption coefficient in the visible spectra. This work presents all the stages, from growth to its characterization through: X-ray diffraction (XRD), Raman and optical spectroscopies, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), atomic force microscopy (AFM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Besides the experimental process, we also studied bulk CIS by theoretical first principles calculations, implemented by VASP code. Here we have calculated its structural, electronic, and optical properties, as well as its lattice dynamics. In addition, we have resorted of classical nucleation theory to understand the nucleation and growth processes during diffusive electrodeposition in a three electrode electrolytic cell. For the buffer layer, we have tested two different materials, In_2Se_3 (IS), and CdS, both grown by cathodic electrodeposition. The former one is an n type semiconductor, polycrystalline, polymorph, and with experimental gap at 1.38 eV. It was determined to have a mix between α -hexagonal and α -rhombohedral structures (the second is less active), but after annealing, at 300°C, it also showed some traces of β phase. The latter is also an n type semiconductor, polycrystalline, with experimental gap at 2.3 eV, and lattice structure found in either zinc blend or wurtzite. Here, it was determined to be at wurtzite structure. We have also characterized the film who played the selective window role, a fluorine doped tin dioxide (FTO). It was also used as electrode in the electrodeposition of the other materials. The metallic contact was played by molybdenum. After studying all materials in individual, the photovoltaic device was assembled; IS and CdS tested as buffer later. The device was characterized by electrical measurements, and it

turned out that a potential difference appeared between its electric terminals as a function of illumination; also, a photoconduction was observed as function of illumination. In addition, its I_xV response was measured, showing a pn junction characteristic. These last results states that there was success in assembling the device, even not being possible to measure its efficiency.

Lista de Figuras

FIGURA 2.1 – Célula unitária para a calcopirita (CIS).	12
FIGURA 2.2 – Estrutura de bandas e regras de seleção para o CuInSe_2	13
FIGURA 2.3 – Estruturas cristalinas para a wurtzita e blenda de zinco	17
FIGURA 2.4 – Estruturas de bandas para o CdS na fase wurtzita	18
FIGURA 2.5 – Esquema de transição de fase cristalina em função da temperatura para o IS	20
FIGURA 2.6 – Estrutura cristalina para o IS	21
FIGURA 2.7 – Estrutura eletrônica de bandas para o IS	22
FIGURA 3.2 – Comparação da DOS para as configurações de valência do cobre com 11 ou 17 elétrons	33
FIGURA 3.3 – Voltametria linear catódica para as soluções de depósito do CIS . . .	35
FIGURA 3.4 – Voltametria linear catódica para as soluções de depósito do In_2Se_3 .	37
FIGURA 3.5 – Voltametria de pulso diferencial para as soluções depósito do CdS .	40
FIGURA 3.6 – Voltamograma para a solução de eletrólito de suporte	42
FIGURA 3.7 – Ajuste de curvas I_{xt} para o CIS em eletrodo de carbono vítreo . . .	46
FIGURA 3.8 – Ajuste de curvas I_{xt} para o CIS em eletrodo de FTO	47
FIGURA 3.9 – Imagem de MEV para o CIS depositado a -500 mV	49
FIGURA 3.10 – Imagens geradas por AFM para os filmes de CIS em função do potencial de depósito	50
FIGURA 3.11 – Imagens geradas por AFM para um filmes fino de FTO	50
FIGURA 3.12 – Imagens de MEV para o CIS (amostra W-08)	54
FIGURA 3.13 – Espectros Raman para o CIS em função da concentração de cobre .	54
FIGURA 3.14 – Imagens de MEV para o CIS crescido sobre os eletrodos de Mo e FTO	55

FIGURA 3.15 –Espectro Raman de filme de CIS – análise do tratamento térmico . . .	57
FIGURA 3.16 –DRX de filme de CIS crescidos sobre Mo e FTO – análise do tratamento térmico	59
FIGURA 3.17 –Espectroscopia óptica em função do tratamento térmico para o CIS	61
FIGURA 3.18 –Modelagem dos espectros de transmissão e reflexão para um filme fino de CIS	64
FIGURA 3.19 –Comparação da modelagem para a função dielétrica do CIS com referências da literatura	64
FIGURA 3.20 –Deconvolução do espectro Raman para o CIS	65
FIGURA 3.21 –Imagem de MEV da amostra 8-2-B (IS) crescida sobre FTO.	68
FIGURA 3.22 –DRX de filmes de IS crescido sobre FTO	69
FIGURA 3.23 –Identificação e determinação dos picos de difração DRX do IS	70
FIGURA 3.24 –Efeito do tratamento térmico sobre medidas Raman no IS	71
FIGURA 3.25 –Efeito do tratamento térmico sobre as medidas ópticas no IS	71
FIGURA 3.26 –Modelagem dos espectros de transmissão e reflexão para filme fino de IS	72
FIGURA 3.27 –Parte imaginária da função dielétrica determinada pelo modelo clássico de Tauc-Lorentz	73
FIGURA 3.28 –Espectros Raman de amostras de IS	75
FIGURA 3.29 –Espectroscopia Raman de filmes de CdS	78
FIGURA 3.30 –Imagens de MEV para o CdS.	78
FIGURA 3.31 –DRX de filmes de CdS	79
FIGURA 3.32 –Medidas DRX sobre filmes de CdS em função do tratamento térmico.	80
FIGURA 3.33 –Espectros Raman de filmes finos de CdS em função do tratamento térmico.	81
FIGURA 3.34 –Espectros ópticos para o CdS em função do tratamento térmico . . .	81
FIGURA 3.35 –Modelagem dos espectros de transmissão e reflexão para um filme fino de CdS	83
FIGURA 3.36 –Função dielétrica para o CdS	84
FIGURA 3.37 –Espectro Raman para um filme fino de CdS sobre FTO	85
FIGURA 3.38 –Espectro de reflexão para o filme de Mo	88

FIGURA 3.39 –Imagens de MEV e AFM para uma amostra de Mo	89
FIGURA 3.40 –Difratograma de raios-X para uma amostra de Mo	90
FIGURA 3.41 –Medida de DRX para filmes finos de FTO	91
FIGURA 3.42 –Espectro óptico e modelagem para um filme fino de FTO, amostra 26-8-A.	92
FIGURA 3.43 –Resultado de espectroscopia Raman para um filme fino de FTO . . .	94
FIGURA 3.44 –Variação da energia total em função dos parâmetros de rede	96
FIGURA 3.45 –DOS total e parcial para o CIS, cálculos PBE	97
FIGURA 3.46 –Estrutura de bandas e DOS para o CIS, calculadas pela parametri- zação PBE	98
FIGURA 3.47 –DOS calculada para o CIS com PBE, PBE+U, mBJ e mBJ+U	99
FIGURA 3.48 –Estruturas de bandas obtidas através de cálculos PBE e PBE+U. . .	100
FIGURA 3.49 –Função dielétrica para o CIS: PBE+U+tesoura.	104
FIGURA 3.50 –Função dielétrica para o CIS, via cálculos PBE+U	106
FIGURA 3.51 –Comparação entre os resultados PBE+U+tesoura para ϵ_2 com a literatura	107
FIGURA 3.52 –Comparação da espectroscopia óptica construída a partir de cálculos PBE+U+tesoura com medidas experimentais	107
FIGURA 3.53 –Montagem experimental para as medidas elétricas.	112
FIGURA 3.54 –Imagens de MEV para a interface CIS/IS	114
FIGURA 3.55 –Curvas IxV para a junção FTO/IS/CIS em função da iluminação. . .	115
FIGURA 3.56 –Curvas IxV para a junção FTO/CdS/CIS em função da iluminação. .	117
FIGURA 3.57 –Imagens de MEV enfatizando buracos na amostra CC-04	118
FIGURA 3.58 –Ajuste de curvas experimentais IxV.	120

Lista de Tabelas

TABELA 2.1 – Propriedades cristalográficas do IS	21
TABELA 2.2 – Propriedades físicas do In_2Se_3	23
TABELA 2.3 – Propriedades físicas do FTO	24
TABELA 3.1 – Propriedades físico-químicas da solução precursora.	31
TABELA 3.2 – Informações físico-químicas para os materiais eletrodepositados . . .	36
TABELA 3.3 – Dados obtidos para a densidade de sítios, taxa de nucleação e coeficiente de difusão para o CIS	48
TABELA 3.4 – Análise de partículas efetuada sobre imagens de AFM no CIS	51
TABELA 3.5 – Composição dos filmes de CIS, determinadas via EDS	52
TABELA 3.6 – Composição dos filmes de CIS em função do eletrodo de trabalho, medidas por EDS	55
TABELA 3.7 – Composição dos filmes de CIS, medidas por EDS, em função do tratamento térmico.	56
TABELA 3.8 – Tamanho médio dos grãos do CIS e tensão na rede cristalina	60
TABELA 3.9 – Dados utilizados na modelagem do CIS, amostra 28-7-A.	63
TABELA 3.10 – Medidas elétricas sobre o CIS/FTO	66
TABELA 3.11 – Composição dos filmes de IS, medidas por EDS.	67
TABELA 3.12 – Dados utilizados na modelagem do filme de IS, amostra 8-2-B. . . .	72
TABELA 3.13 – Comparação entre resultados de espectroscopia Raman sobre o In_2Se_3	76
TABELA 3.14 – Medidas elétricas sobre o IS/FTO	76
TABELA 3.15 – Composição dos filmes de CdS, medidas realizadas por EDS.	77
TABELA 3.16 – Parâmetros de ajuste para o modo Raman A_1 no CdS.	80
TABELA 3.17 – Dados utilizados na modelagem do filme de CdS, amostra CdE48. .	82

TABELA 3.18 –Dados de E_g e $\varepsilon(0)$ para o o CdS vurtzita.	83
TABELA 3.19 –Dados para os fônons no CdS, estrutura vurtzita	86
TABELA 3.20 –Medidas elétricas sobre o CdS/FTO	87
TABELA 3.21 –Composição dos filmes de Mo, medidas de EDS.	87
TABELA 3.22 –Resistividade para os filmes de Mo, método de quatro pontas.	89
TABELA 3.23 –Dados utilizados na modelagem de um filme de FTO (amostra 26-8-A)	92
TABELA 3.24 –Valores para a concentração de portadores livres e resistividade no FTO.	93
TABELA 3.25 –Parâmetros de rede e módulo de compressibilidade volumétrica cal- culados a partir da otimização	95
TABELA 3.26 –Valores de <i>gap</i> de energia (em eV) calculados teoricamente para o CIS.	97
TABELA 3.27 –Energias para as transições ópticas no CIS cristalino.	104
TABELA 3.28 –Constante dielétrica estática para o CIS.	105
TABELA 3.29 –Representação irredutível para os modos vibracionais da rede cristalina	109
TABELA 3.30 –Resultados de DFPT para os autovalores do modos vibracionais no CIS	110
TABELA 3.31 –Comparação entre os resultados obtidos por DFPT com cálculos computacionais apresentados pela literatura	111
TABELA 3.32 –Medidas de resistência e tensão nos terminais do dispositivo montado com o seguinte empilhamento: CIS/IS/FTO	116
TABELA 3.33 –Medidas de resistência e tensão nos terminais do dispositivo montado com o seguinte empilhamento: FTO/CdS/CIS	116

Lista de Abreviaturas e Siglas

tep	toneladas equivalentes de petróleo
PFTBT	poli(9,9'-dioctil-2,7-fluorenodiviniileno-co-5,5'-(benzo[1,2,5]tiadiazol-4,7-diil)ditiofeno)
P3HT	poli(3-hexil tiofeno)
F8T2	poli[9,9'-dioctil-fluoreno-cotiofeno]
LaPPS 43	fluoreno-bitiofeno
PCBM	[6,6]-fenil-ácido butírico C61-metil-ester
CIS	CuInSe ₂
CIGS	Cu(In,Ga)Se ₂
FTO	SnO ₂ :F
IS	In ₂ Se ₃
CVD	deposição por vapor químico
SCE	eletrodo de calomel saturado
MSE	eletrodo de sulfato de mercúrio e mercúrio
SME	eletrodo de superfície modificada
CV	eletrodo de carbono vítreo
EDTA	ácido etilendiamino tetra-acético
DRX	difratometria de raios-X
MEV	microscópio de varredura eletrônica
AFM	microscópio de força atômica
EDS	espectroscopia de dispersão de energia
XPS	espectroscopia de fotoelétrons de raios-X
UPS	espectroscopia de fotoelétrons de ultravioleta
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DFPT	Teoria do Funcional da Densidade Perturbativo
VASP	Vienna <i>Ab initio</i> Simulation Package
LDA	aproximação da densidade local
GGA	aproximação do gradiente generalizado
GW	aproximação GW: cálculo de quasipartículas usando funções de Green
OLCAO	método da combinação linear de orbitais atômicos ortogonalizados

OEP	Potencial Efetivo Optimizado
BJ	Potencial de Becke e Johnson
PAW	método das projeções aumentadas das funções de onda (Projector augmented wave)
LAPW	método das funções de ondas planas linearizadas aumentadas (Linearized augmented plane wave)
PBE	funcional Perdew-Burke-Ernzerhof
PW91	funcional Perdew-Wang
mBJ	funcional Tran-Blaha – modificado por Becke-Johnson
PZ81	funcional Perdew-Zunger
CA	funcional Ceperley-Alder
DOS	densidade de estados
VBM	máximo da banda de valência
CBM	mínimo da banda de condução
BZ	zona de Brillouin
CF	campo do cristal
SO	spin-órbita
ODC	compostos ordenados por defeitos

Lista de Símbolos

u	deslocamento do ânion em relação à posição ideal
R_{AX}	distância ânion A-cátion X
R_{BX}	distância ânion B-cátion X
Q	carga depositada
M	massa molar
F	constante de Faraday
n	número de elétrons transferidos
S	área do eletrodo
A	taxa de nucleação por sítio ativo (s^{-1})
a	$=zFcD^{1/2}/\pi^{1/2}$ ($As^{1/2}cm^{-2}$)
b	$=N_0\pi kD$ (s^{-1})
C	concentração no volume ($mol\ cm^{-3}$)
D	coeficiente de difusão (cm^2s^{-1})
F	constante de Faraday ($C\ mol^{-1}$)
I	densidade de corrente ($A\ cm^{-2}$)
I_m	densidade de corrente máxima
k	$=(8\pi cM/\rho)^{1/2}$
M	massa molar do depósito ($g\ mol^{-1}$)
N_0	densidade de sítios ativos (cm^{-2})
t	tempo (s)
t_m	tempo referente a corrente máxima
α	$=b/A$
ρ	densidade do depósito ($g\ cm^{-3}$)
J	fluxo a determinado instante ($mol\ cm^{-2}\ s^{-1}$)
z	magnitude de carga de cada íon
x	distância normal ao plano do eletrodo (cm)
ϕ	potencial eletrostático (V)
η	potencial aplicado (overpotential) (V)
R	constante dos gases ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)
E_{cell}	potencial da célula

E^0	potencial padrão da célula
Q	quociente de reação
V	volume
ε	função dielétrica
ε_1	parte real da função dielétrica
ε_2	parte imaginário da função dielétrica
E_F	energia de Fermi
E_g	<i>gap</i> de energia
E_{ga}	<i>gap</i> de energia do material que forma a camada absorvedora
E_{gb}	<i>gap</i> de energia do material que forma a camada “buffer”
E_{gw}	<i>gap</i> de energia do material que forma a janela seletiva
\mathbf{R}_i	posição de equilíbrio do íon i
M_i	massa do íon i
ω	frequência de vibração da rede cristalina
λ_x	comprimento de onda dos raios-X
d_{hkl}	distância interplanar segundo a identificação dos índices de Miller (hkl)
θ	ângulo de Bragg
D_p	diâmetro médio dos grãos
β	alargamento da linha de difração (em radianos)
K	constante de forma do cristalito
ϵ	tensão na rede cristalina
ϵ_0	permissividade dielétrica do vácuo
c	velocidade da luz no vácuo
e	carga do elétron
m^*	massa efetiva do elétron/buraco
λ_p	comprimento de onda de oscilação de plasma
n_e	densidade de portadores de carga
E_{0j}	frequência natural de vibração do oscilador de Lorentz
A_j	amplitude do oscilador de Lorentz
γ_j	alargamento do oscilador de Lorentz (tempo de vida do estado eletrônico)
n_a	índice de refração do material que forma a camada absorvedora
n_b	índice de refração do material que forma a camada “buffer”
n_w	índice de refração do material que forma a janela seletiva
N_{Aa}	concentração de portadores positivos na camada absorvedora
N_{Dw}	concentração de portadores negativos na janela seletiva
η_{cell}	eficiência da célula solar
J_{sc}	corrente de curto circuito
V_{oc}	tensão de circuito aberto
FF	fator de preenchimento (fill factor)

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivo	4
1.2	Organização do trabalho	4
2	ESTADO DA ARTE	5
2.1	Células Solares a Filmes Finos	7
2.2	Previsões Teóricas	11
2.2.1	CuInSe ₂	11
2.2.2	CdS	16
2.2.3	In ₂ Se ₃	19
2.2.4	FTO	24
2.2.5	Mo	24
3	EXPERIMENTAÇÃO E ANÁLISE	26
3.1	Metodologia	26
3.1.1	Procedimento Experimental	27
3.1.2	Nucleação Durante a Eletrodeposição	30
3.1.3	Tratamento Térmico	31
3.1.4	Detalhes Computacionais	31
3.2	Crescimento dos Filmes	34
3.2.1	CuInSe ₂	34
3.2.2	In ₂ Se ₃	36
3.2.3	CdS	38
3.2.4	Mo	41

3.2.5	FTO	42
3.3	Estudos de Nucleação do CuInSe₂	42
3.3.1	Resultados	45
3.4	Caracterização dos Filmes	52
3.4.1	CuInSe ₂	52
3.4.2	In ₂ Se ₃	67
3.4.3	CdS	77
3.4.4	Mo	87
3.4.5	FTO	90
3.5	Resultados Teóricos para o CuInSe₂	95
3.5.1	Propriedades Estruturais	95
3.5.2	Propriedades Eletrônicas	96
3.5.3	Propriedades Ópticas	103
3.5.4	Dinâmica de Rede	108
3.6	Dispositivo Fotovoltaico	111
3.6.1	Junção CIS/IS	113
3.6.2	Junção CIS/CdS	115
3.6.3	Análise	117
4	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	121
4.1	CuInSe ₂	121
4.2	In ₂ Se ₃	122
4.3	CdS	123
4.4	FTO e Mo	123
4.5	Dispositivo	124
	REFERÊNCIAS	126

1 Introdução

As discussões em torno do problema energético mundial, que é primordialmente baseado em fontes fósseis, como o carvão mineral, o gás natural, o petróleo, etc., vêm crescendo, principalmente com a diminuição dessas, cujas previsões são que durem apenas outros 200 ou 300 anos, como comenta Kodigala (KODIGALA, 2010). Entretanto, essa não é a única preocupação envolvida por esse tipo de combustível, pois sua queima emite CO_2 na atmosfera, gerando grande impacto ambiental e contribuindo para o aumento da temperatura global. Desse modo, desde os anos 1990 (SHAH *et al.*, 1999), preocupações ecológicas têm impulsionado a busca de alternativas para a produção energética, focando no uso das fontes renováveis, como a energia solar, a energia eólica, os biocombustíveis, a energia hidroelétrica, entre outros.

Nesse cenário energético, segundo dados de 2016 (BRASIL, 2017), o Brasil apresenta uma matriz energética na qual 56,5% é proveniente de fontes não renováveis. Destes, 36,5% são provenientes do petróleo e derivados; 12,3% do gás natural; 5,5% do carvão mineral; 1,5% da energia nuclear; 0,7% de outras fontes não renováveis. Por outro lado, 43,5% dessa matriz é composta de fontes renováveis: 12,6% das hidroelétricas; 8,0% de carvão vegetal; 17,5% de biomassa de cana-de-açúcar e 5,4% de outras fontes renováveis. A referida matriz energética é relativamente limpa, e este perfil tem melhorado, tendo um aumento de 1,1% desde 2012 (BRASIL, 2013). Mesmo assim, o percentual apresentado para as outras energias renováveis, dentre as quais podemos citar as energias eólica e solar, ainda é muito pequeno. Para mudar esse quadro, a energia eólica vem recebendo a maior parte dos recursos do Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica (PEREIRA *et al.*, 2006) – o crescimento do uso dessa energia entre 2015 e 2016 foi de 54,9%. A previsão é que, a médio prazo, a energia eólica possa ocupar papel importante na geração energética nacional.

Quanto ao uso da energia solar, sua defesa é justificada pela abundante disponibilidade da matéria-prima; afinal, o sol irradia continuamente a superfície terrestre, cedendo uma média anual de energia da ordem de 1018 kWh/m^2 (KODIGALA, 2010). No Brasil, o potencial para o aproveitamento dessa fonte energética é ainda mais favorável, uma vez que o nosso território apresenta uma média anual de irradiação global horizontal diária entre 1500 e 2500 kWh/m^2 (PEREIRA *et al.*, 2006), em qualquer região do Brasil, o que superam

os da maioria dos países da União Europeia, além da possibilidade de aproveitamento dessa fonte durante todo o ano. Mesmo assim, alguns desses países como Alemanha, França e Espanha já apresentam, de maneira bem disseminada, projetos para o aproveitamento dos recursos solares, enquanto que os investimentos no Brasil ainda são pequenos e a participação da energia solar na matriz energética brasileira é ínfima – apesar de ter havido um aumento de 44,7% na produção da energia solar no Brasil entre 2015 e 2016, a sua contribuição para a matriz é 7.300 tep em 2016, enquanto que a energia eólica contribui com 2.880.000 tep (BRASIL, 2017).

A utilização da energia solar pode ser baseada no método de conversão fotovoltaica, para o qual são empregadas as células solares. Tais dispositivos são, basicamente, diodos semicondutores (junção $p-n$) e o seu funcionamento ocorre a partir da incidência de radiação eletromagnética (fótons). Quando os fótons possuem energia maior que o *gap* do material absorvedor, eles são absorvidos e elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução. Nesse processo, uma lacuna é deixada na banda de valência. Sendo assim, diz-se que um par elétron-buraco foi gerado. No interior da célula há uma região que possui campo elétrico intenso; com isso, quando a maioria dos pares elétron-buraco que se aproximam dessa região, são separados e seu fluxo pode gerar trabalho útil (PEREZ-ALBUERNE; TYAN, 1980).

As células solares já são amplamente utilizadas em localidades para as quais não há disponibilidade de energia elétrica, ou mesmo em aplicações ligadas à engenharia espacial, como na alimentação de satélites, sondas e veículos espaciais, por exemplo. No entanto, seu uso em larga escala ainda é inibido por causa do seu custo de produção, que é alto em comparação a outras matrizes energéticas. Para melhorar essa relação custo-benefício, é necessário aumentar a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos, como também diminuir os custos de sua produção. Uma saída para contornar o problema do custo de produção da energia solar fotovoltaica tem sido o emprego dos filmes finos na produção das células, pois esses apresentam espessuras da ordem de $1\ \mu\text{m}$ e, assim, utilizam uma pequena quantidade de material no desenvolvimento dos dispositivos.

A fim de traduzir o argumento anterior em números, tomemos alguns dados encontrados num relatório emitido por uma empresa que atua na bolsa de valores dos EUA (LAZARD, 2017). Segundo esse, o custo de produção energética a partir de fontes derivadas do petróleo está entre 197 e 281 US\$/MWh. Ao comparar esses valores com o custo de produção da energia fotovoltaica para uma instalação residencial, que está na faixa entre 187 e 319 US\$/MWh, observa-se que essa segunda fonte de energia ainda não apresenta um custo animador frente a uma fonte tradicional de energia. Por outro lado, se a instalação para a conversão fotovoltaica possui escala de uma usina de energia solar, utilizando células cristalinas, o custo de produção cai para uma faixa entre 46 e 53 US\$/MWh; ainda, se essa mesma escala de produção energética é instalada a partir de

células baseadas na tecnologia de filmes finos, observa-se que o custo de produção baixa para valores entre 43 e 48 US\$/MWh. Esses números corroboram os argumentos postos no parágrafo anterior, mas também mostram que a energia solar fotovoltaica pode atingir um custo de produção ainda mais animador, do ponto de vista do investimento econômico – para isso são necessários pesquisas e investimentos nessa área.

Atualmente, o mercado é dominado pelas células solares fabricadas a partir do silício cristalino (c-Si), que possui a mais alta eficiência de conversão de energia, 24,5% (em laboratório), embora algumas pesquisas apontem que as células que utilizam uma multijunção de filmes finos de GaAs cheguem a atingir eficiência de 41,1% (em laboratório) (KODIGALA, 2010). O Si conseguiu atingir projeção na manufatura das células devido ao domínio das técnicas de crescimento desse material, que possibilita o desenvolvimento de amostras sem defeitos. Mesmo com essa projeção, o silício não possui as características desejadas para o seu uso como material absorvedor em uma célula, pois apresenta *gap* de energia de 1,1 eV, além de coeficiente de absorção razoavelmente baixo. Além disso, possui alto custo de produção, chegando a valores entre 4,5 e 8 dólares/Watt [(KODIGALA, 2010); (SHAH *et al.*, 1999)]. Por outro lado, algumas características estão a seu favor, já que apresenta estabilidade e confiabilidade na sua performance em ambientes externos.

Dentre os materiais proeminentes na fabricação das células com a tecnologia de filmes finos, podemos apontar o CuInSe₂ (CIS), que é um semicondutor tipo *p*, policristalino, de *gap* direto, com energia variando entre 0,96 e 1,2 eV [(KODIGALA, 2010); (SHAH *et al.*, 1999); (KANG *et al.*, 2006)], e possui coeficiente de absorção alto. Em laboratório, pesquisas apontam que as células solares fabricadas a partir do CIS têm apresentado eficiência de 18,8% [(SHAH *et al.*, 1999); (KANG *et al.*, 2006)]. Quanto à sua estabilidade, não apresenta problemas de degradação induzida pela luz, muito menos instabilidade quando operando em ambientes quentes e úmidos. Além desses aspectos, é esperado que as células fabricadas com essa tecnologia apresentem custo de fabricação bem menor que aquelas fabricadas a partir do Si, pois envolvem uma quantidade bem pequena de material em sua manufatura (indica-se que a espessura do filme esteja entre 1 e 1,5 μm), apesar do índio ser um elemento que se mostra com alto custo.

As características apresentadas pelo CIS têm encorajado o aumento das pesquisas de suas propriedades e, nos últimos anos, diversos trabalhos têm sido publicados, utilizando diversas técnicas para o seu crescimento, dentre elas, a eletrodeposição [(SILVA, 2010); (KANG *et al.*, 2006); (TAUNIER *et al.*, 2005); (LIU *et al.*, 2011)]. Essa técnica é interessante por apresentar baixo custo de aplicação, não necessitar de técnicas de vácuo, ser de fácil, rápida e segura aplicação a grandes áreas, não produzir gases tóxicos, além de gerar pouco descarte e se mostrar apropriada para aplicações industriais [(KANG *et al.*, 2006); (SAMANTILLEKE *et al.*, 2011); (LI *et al.*, 2012)]. Sendo assim, optamos por estudar o CIS como camada absorvedora de uma célula solar, utilizando o método de eletrodeposição

para o seu crescimento.

1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho consiste em desenvolver uma célula fotovoltaica, fabricada a partir da tecnologia de filmes finos semicondutores, utilizando CuInSe_2 , In_2Se_3 e CdS crescidos pela técnica da eletrodeposição potencioestática com corrente contínua, e utilizando filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:F}$ e, fortuitamente, molibdênio (Mo) como eletrodos de trabalho.

1.2 Organização do trabalho

O capítulo 1 contém a introdução do trabalho. Aqui estão expostos o objetivo, a problematização e motivação do mesmo. O capítulo 2 trata de fazer uma revisão bibliográfica da literatura relacionada com o desenvolvimento de células solares, em especial com relação aos dispositivos pertencentes à segunda geração de células fotovoltaicas (filmes finos) – uma atenção especial foi dada ao desenvolvimento deste tema por pesquisadores brasileiros. Aqui também está colocada a revisão bibliográfica relacionada à teoria estabelecida para dar conta dos diversos materiais envolvidos neste trabalho. Ao longo do capítulo 3 é mostrado todo o processo de crescimento dos filmes, seja utilizando a eletrodeposição potencioestática, que é o método principal no decorrer deste trabalho, seja através de outros métodos. Além disso, são apresentados os resultados da caracterização experimental destes materiais, como também do desenvolvimento de estudos teóricos para o CuInSe_2 . Por fim, são evidenciados os resultados da caracterização do comportamento elétrico para o dispositivo fotovoltaico. Fechando o trabalho, no capítulo 4 está posta a conclusão e algumas perspectivas para este tema.

2 Estado da Arte

No Brasil, pesquisadores de diversos grupos têm demonstrado interesse crescente na área de aplicações voltadas para a energia solar e já podem ser observados diversos trabalhos referentes ao crescimento de materiais e desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos. Um exemplo disso é o trabalho de Santana (SANTANA, 2011), que desenvolveu um filme fino de a-Si:H através da pulverização catódica, conseguindo um material com *gap* de 1,9 eV e concentrações de hidrogênio superiores a 10 %. Além dele, Wher (WEHR, 2011) desenvolveu células solares a partir do silício multicristalino (utilizando o processo de texturização de superfície por laser), que atingiram um máximo de eficiência de 13,8%, com $J_{sc}=29,3 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=595 \text{ mV}$ e $FF=0,79\%$.

Trabalhos também foram realizados com interesse no desenvolvimento de células fotovoltaicas baseadas na tecnologia de filmes finos, sem o uso do silício, como o exemplo de Falcão (AO, 2005), que cresceu CdS por banho químico e CdTe por sublimação em espaço reduzido para formar uma célula de CdS/CdTe. O dispositivo atingiu eficiência de 3,4%, com $J_{sc}=14 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=587 \text{ mV}$ e $FF=30,8\%$. Nesse mesmo grupo de pesquisa, Fernandes (FERNANDES, 2009) montou células de CdS/CdTe, mas, desta vez, também testou a técnica de sublimação em espaço reduzido para o crescimento do CdS, numa proposta em que o vácuo não seria quebrado para o crescimento de ambos os materiais, que passariam a ser crescidos sequencialmente. O autor conseguiu dispositivos que apresentaram eficiência de, no máximo, 5%; mas, ainda, com indicações de altas resistências em série e baixas resistências em paralelo.

Ainda apresentando trabalhos sobre o sistema CdTe, Lima (LIMA, 2010) utilizou a eletrodeposição catódica para crescer tais filmes a fim de aplicá-los na fabricação de dispositivos fotovoltaicos. Como outro exemplo, Pereira (PEREIRA, 2011) utilizou a técnica de epitaxia por paredes quentes e epitaxia por feixe molecular para a fabricação de filmes de CdTe, a fim de aplicá-los numa célula tipo Barreira Schottky Al-CdTe (o Al foi depositado por metalização). O autor indicou que este dispositivo apresentou eficiência muito baixa, menor que 1%.

Alguns trabalhos se preocuparam com o desenvolvimento de filmes finos de CuInSe_2 , utilizando diversas técnicas para o seu crescimento, a exemplo de Oliveira (OLIVEIRA,

2008), que utilizou a técnica de *spin coating* para desenvolver filmes de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$. Tendo utilizado diferentes combinações entre os materiais indicados, o autor conseguiu desenvolver amostras que apresentaram *gap* entre 1,18 e 1,67 eV. Silva (SILVA, 2010) desenvolveu os filmes de CuInSe_2 utilizando a técnica da eletrodeposição catódica com corrente contínua, enquanto que Dias (DIAS, 2015), a técnica da eletrodeposição catódica com corrente pulsada. Ambos obtiveram filmes de boa qualidade e com propriedades promissoras para aplicações em células fotovoltaicas, com *gap* no entorno de 1 eV. Manhanini (MANHANINI; JUNIOR, 2015) aplicou a técnica de spray-pirólise para o desenvolvimento de filmes finos de $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$, tendo obtido amostras que apresentavam aspecto contínuo e sem trincas. A estequiometria apresentadas pelos filmes foi $\text{Cu}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{Se}_2$, com absorção de $6,8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ para o comprimento de onda de 550 nm e resistividade elétrica de 0,17 $\text{K}\Omega\text{m}$ a temperatura ambiente.

Quanto ao desenvolvimento de células pertencentes à terceira geração, cuja tecnologia emprega polímeros e materiais orgânicos, Freitas (FREITAS, 2006) desenvolve um trabalho com uma célula de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ativada com corante. Seu dispositivo, utilizando corante vermelho, atingiu $V_{oc}=0,583 \text{ V}$, enquanto que obteve o valor de $V_{oc}=0,511 \text{ V}$ ao usar corante verde; $J_{sc}=290 \mu\text{A}$. No entanto, foi identificada uma pequena degradação, com o tempo, no valor da tensão – essa foi atribuída a degradação, ou evaporação do eletrólito.

Canestraro (CANESTRARO, 2010) fez um estudo de eletrodos e camadas ativas para o desenvolvimento de células solares orgânicas. Os materiais estudados foram o SnO_2 dopado com flúor, além dos polímeros PFTBT e P3HT. A autora observou que os filmes de SnO_2 e $\text{SnO}_2:\text{F}$ são excelentes componentes para eletrodos em células solares e janelas seletivas em painéis solares. Além disso, os dispositivos fotovoltaicos produzidos com o politiofeno apresentam eficiência em torno de 5% – a caracterização mostra que o PFTBT/ C_{60} é um bom candidato para essas aplicações, obtendo $\eta_{cell}=0,43\%$, $V_{oc}=0,5 \text{ V}$ e $\text{FF}=31,8\%$. Por outro lado, os estudos sobre o P3HT revelam uma diminuição em eficiência de foto-conversão quando este é aplicado em camadas ativas para a fabricação de dispositivos fotovoltaicos.

Ainda dentro deste tema, Yamamoto (YAMAMOTO, 2014) combinou materiais doadores e aceitadores de elétrons em estruturas de heterojunção em bicamada, ou heterojunção de volume. Para a primeira classe de dispositivos, a autora utilizou o copolímero F8T2 em heterojunção com C_{60} , obtendo $\eta_{cell}=2,10\%$ – também foram testados outros copolímeros, dentre os quais o fluoreno-bitiofeno (LaPPS 43) que apresentou maior eficiência de conversão, com valor de 2,79% após o material passar por tratamento térmico. Com relação à classe heterojunção de volume, foi estudado o uso da blenda F8T2:PCBM (polímero:fulereno), evidenciando a eficiência de conversão em função da temperatura de seu tratamento – a eficiência máxima observada foi de 1,40% (tratamento térmico a 100°C).

A fim de restringir essa discussão às aplicações que estão dentro do escopo desta tese,

passamos a apresentar uma introdução ao tema voltado às células solares baseadas na tecnologia de filmes finos.

2.1 Células Solares a Filmes Finos

A história das células solares a filmes finos começa com os estudos em torno do telureto de cádmio, durante os anos 50, que podia ser dopado como um semicondutor do tipo- p ou n e apresentava *gap* de 1,45 eV, o que está próximo do valor ideal para a conversão de energia fotovoltaica. No ano de 1963, pesquisadores passaram a adotar o sulfeto de cádmio como camada tipo n , a fim de aumentar a eficiência de conversão para esses dispositivos, passando de 5 para 8%. No entanto, foi apenas nos anos 90 que um dispositivo CdS/CdTe atingiu 15% de eficiência, chegando ao máximo de 16,5% em 2006 (BÖER, 2013). Essas células tiveram sucesso comercial por causa da facilidade de reprodução em sua fabricação para áreas grandes (através de técnicas simples à vácuo), além de sua estabilidade a longo tempo.

A primeira célula de CdS/CuInSe₂ foi desenvolvida por Wagner *apud* Böer (BÖER, 2013), em 1974, e, no ano seguinte, o laboratório Bell desenvolveu uma célula baseada no CIS que atingiu 12% de eficiência de conversão, evaporando a camada de CdS sobre os cristais de CuInSe₂. Esse resultado encorajou as pesquisas em torno do desenvolvimento das células fotovoltaicas baseadas no CIS, mas foi apenas nos anos 80 que empresas se interessaram na pesquisa e comercialização desses dispositivos. Nessa época, se empregavam duas técnicas que apresentaram os melhores resultados, principalmente devido à possibilidade de aplicações comerciais: a co-evaporação, partindo de diferentes fontes para realizar o depósito do Cu, In e Se; e a deposição-reação, usando os precursores metálicos para o Cu e In, além de uma reação com o H₂Se como fonte para o calcogênio. Nessa época, também se percebeu que a utilização do CIS com deficiência na concentração atômica de cobre, tal que a razão Cu/In < 1, levava a células com eficiência melhor; e ainda no final dos anos 80, percebeu-se que o uso de uma fina camada de CdS, preparada por banho químico, sobre o CIS, também gerava melhores resultados. Em 1995, ambas as técnicas geravam células com eficiência no entorno de 14% (SCHEER; SCHOCK, 2011).

Ao inovar as técnicas de fabricação do CIS (utilizando um método mais complexo de evaporação a três estágios), no ano de 1994, o Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL) conseguiu células com 20% de eficiência. Nessa época, se percebeu que o uso de substratos de vidro contendo Na, além da introdução do gálio na composição do absorvedor, geravam maior eficiência nas células. Pouco tempo depois, no ano 2000, a empresa Wuerth Solar se empenhou em implementar a tecnologia da co-evaporação na linha de produção, sendo capaz de fazer depósitos em substratos com 60 cm de largura.

Células preparadas a partir de Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) conseguiram a eficiência de 19% no ano de 2008. Já em relação à produção de módulos com área maior que $0,4\text{m}^2$, esses foram produzidos com eficiência acima de 12% e potência de saída de 80 W (SCHEER; SCHOCK, 2011); (SIEBENTRITT; RAU, 2006).

Uma vez que a célula solar é um dispositivo transdutor, que converte a energia solar em energia elétrica, sua eficiência deve ser uma função dos materiais que a formam, como também depender dos parâmetros do dispositivo fotovoltaico. Com relação aos materiais, citam-se o seu *gap* de energia, suas propriedades elétricas, ópticas, os defeitos do material, etc. Em relação aos parâmetros do dispositivo, podem ser citados o alinhamento das bandas de energia, razões de dopagem, além de outros que influenciam o formato das bandas, como também a espessura dos filmes.

A escolha dos materiais deve seguir alguns critérios, a fim de maximizar o rendimento de conversão do dispositivo. Assim, a junção *p/n* deve ser formada entre a calcopirita de tipo-*p*, que age como absorvedor, e a camada que também agirá como janela seletiva (usualmente é utilizada uma camada dupla de ZnO intrínseco e ZnO dopado com Al, ou Ga (SIEBENTRITT; RAU, 2006)). A qualidade dessa heterojunção deve ser melhorada com a introdução de uma camada intermediária tipo-*n* (geralmente o CdS , mas outros materiais também são estudados, a exemplo do In_2Se_3). Sendo assim, uma estrutura básica e simples deve utilizar os seguintes elementos:

- camada ativa absorvedora, formada por um semicondutor tipo *p*;
- camada “buffer”, composta por um semicondutor tipo *n*;
- camada com um tratamento antirreflexivo (possui características de semicondutor tipo *n*);
- contato metálico traseiro.

Kodigala (KODIGALA, 2010) comenta sobre as características que devem guiar a escolha dos quatro elementos descritos acima, apontando que a camada absorvedora deve possuir energia de *gap* em torno de 1,55 eV, que é o *gap* para o qual se possui a melhor relação de eficiência de conversão. Entretanto essa regra é um pouco maleável, pois, em geral, não são consideradas as variáveis de qualidade eletrônica e óptica dos materiais. Portanto, o valor do *gap* para heterojunções simples pode estar entre 1 e 1,6 eV – que influencia a densidade de corrente de curto circuito máxima. Além disso, o absorvedor deve possuir *gap* direto e um coeficiente de absorção alto na região do espectro visível.

Quanto à escolha da camada intermediária (“buffer”), não deve haver muita diferença entre suas características de rede em relação à camada absorvedora – o mesmo deve acontecer para suas características térmicas. Tal cuidado leva a uma redução na criação

de uma densidade de estados na interface entre as duas camadas, o que poderia gerar perdas por recombinação dos pares elétron-buraco. Outras observações a serem feitas é que tais materiais devem possuir eletroafinidades compatíveis, bem como devem formar baixa resistência elétrica no contato. Com isso, evita-se uma diferença muito grande para o potencial na junção.

A camada intermediária tem o papel de promover uma suavização entre as propriedades físicas do absorvedor e da janela, tais quais o índice de refração ($n_a > n_b > n_w$) – isso faz com que haja um ganho óptico, já que a reflexão na interface janela/“buffer” será diminuída. Por outro lado, o *gap* de energia da camada intermediária deve ser tal que $E_{gw} > E_{gb} > E_{ga}$ – entretanto, isso fará com que os fótons com energia entre E_{gw} e E_{ga} sejam absorvidos na camada intermediária. Daí a importância de que esta camada seja mais fina ≈ 40 nm, aumentando a transmissão dos fótons para a camada absorvedora.

A terceira camada, com tratamento antirreflexivo, deve funcionar como uma janela ótica e ser um semicondutor tipo *n*, com energia de *gap* alta e resistividade baixa. Com essas características, esse material deve apresentar alta transmitância na região do visível, refletividade alta na região do espectro infravermelho, como também deve atuar como um bom eletrodo. A interface entre essa camada e o absorvedor gera estados de interface, o que leva à recombinação dos pares elétron-buraco – elétrons presentes na banda de condução mais baixa recombina-se com os buracos na banda de valência mais alta. Para contornar esse efeito, deseja-se que o alinhamento entre as bandas de energia do absorvedor e janela seja tal que a diferença entre as respectivas bandas de condução apresente valores entre 0,1 e 0,4 eV. Assim, os elétrons gerados pela absorção de fótons podem fluir através da interface sem que a recombinação seja significativa (SCHEER; SCHOCK, 2011).

Outra característica desejada para a janela seletiva é que a sua dopagem seja alta, com valores característicos de resistência de folha de $5 \Omega/\text{cm}^2$, mobilidade em torno de $40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ e concentração de portadores excedendo 10^{20} cm^{-3} (SCHEER; SCHOCK, 2011). Isso se dá porque a razão de dopagem entre a janela e o absorvedor (N_{Dw}/N_{Aa}) possui forte impacto sobre a recombinação na interface, uma vez que as concentrações de portadores definem o nível de Fermi de cada material e, portanto, o alinhamento entre as bandas de energia desses materiais. Scheer (SCHEER; SCHOCK, 2011) mostra que existe um limite de N_{Dw}/N_{Aa} para o qual as propriedades físicas de uma célula fotovoltaica (V_{oc} , J_{sc} , FF, η) tendem a um valor assintótico – a partir deste, o processo de recombinação que domina é aquele que ocorre no volume.

A arquitetura das células solares baseadas em filmes finos de CIS e CIGS (crescidos por eletrodeposição) pode ser desenvolvida tendo como base um substrato de vidro, mas diferentes autores apresentam propostas distintas para a escolha das camadas subsequentes. Sendo assim, a seguir são apresentadas algumas dessas, bem como os resultados alcançados pelos seus respectivos dispositivos.

Taunier (TAUNIER *et al.*, 2005) propõe o estudo da influência do enxofre sobre as propriedades físicas de filmes de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, que são utilizados na montagem de uma célula seguindo a estrutura $\text{Mo}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$. Seu melhor resultado (célula com área de $0,1\text{cm}^2$) atingiu eficiência de 10,6% ($V_{oc}=718\text{ mV}$, $J_{sc}=22,3\text{ mA/cm}^2$, $\text{FF}=66\%$) – o autor também testou sua montagem sobre áreas maiores e a eficiência máxima encontrada para uma célula com $15\times 15\text{ cm}^2$ foi $\eta=5,7\%$. Samantilleke (SAMANTILLEKE *et al.*, 2011) cresceu a camada absorvedora sobre uma folha flexível de Mo (ou aço inoxidável), obtendo uma célula solar flexível estruturada como $\text{Mo}/\text{CuInSe}_2/\text{ZnS}/\text{n}^+-\text{ZnO}/\text{Ni}$. A eficiência dessa célula foi de apenas 1% ($V_{oc}=420\text{ mV}$, $J_{sc}=6\text{ mA/cm}^2$, $\text{FF}=0,37\%$). Ikeda (IKEDA *et al.*, 2011) sugere uma montagem $\text{Au}/\text{CuIn}(\text{Se,S})_2/\text{In}_2(\text{Se,S})_3/\text{FTO}$, na qual as condições das camadas absorvedora e “buffer” foram estudadas em função do processo de sulfurização/recozimento. O autor atingiu as seguintes características para a melhor montagem: $\eta=2,9\%$, $V_{oc}=348\text{ mV}$, $J_{sc}=20,8\text{ mA/cm}^2$, $\text{FF}=39,8\%$. Jubault (JUBAULT *et al.*, 2011) fez estudos sobre a deposição do Mo e a sua influência sobre as características da camada absorvedora numa célula fotovoltaica. Sua melhor célula atingiu eficiência máxima de 8,1% ($V_{oc}=0,42\text{ V}$, $J_{sc}=35\text{ mA/cm}^2$, $\text{FF}=54\%$), possuindo a seguinte estrutura: $\text{Mo}/\text{CuInSe}_2/\text{CdS}/\text{i-ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$.

Fazendo a análise de trabalhos mais recentes, é possível observar que Li (LI *et al.*, 2016) propõe o desenvolvimento de uma célula com a estrutura $\text{CuInSe}_2/\text{ZnS}/\text{i-ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$, atingindo as seguintes características: $\eta=1,5\%$, $V_{oc}=230\text{ mV}$, $J_{sc}=26,5\text{ mA/cm}^2$, $\text{FF}=25,5\%$. Ele justifica que a tecnologia de crescimento do ZnS deve ser melhorada para obter maior eficiência em sua montagem. Qu (QU *et al.*, 2017) apresenta um estrutura $\text{Mo}/\text{Cu}(\text{In,G})\text{Se}_2/\text{CdS}/\text{i-ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$, tendo variado a taxa de aquecimento para o tratamento térmico da camada absorvedora. Seu melhor resultado obteve $\eta=3,15\%$, $V_{oc}=268,64\text{ mV}$, $J_{sc}=30,72\text{ mA/cm}^2$, $\text{FF}=38,19\%$. Bi (BI *et al.*, 2017) estuda o impacto da selenização das amostras de CuInGa através de uma fonte barata de Se sólido. Por fim, o autor obtém uma célula depositada sobre um substrato flexível de aço inoxidável, com a estrutura $\text{aço}/\text{Mo}/\text{CIGS}/\text{CdS}/\text{i-ZnO}/\text{AZO}/(\text{Ni}/\text{Al}\text{ malha})$ com área de $0,358\text{ cm}^2$ – obteve-se $\eta=8,23\%$ e $V_{oc}=434\text{ mV}$.

A seguir, serão apresentadas as características Físicas de alguns dos materiais citados ao longo dessa revisão. Essa exposição serve, portanto, como um guia que aponta a funcionalidade e a tendência de cada um desses materiais à aplicações nas diversas camadas que compõem uma célula fotovoltaica.

2.2 Previsões Teóricas

2.2.1 CuInSe₂

O CuInSe₂ é um material que pertence à família das calcopiritas ternárias (CuFeS₂), um análogo isoeletrônico da calcopirita binária Zn_{0,5}Cd_{0,5}Se. Ele possui uma estrutura cristalina com simetria tetragonal de corpo centrado e pertence ao grupo espacial $\bar{I}4_2d$ (D_{2d}^{12}) n° 122, com célula unitária cristalográfica que possui 4 fórmulas moleculares. Nessa, cada ânion Se está coordenado por dois cátions Cu e dois cátions In; cada um dos cátions é coordenado tetraedralmente por quatro ânions, o que implica que a ligação é primariamente covalente, com hibridizações sp³ – mesmo assim, há uma característica iônica, pois os átomos são diferentes [(BELHADJ *et al.*, 2004); (JAFFE; ZUNGER, 1983)].

A rede da calcopirita, figura 2.1, pode ser vista como uma super-rede da estrutura blenda de zinco (ZnS), duplicando-a na direção do eixo z , que será o eixo c da calcopirita. Entretanto, existem algumas diferenças estruturais, uma vez que no composto ternário há dois cátions, enquanto que na calcopirita binária, apenas um – isso leva à existência de duas distâncias distintas para as ligações cátion-ânion de primeiros vizinhos:

$$R_{AX} = a[u^2 + (1 + n)^2/16]^{1/2} \quad \text{e} \quad R_{BX} = a[(u - 0,5)^2 + (1 + n)^2/16]^{1/2}. \quad (2.1)$$

Aqui, $n = c/2a$ representa o parâmetro de distorção da estrutura tetragonal, diferindo da unidade por um desvio de 2%. Ainda, o parâmetro u representa o deslocamento que os ânions possuem em relação a rede tetragonal ideal. Dessa maneira, o deslocamento do ânion pode dar uma medida da extensão da alternância entre ligações no sistema, sendo $u - 1/4 = (R_{AX}^2 - R_{BX}^2)/a^2$. Essa expressão pode ser reescrita em função dos parâmetros de rede de equilíbrio:

$$u = 0,5 - (c^2/32a^2 - 1/16)^{1/2}. \quad (2.2)$$

Esse deslocamento, obviamente, deve ser nulo para uma rede do tipo blenda de zinco não distorcida, para a qual $u = 1/4$.

Quanto à sua estrutura eletrônica, Belhaldj (BELHADJ *et al.*, 2004) aponta que os elétrons presentes no orbital $3d$ do cobre possuem efeito direto sobre a natureza do *gap* deste material, tornando-o de *gap* direto. Esse autor observa que o topo da banda de valência é dominada por elétrons $3d$ do cobre, combinados aos elétrons $4p$ do selênio. Jaffe (JAFFE; ZUNGER, 1983) chama atenção para o fato de que essa sub-banda possui dois picos, associados aos dois ramos do Cu- $3d$. Por outro lado, a banda de condução é

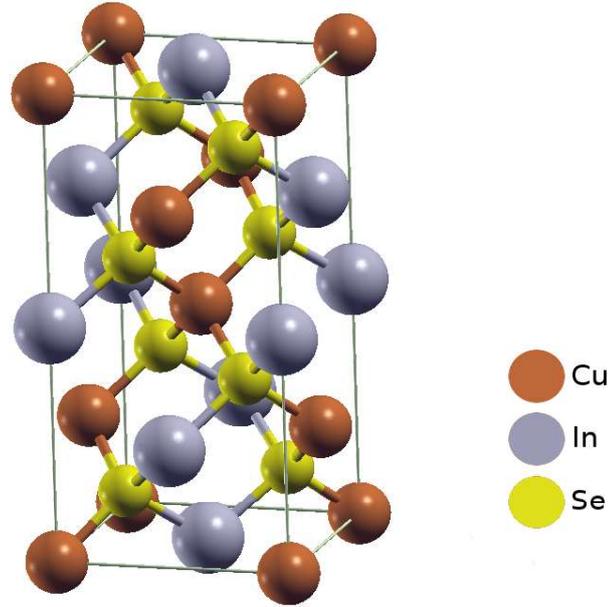


FIGURA 2.1 – Célula unitária para a calcopirita (CIS).

derivada a partir dos elétrons 5s do índio. Quanto às sub-bandas existentes abaixo de E_F , há uma entre 0 e -5 eV, que consiste de elétrons Se-4p e Cu-3d. Outra banda está situada entre -6 e -9 eV, formada pela ligação In-Se. A terceira sub-banda, Se-4s, está localizada entre -12 e -16 eV e, em torno de -16 eV, está localizada a banda referente ao In-4d.

Jaffe (JAFFE; ZUNGER, 1983) observa que o máximo da banda de valência (VBM) está localizado no ponto $\Gamma_{4v}^{(2)}$, no centro da zona de Brillouin, enquanto que o mínimo da banda de condução (CBM), no ponto Γ_{1c} . No centro da BZ, próximo ao VBM, existe uma separação do par $\Gamma_{4v}^{(1)}$ (não degenerada) e $\Gamma_{5v}^{(2)}$ (duplamente degenerada), criada pelo campo do cristal (CF). Essa separação, dada por $\Delta_{CF} = \epsilon(\Gamma_{5v}^{(2)}) - \epsilon(\Gamma_{4v}^{(2)})$, é reflexo dos seguintes fatores: (i) existência de dois cátions distintos, (ii) distorção tetragonal $n \neq 1$, e (iii) o deslocamento do ânion $u \neq 1/4$. No caso da blenda de zinco, cujo $\Delta_{CF} = 0$, os pares $\Gamma_{4v}^{(2)} + \Gamma_{5v}^{(2)}$ formam um estado triplamente degenerado Γ_{25v} no VBM. Para o caso do CuInSe_2 , sua distorção tetragonal é pequena ($n = 1,0065$), o que leva a uma separação, também, muito pequena dos estados de valência (Δ_{CF}) – isso indica que o fator (ii), acima, é o mais decisivo. Essa separação a partir do campo do cristal não possui variação linear com $(n - 1)$ – o estado $\Gamma_{5v}^{(2)}$ é dividido nas componentes $\Gamma_{6v} + \Gamma_{7v}$ pela ação da interação spin-órbita.

A estrutura eletrônica da banda de valência mais próxima a E_F é dominada pelas interações Cu-3d–Se-4p (o cobre aparece na ligação como um cátion monovalente). A característica Cu-3d do VBM possui consequência sobre o *gap* óptico deste material. Segundo Jaffe (JAFFE; ZUNGER, 1983), as combinações tipo $\Gamma_{15}(d)$ do orbital *d* do Cu interagem com as combinações do tipo $\Gamma_{15}(p)$ dos orbitais *p* do Se ($\Gamma_{4v}^{(7)} + \Gamma_{5v}^{(2)}$). A força

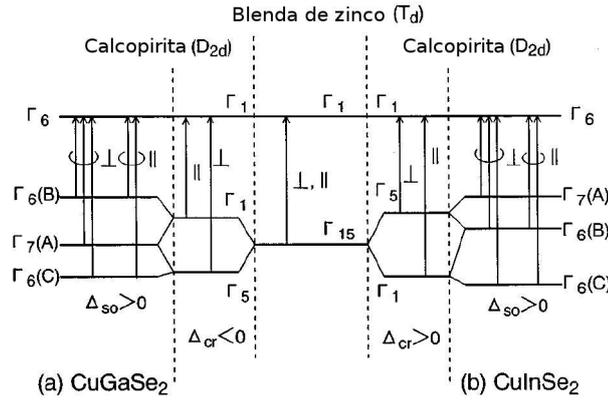


FIGURA 2.2 – Estrutura de bandas e regras de seleção, no ponto Γ , para o $CuInSe_2$ (KAWASHIMA *et al.*, 1998).

dessa interação depende inversamente da energia de separação entre os orbitais $Cu-3d$ e $Se-4p$. Essa interação repulsiva faz com que a componente mais energética [$\Gamma_{15}(p)$] ocupe energias maiores, levando à consequência da redução do *gap* de energia. Complementando, Alonso (ALONSO *et al.*, 2001) comenta que nem todos os estados anti-ligantes $p-d$ são consumidos na banda de valência, havendo ainda uma característica $Se-4p$ na banda de condução.

O limiar de absorção no CIS corresponde a uma transição direta, partindo da banda de valência mais alta, até a banda de condução mais baixa, no ponto Γ . A banda de condução Γ_6^c possui uma característica predominantemente tipo s . A diferença essencial entre o potencial sentido por um elétron na calcopirita ideal, ou na estrutura blenda de zinco, é a pequena diferença do campo do cristal devido a um sítio além dos vizinhos mais próximos. A perturbação pelo campo do cristal (Δ_{CF}), sem o acoplamento spin-órbita (Δ_{SO}), causa um desmembramento da banda de valência Γ_{15}^v , com característica tipo p , em Γ_5^v e Γ_1^v . O efeito combinado das perturbações causadas pelo acoplamento spin-órbita e campo do cristal desmembram a banda com Γ_{15}^v em estados $\Gamma_7^v(A)$, $\Gamma_6^v(B)$ e $\Gamma_6^v(C)$, enquanto que a função de onda para cada banda pode ser escrita como uma combinação linear de p_x , p_y e p_z , além da função de spin, uma vez que a interação dos níveis Γ_7^v (ou Γ_6^v) com a banda de condução não é levado em consideração (KAWASHIMA *et al.*, 1998).

A calcopirita possui estrutura de simetria que pertence ao grupo pontual D_{2d}^2 ; com isso, os vetores de polarização $\mathbf{E} \perp c$ e $\mathbf{E} \parallel c$ pertencem às simetrias Γ_5 e Γ_1 , respectivamente. As transições de dipolo entre as bandas de condução e valência podem ser representadas por:

$$\Gamma_7^v(A) \rightarrow \Gamma_6^c(E_{0A}) : \Gamma_7 \otimes \Gamma_6 = \Gamma_3 \otimes \Gamma_4 \otimes \Gamma_5 \quad (2.3)$$

$$\Gamma_6^v(B) \rightarrow \Gamma_6^c(E_{0B}) : \Gamma_6 \otimes \Gamma_6 = \Gamma_1 \otimes \Gamma_2 \otimes \Gamma_5 \quad (2.4)$$

$$\Gamma_6^v(C) \rightarrow \Gamma_6^c(E_{0C}) : \Gamma_6 \otimes \Gamma_6 = \Gamma_1 \otimes \Gamma_2 \otimes \Gamma_5 \quad (2.5)$$

Dessa forma, o produto direto $\Gamma_7 \otimes \Gamma_6$ contém apenas representações para $\mathbf{E} \perp c$, enquanto que o produto $\Gamma_6 \otimes \Gamma_6$ contém representações tanto para $\mathbf{E} \perp c$, quanto para $\mathbf{E} \parallel c$. Isso significa que as transições de dipolo para $\mathbf{E} \parallel c$ entre a banda de valência $\Gamma_7^v(A)$ e a banda de condução Γ_6^c é proibida, ao passo que todas as transições de dipolo são permitidas para $\mathbf{E} \perp c$. Os estados puros (simetrias Γ_2 , Γ_3 e Γ_4) não são permitidas pelo spin e, logo, possuem força de oscilador nula.

Ao analisar a parte imaginária da função dielétrica calculada por DFT, Belhadj (BELHADJ *et al.*, 2004) identifica, além da transição fundamental E_0 (1,04 eV), no ponto Γ , a existência de três picos principais. Esses estão relacionados, respectivamente, à transição $N_{1v}^2 - N_{1c}$, o segundo, à transição $(T_{3v} + T_{3v})[X_{5v}] - T_{5c}[X_{1c}]$ e, o terceiro, $T_{5v}[2X_{5v}] - T_{5c}[X_{1c}]$. As energias referentes a essas transições são medidas experimentalmente por Alonso (ALONSO *et al.*, 2001) e Kawashima (KAWASHIMA *et al.*, 1998).

Quanto aos efeitos causados às propriedades do CIS devido a presença de defeitos estruturais, Zhang (ZHANG *et al.*, 1998) afirma que esse material possui tolerância estrutural quanto às altas organizações estruturais não estequiométricas – o material suporta pequenos percentuais de falta de Cu, ou In, mas os casos extremos de deficiência levaria a existência de compostos com diferentes razões Cu/In/Se: CuIn_5Se_8 , CuIn_3Se_5 , $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$, etc.

A calcopirita possui a peculiaridade de não precisar de dopantes extrínsecos para que se apresente como um semicondutor com característica n , ou p – essa dopagem é protagonizada pela introdução de defeitos nativos. Dessa forma, Noufi apud Zhang (ZHANG *et al.*, 1998) aponta que amostras com dopagem tipo p podem ser desenvolvidas por meio de carência de cobre, ou de um processo de tratamento térmico, ao máximo de pressão de selênio. Na via contrária, com abundância de cobre, ou processo térmico ao mínimo de pressão de selênio, se obtém uma dopagem do tipo n . O fato é que, para um material tipo p , os defeitos característicos são a vacância de Cu e a substituição de um átomo de In num sítio de Cu: $[2V_{Cu}^- + \text{In}_{Cu}^{2+}]^o$ – ambos com energia livre de formação negativa para materiais que apresentam deficiência de cobre (SCRAGG, 2011).

Zhang (ZHANG *et al.*, 1998) também comenta que, enquanto em materiais como o Si, a policristalinidade leva a uma alta concentração de defeitos eletricamente ativos, que possuem efeito danoso na performance desses dispositivos optoeletrônicos, a policristalinidade

do CIS lhe torna um bom material eletrônico, mesmo que este apresente defeitos.

Quanto ao uso do método de eletrodeposição para o crescimento do CIS, Kang (KANG *et al.*, 2006) utilizou uma célula com a configuração de três eletrodos e efetuou a deposição com potenciais que variaram de -0,6 a -0,7 V vs Ag/AgCl. Ele optou por agitar a solução por meio de uma barra magnética, numa velocidade de 80 rpm, para que não houvesse formação de bolhas na amostra. As soluções precursoras utilizadas (pH 1,5) foram 10 mmol/L de CuSO_4 , 50 mmol/L de $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ e 30 mmol/L de SeO_2 , numa solução de eletrólito de suporte preparada a partir de K_2SO_4 a 0,1 mol/L. Silva (SILVA, 2010) descreve o seu processo de eletrodeposição potencioestática, em que também utiliza uma célula eletroquímica com configuração de três eletrodos – o potencial aplicado é de -0,55 V vs Ag/AgCl. A concentração das soluções precursoras (pH 3,0) utilizadas foi 3,42 mmol de CuSO_4 , 3,6 mmol de $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ e 6,89 mmol de SeO_2 em água, volume de 1 litro, usando soluções de eletrólito de suporte de KCl e NaBF_4 a 0,1 mol em 1 litro de água. Palacios-Padrós (PALACIOS-PADRÓS *et al.*, 2010) comenta ainda sobre um método que utiliza a eletrodeposição pulsada. Com esse método, o autor aplica potenciais específicos para a deposição de cada um dos elementos químicos, de forma cíclica e apresentando mesma duração, o que permite um controle direto do depósito desses. Seus resultados são comparados aos de amostras depositadas por um potencial simples e contínuo, mostrando que há melhor controle do filme através do método pulsado, havendo redução na formação de ligações Se-Se, ou Cu-Se. As soluções precursoras (pH 2,1-2,7) são: 10 mmol dos sólidos $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e SeO_2 dissolvidos em água, volume de um litro, numa solução de eletrólito de suporte de K_2SO_4 a 0,1 mol.

Ren (REN *et al.*, 2011) propõe um modelo para o processo de crescimento do filme por eletrodeposição, descrevendo as etapas da seguinte maneira:

1. os íons $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ são adsorvidos na superfície do cátodo e reduzem para a forma Cu^+ . Nesse estágio, os íons Cu^+ ocupam a maioria dos sítios de nucleação;
2. o passo seguinte é a formação dos núcleos Cu_{2-x}Se ;
3. finalmente os núcleos Cu_{2-x}Se reagem com o íon In^{3+} e formam os núcleos de CuInSe_2 , que se agregam aos núcleos previamente formados.

De posse de tal modelo, o autor diz que a microestrutura dos filmes é bastante influenciada pelas concentrações iniciais dos precursores contendo Se(IV), Cu(II) e In(III). Com isso, a concentração inicial de Se(IV) influencia diretamente na formação das moléculas Cu_{2-x}Se . Quanto à concentração inicial de In(III), sua diminuição induz um desmonte dos grãos para formar nano-cristais menores. Por outro lado, a concentração inicial de Cu(II) teria impacto menor sobre a formação do cristal que o efeito do Se(IV). Enfim, sob condições em que se possui mesma razão $[\text{Se(IV)}]/[\text{Cu(II)}]$, o ajuste da concentração de Cu(II) seria

mais efetivo que o Se(IV) para se obter CIS compacto, com grãos maiores e altamente cristalinos.

Diversos autores [(KANG *et al.*, 2006); (BOURAIYOU *et al.*, 2009); (SILVA, 2010)] indicam sobre a importância da realização de um tratamento térmico sobre esses filmes crescidos por eletrodeposição. De fato, esse procedimento promove um reordenamento na estrutura cristalina do material, levando a uma diminuição de seus defeitos estruturais e das tensões internas, fruto do desvio dessa estrutura cristalina em relação ao cristal idealizado. Assim, é necessário que as amostras passem por um tratamento térmico em atmosfera inerte, o que permite, também, controlar a composição dos filmes. Silva (SILVA, 2010) efetuou o recozimento de suas amostras numa atmosfera de N₂ (que previne a presença de oxigênio e, conseqüentemente, a formação de óxidos no amostra), a uma temperatura de 300°C, por um tempo que variou entre 30 e 45 minutos. Kang (KANG *et al.*, 2006) também utiliza um procedimento similar para o recozimento de suas amostras, para o qual é criada uma atmosfera de N₂ e aplicada à temperatura de 350°C durante 30 minutos. Esses autores utilizam uma proteção de vidro para cobrir a amostra e evitar o arraste de material.

Outra maneira de controlar a composição das amostras de CIS é descrita por Oda (ODA *et al.*, 2010) e Valdés (VALDÉS *et al.*, 2011), na qual a amostra é causticada com o uso de uma solução de cianureto de potássio (KCN) a 0,5 mol/L por 5 minutos. Esse processo facilita o ajuste da razão Cu/In e remove a fase secundária Cu_{x-2}Se, formada na superfície do filme, como também no entorno dos grãos de CIS. No entanto, esse procedimento abre buracos e fendas na superfície do filme, o que, junto à presença do Cu_{x-2}Se, pode agir como centros de recombinação dos pares elétron-buraco, afetando negativamente o funcionamento da célula.

2.2.2 CdS

O CdS é um semicondutor binário que apresenta politipismo para sua estrutura cristalina, podendo cristalizar tanto na estrutura blenda de zinco, quanto na wurtzita. Tal fato surge por haver uma diferença pequena ($\lesssim 20$ meV/átomo) entre as energias internas para ambas as simetrias. Além disso, a diferença entre as energias para o estado fundamental, calculadas para ambas as estruturas cristalinas, é de apenas 0,7 meV (YEH *et al.*, 1992). Se do ponto de vista energético há uma proximidade nos resultados para as duas simetrias, o mesmo não acontece quanto a suas propriedades estruturais. Essas se devem a diferenças na intensidade relativa da ligação, quando o átomo de cádmio se encontra com o número de coordenação 4, ao longo da cadeia na direção (111), em cada uma das redes. A figura 2.3 exhibe ligações à “direita” e à “esquerda”, respectivamente, para a ligação, quando o átomo de cádmio se encontra com o número de coordenação 4, nas estruturas wurtzita e blenda de zinco. Assim, as camadas atômicas, geradas nessa direção, apresentam uma sequência

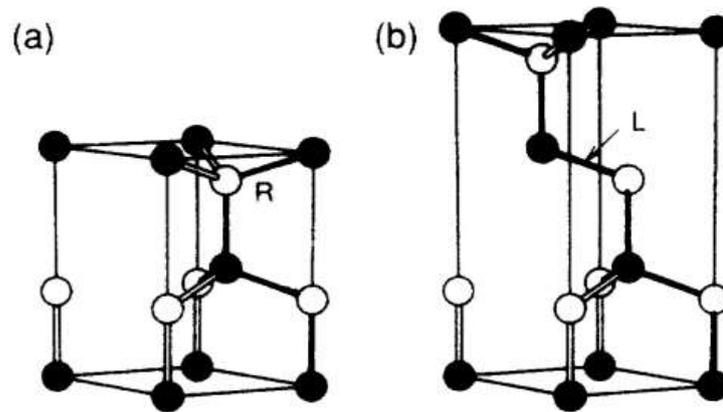


FIGURA 2.3 – Estruturas cristalinas para a wurtzita (a) e blenda de zinco (b) (YEH *et al.*, 1992).

AB na estrutura wurtzita, e uma sequência ABC para a blenda de zinco. Isto posto, a obtenção de uma ou outra estrutura cristalina, à temperatura ambiente, irá depender dos parâmetros de crescimento do CdS.

Quanto à determinação da estabilidade do CdS numa ou noutra estrutura, existem algumas divergências entre autores ao realizar cálculos através das mais variadas metodologias, à temperatura $T=0$ K. Yeh (YEH *et al.*, 1992), realizando cálculos que utilizaram o formalismo da densidade local, observou que a fase blenda de zinco é a mais estável, por possuir menor energia estrutural. Por outro lado, Xu (XU; CHING, 1993) indica a wurtzita como sendo a fase mais estável, embora não apresente os cálculos que o levaram a tal conclusão. Wei (WEI *et al.*, 2000), executando cálculos de primeiros princípios com o DFT, utilizando o método LAPW na aproximação LDA, por meio do potencial de troca e correlação CA, além da parametrização PZ81, realizou cálculos para a fase blenda de zinco, embora aponte que a estrutura wurtzita seja mais estável.

O crescimento deste semiconductor através do banho químico leva a filmes com estrutura wurtzita, como mostram Wenyi (WENYI *et al.*, 2005) e Saikia (SAIKIA; PHUKAN, 2014). Por outro lado, também tendo utilizado o banho químico para obter os filmes finos de CdS, Metin (METIN *et al.*, 2010) observou a coexistência de picos de difração característicos de fases hexagonais e cúbicas. Entretanto, com o efeito do tratamento térmico, essas amostras passaram a apresentar apenas características da fase hexagonal. Esses resultados são interessantes para aplicações em células solares, pois os filmes hexagonais possuem alta estabilidade.

Quanto ao uso da eletrodeposição para o crescimento do CdS, autores como Sasikala (SASIKALA *et al.*, 1997), Ilieva (ILIEVA *et al.*, 1999) e Lu (LU *et al.*, 2014) obtiveram filmes com estrutura hexagonal. Lade (LADE *et al.*, 1998) variou a temperatura de crescimento dos filmes e, assim, obteve filmes com uma mistura de fases para temperaturas inferiores

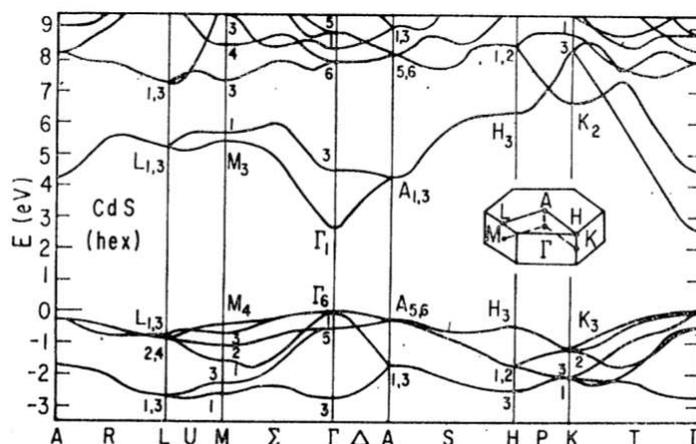


FIGURA 2.4 – Estruturas de bandas para o CdS na fase vurtzita (BERGSTRESSER; COHEN, 1967).

a 70°C. Entretanto, tendo crescido os filmes a 70°C (tratamento térmico a 200°C), obteve resultados de amostras policristalinas com estrutura hexagonal.

Tendo constatado que muitas montagens experimentais levam a filmes de CdS com estrutura hexagonal, passamos a observar o caso do cristal vurtzita ideal, para o qual se tem, preestabelecidos, a razão $c/a=1,633$ e parâmetro interno $u=0,375$. Para a maioria dos compostos vurtzita, a razão c/a e o parâmetro u diferem muito pouco em relação ao ideal, resultando em duas distâncias entre primeiros vizinhos, levemente distintas: a primeira com comprimento uc , enquanto que as outras três, com comprimento $[a^2/3+(1/2-u)^2c^2]^{1/2}$.

Berstresser (BERGSTRESSER; COHEN, 1967) realizou cálculos da estrutura eletrônica para o CdS hexagonal utilizando o método do pseudopotencial empírico – a figura 2.4 apresenta o resultado para o cálculo da estrutura de bandas de energia eletrônica. O autor identifica as principais transições que têm lugar nessa estrutura e que podem ser observadas na parte imaginária da função dielétrica, também calculada. Para a transição fundamental (referente ao *gap* de energia) são necessários 2,6 eV: ocorre uma transição $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_1$ para a polarização \perp e uma transição $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ para a polarização \parallel . A transição referente ao modo E_1 possui duas possibilidades: a primeira, E_1A , parte de uma quebra na degenerescência por conta da interação spin-órbita e é permitida apenas para a polarização \perp ($\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_3$ com energia de 5 eV); na segunda E_1B não há efeito de quebra de degenerescência – transição $U_4 \rightarrow U_3$ para a polarização \perp com energia 5,7 eV, enquanto que a segunda, transição $U_3 \rightarrow U_3$ para a polarização \parallel com energia 5,6 eV. Transições de mais alta energia também são apresentadas.

Zakharov (ZAKHAROV *et al.*, 1994) também fez cálculos para a estrutura eletrônica do CdS, mas utilizou o método *ab initio* de quasipartículas. Para ambas as estruturas

na qual esse material cristaliza (blenda de zinco e vurtzita), foram realizados cálculos a partir da aproximação GW , em comparação a resultados obtidos através da aproximação LDA. O autor se preocupou em corrigir a descrição das interações dos estados $3d$, que dominam o topo da banda de valência, em ambas as aproximações. Ao final observou que os cálculos GW levam a resultados mais próximos das medidas experimentais para o posicionamento das energias eletrônicas nos pontos de alta simetria. Com isso, o autor obtém o valor do gap , dentro da aproximação GW , para a estrutura blenda de zinco, 2,83 eV, e para a estrutura vurtzita, 2,79 eV.

Lamouri (LAMOURI *et al.*, 2016) fez cálculos teóricos para a estrutura de bandas no CdS (na fase blenda de zinco, a qual ele afirmou ser mais estável) empregando o método Korringa-Kohn-Rostoker, partindo da Aproximação do Potencial Coerente. Ele efetuou cálculos para filmes finos de CdS e observou o comportamento do gap em função da variação da espessura do material. A conclusão foi que há uma variação no valor do gap , diminuindo de 2,9 eV quando foram utilizadas duas camadas, até 2,45 eV para o volume do cristal (“bulk”). Esse resultado foi, também, reportado por Agrawal (AGRAWAL *et al.*, 2013), que cresceu CdS por banho químico a diferentes espessuras, observando que o gap do material (na fase hexagonal) diminuiu em função da espessura do filme depositado. Além disso, Lamouri (LAMOURI *et al.*, 2016) observa que o topo da banda de valência (0 a -3,5 eV) é dominada por estados S-4*p*, apresentando uma hibridização com os estados Cd-3*p*, Cd-3*d*; um segunda região da banda de valência (-3,5 a -5,5 eV) é formada por uma hibridização entre estados S-4*p* e Cd-3*s*.

A fim de determinar as propriedades ópticas de um cristal de CdS vurtzita, Ninomiya (NINOMIYA; ADACHI, 1995) apresenta seus resultados de medidas por elipsometria. O autor observa que a banda de valência Γ_{15} , devido aos efeitos de perturbação do campo do cristal e interação spin-órbita, é dividida na banda Γ_9 e em duas Γ_7 . Assim, a transição fundamental do material é de 2,5 eV ($\Gamma_9 \rightarrow \Gamma_7$), permitida apenas para a polarização \perp ; além dessa, as outras duas transições que são permitidas no centro da primeira BZ são do tipo $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$ (permitidas para as polarizações \perp e \parallel). Para energias mais altas, existem as transições do tipo E_{1A} e E_{1B} , que ocorrem, respectivamente, nos pontos de alta simetria A (direção Δ) e M (direção U). A próxima transição, com energia $\sim 6,3$ eV, possui simetria E'_0 .

2.2.3 In_2Se_3

Muitos autores fizeram tentativas para determinar as propriedades cristalinas do In_2Se_3 , tais como Osamura (OSAMURA *et al.*, 1966) e Likforman (LIKFORMAN *et al.*, 1978), mas, à época, houveram divergências quanto à determinação precisa do grupo de simetria para as estruturas, além de divergências em relação aos resultados de difratometria de raios-X,

como apontam Popovic (POPOVIC *et al.*, 1979) e Thomas (THOMAS, 1989). A fim de trazer luz à discussão, Popovic (POPOVIC *et al.*, 1979) foi o primeiro a propor um estudo amplo e sistemático, cobrindo todas as fases cristalinas conhecidas para o IS até aquele instante: α -In₂Se₃ (romboédrica), α -In₂Se₃ (hexagonal), β -In₂Se₃ (romboédrica), γ -In₂Se₃ (hexagonal) e δ -In₂Se₃ (hexagonal) – sua transformação, em função da temperatura, está descrita na figura 2.5. Assim, existe uma fase à temperatura ambiente que dependem do processo de preparo, além de uma fase estável à baixa temperatura e 3 fases a altas temperaturas (sem esquecer de mencionar a fase κ -In₂Se₃, reportada, mais recentemente, por de Groot (GROOT; MOODERA, 2001)).

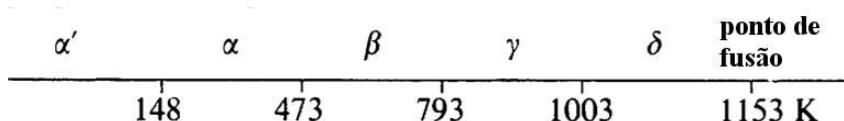


FIGURA 2.5 – Esquema de transição de fase cristalina em função da temperatura para o IS (POPOVIC *et al.*, 1979).

As fases estáveis abaixo de 793 K, figura 2.6, são compostas de camadas (em relação ao eixo c), que são fracamente ligadas entre si (forças de Van der Waals). Cada uma dessas camadas contém planos de Se e In, na sequência Se-In-Se-In-Se – os átomos de Se, em cada plano, formam uma rede triangular, tendo o índio localizado nos espaços octaédricos do selênio. A fase α (H) traz um arranjo hexagonal complexo ao longo do eixo c – a simetria hexagonal apresenta a seguinte forma para a alternância das camadas: AaCbA.CcBaC.BbAcB (letras maiúsculas indicam o Se, enquanto que as minúsculas, o In) (OSAMURA *et al.*, 1966). As ligações dentro de cada camada são fortemente covalentes, enquanto que a interação entre camadas (Se-Se) é do tipo Van de Waals (THOMAS, 1989). A fase β cristaliza em uma estrutura romboédrica e apresenta a seguinte repetição entre as camadas ao longo do eixo c : AbCaB.CaBcA.BcAbC.

Quanto a fase γ , sua estrutura também é hexagonal e se apresenta em 6 camadas, contendo 30 átomos. Essa estrutura pode ser considerada como uma vurtzita distorcida, na qual os átomos In(III) estão coordenados tetraedralmente, ou numa coordenação bipiramidal trigonal. Aqui, as camadas também são dispostas alternadamente. Existem relações, aproximadas, entre os parâmetros de rede para essas fases, dados pelas equações (2.6) e (2.7) (POPOVIC *et al.*, 1979) – as informações cristalográficas referentes ao IS estão apresentadas na tabela 2.1.

$$a_{\alpha(R)} = a_{\alpha(H)} \simeq a_{\beta} \simeq \frac{a_{\gamma}}{\sqrt{3}} \simeq a_{\delta} \quad (2.6)$$

$$c_{\alpha(R)} \simeq \frac{3}{2}c_{\alpha(H)} \simeq c_{\beta} \simeq \frac{3}{2}c_{\gamma} \simeq 3c_{\delta} \quad (2.7)$$

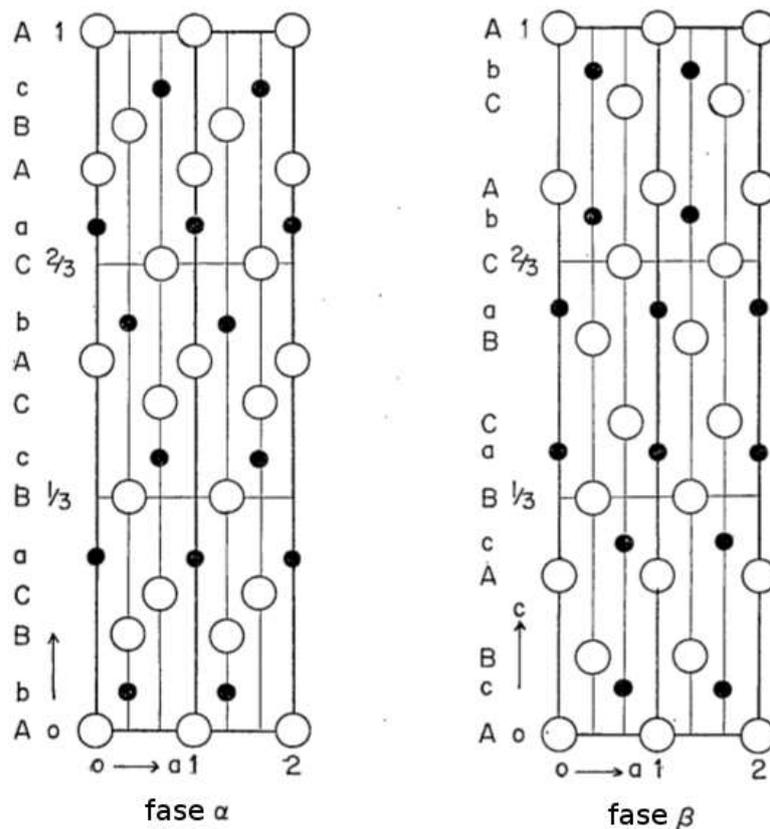


FIGURA 2.6 – Estrutura cristalina para o IS (OSAMURA *et al.*, 1966). As letras maiúsculas indicam o Se, enquanto que as minúsculas, o In.

TABELA 2.1 – Propriedades cristalográficas do IS [(POPOVIC *et al.*, 1979); (OSAMURA *et al.*, 1966); (PFITZNER; LUTZ, 1996)].

Fase	Simetria	Grupo	Parâmetros(Å)	V(Å ³)	$\rho(\text{gcm}^{-3})$
α (R)	romboédrica	$R\bar{3}m(166)$	a = 4,025 c = 28,762	403,5	5,757
α (H)	hexagonal	$P6_3/mmc(194)$	a = 4,025 c = 19,235	269,9	5,739
β	romboédrica	$R\bar{3}m(166)$	a = 4,000 c = 28,33	392,6	5,918
γ	hexagonal	$P6_122(178)$ ou $P6_522(179)$	a = 7,1286 c = 19,381	852,9	5,449
δ	hexagonal	$P\bar{3}m1(164)$	a = 4,014 c = 9,64	134,5	5,757

A fase κ -IS foi observada pela primeira vez por de Groot (GROOT; MOODERA, 2001), que sintetizou o material por coevaporação térmica. Acima dessas amostras foram depositadas camadas ultrafinas ($\approx 3\text{nm}$) de Al_2O_3 , ou MgO – além disso, foram utilizados Ag, Sb e Te como dopantes. Os filmes na fase κ se mostraram estáveis apenas com a adição de pequenas proporções de Ag. A hipótese é de que os átomos de prata substituam um

dos componentes, mas é mais provável que eles preencham as vacâncias estruturais do IS. Jasinski (JASINSKI *et al.*, 2002) também estudou essa fase, mas ela foi estabilizada através da dopagem com átomos de Zn.

Acredita-se que a fase κ esteja intimamente relacionada com a α , seja em tamanho, estrutura e simetria. Por outro lado, a literatura classifica a fase κ em relação à fase γ ; assim, nessa comparação, o seu parâmetro c é maior por um fator $2,5 \pm 0,2\%$, enquanto que o parâmetro a é maior em torno de $13,5 \pm 0,5\%$ (JASINSKI *et al.*, 2002). Outra diferença refere-se ao número de camadas na célula unitária; entretanto, a composição desses planos e posição das vacâncias ainda não estão claras.

Um dos primeiros autores a estudar a estrutura eletrônica de materiais do tipo do In_2Se_3 foi Guizzetti (GUIZZETTI; MELONI, 1982), calculando a estrutura eletrônica de compostos do tipo III_2VI_3 . O autor comenta que esses materiais possuem uma estrutura baseada numa ordenação atômica tetraédrica, como os compostos que cristalizam na estrutura blenda de zinco, mas, neste caso, com um terço dos sítios dos cátions vazios. Muitos desses cristais possuem a estrutura esfalerita, ou vurtzita, para a qual cada átomo do grupo III está ligado tetraedralmente a quatro átomos do grupo VI.

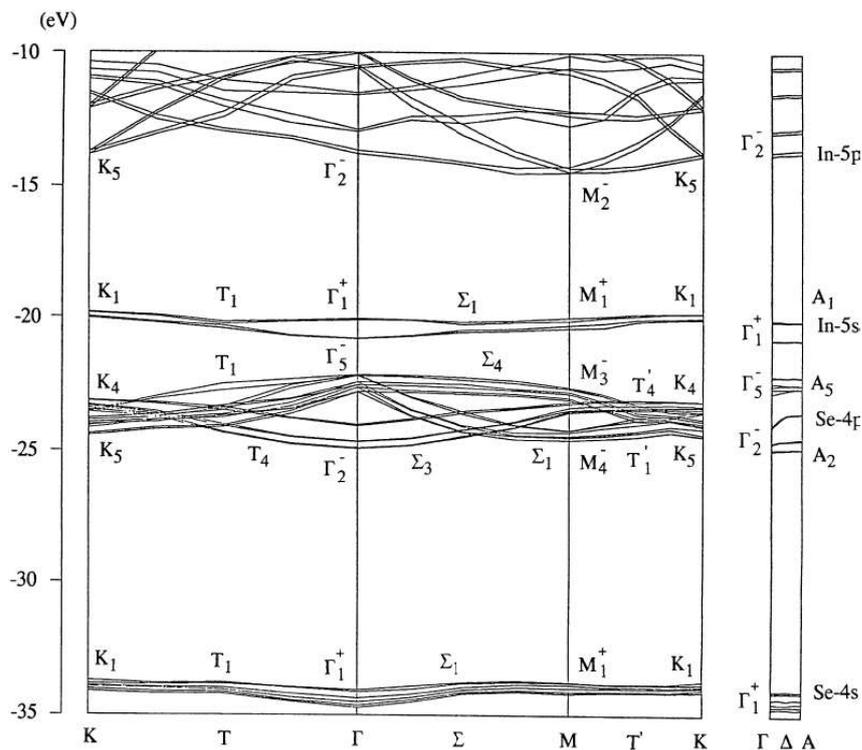


FIGURA 2.7 – Estrutura eletrônica de bandas para o IS (NARITA *et al.*, 1991).

Outro autor a se interessar em cálculos da estrutura eletrônica para o IS foi Narita (NARITA *et al.*, 1991), tendo calculado a estrutura da banda eletrônica para a fase α (H) utilizando o método Korringa-Kohn-Rostoker – figura 2.7. Num cálculo no qual ele considerou a ionização dos átomos ($\text{In}^{+1,30}$ e $\text{Se}^{-0,86}$), o resultado para o *gap* (direto) foi

de 1,45 eV (entre os pontos Γ_5^- e Γ_1^+), o que ele indica estar consistente com medidas experimentais de absorção óptica. Aqui, o topo da banda de valência é constituída por estados Se-4p, enquanto que o fundo da banda de condução, In-5s. O autor adiciona que o fato de as bandas In-5s, In-5p, Se-4s e Se-4p serem achatadas e completamente separadas umas das outras, reflete a característica geral de materiais em camadas.

Mais recentemente, Marsillac (MARSILLAC *et al.*, 2011) se incumbiu de realizar cálculos teóricos (utilizando DFT) para as propriedades eletrônicas do β -IS. Nesses trabalhos, essa fase foi descrita como um estrutura tetragonal de corpo centrado ($I4_1/amd$); foi observado que essa fase possui *gap* indireto de 0,23 eV entre os pontos Γ e X . O topo da banda de valência é formada por uma hibridização entre os estados In(p) e Se(p), enquanto que o fundo da banda de condução é formada por uma hibridização entre os estados In(s) e Se(s).

Diversos autores [(IKEDA *et al.*, 2011); (VALDÉS *et al.*, 2008); (MASSACCESI *et al.*, 1996)] utilizam o método de eletrodeposição para crescer os filmes de In_2Se_3 . Valdés (VALDÉS *et al.*, 2008), por exemplo, realiza a eletrodeposição potenciostática com soluções precursoras de $InCl_3$ a 2 mmol e SeO_2 a 1 mmol em água com volume de um litro. O eletrólito de suporte é o KCl a 0,3 mol/L, com pH ajustado para 2,5. A deposição é realizada sobre filmes de $SnO_2:F/TiO_2$ a uma temperatura de 80°C e a solução de depósito é agitada através da injeção de nitrogênio. Os potenciais aplicados variaram entre -0,7 e -0,8 V (vs SCE) e a fase obtida é o β - In_2Se_3 . Massaccesi (MASSACCESI *et al.*, 1996) comenta sobre um procedimento similar a este para a obtenção de β - In_2Se_3 , no entanto utiliza $SnO_2:F$ ou Mo como eletrodo de trabalho e aplica potenciais que variam entre -0,9 e -1,2 V (vs MSE).

Lyu (LYU *et al.*, 2010) aponta que trabalhos mais recentes sugerem o γ - In_2Se_3 como um candidato promissor para camada intermediária da célula solar. Algumas das propriedades físicas das diversas fases do IS estão reunidas na Tabela 2.2.

TABELA 2.2 – Propriedades físicas do In_2Se_3 [(KIM *et al.*, 2001); (LYU *et al.*, 2010); (VALDÉS *et al.*, 2008); (MASSACCESI *et al.*, 1996); (GROOT; MOODERA, 2001)].

Fases	α	β	γ	κ
Estrutura cristalina	romboédrica	romboédrica	hexagonal	anisotrópica
<i>gap</i> de energia (eV)	1,367	1,58	1,947	1,75
Condutividade ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	$1,7 \times 10^{-5}$		5×10^{-8}	10^{-5}
Mobilidade (cm^2/Vs)	410		1	1

2.2.4 FTO

Observando as propriedades do tratamento antirreflexivo, autores têm citado o uso do $\text{SnO}_2\text{:F}$ (FTO), que, dentre outros compostos, possuem transmitância acentuada na região visível do espectro eletromagnético, bem como reflectância alta na região do infravermelho (isso lhe confere o título de janela seletora, pois permite que a radiação visível penetre na célula solar sem muita atenuação e impede a saída de radiação infravermelha). Esse comportamento é consequência da alta concentração de portadores livres, devido a dopagem por flúor; isso promove uma queda na resistividade do SnO_2 [(KODIGALA, 2010); (SAMANTILLEKE *et al.*, 2011); (CALICCHIO, 2013); (ODA *et al.*, 2010); (PALACIOS-PADRÓS *et al.*, 2010)]. Algumas de suas propriedades físicas estão apresentadas na Tabela 2.3.

As técnicas mais comuns para o crescimento do FTO são o sputtering, evaporação, pirólise de spray e deposição por vapor químico (CVD). Quando depositado sobre vidro, pode ser utilizado para aplicações em células solares, pois possui alta resistência ao calor, boa adesão ao substrato, estabilidade química em soluções ácidas e básicas e boa resistência mecânica, além de apresentar alta transparência no visível e alta condutividade elétrica [(SILVA, 2007); (AES, 2006); (LIMA, 2013)]. Com todas essas características, esse composto pode atuar na célula como um eletrodo, transportando os elétrons liberados pela superfície do dispositivo; ao mesmo tempo, funciona como uma janela seletiva; em adição, este é um semicondutor tipo *n*, que cumpre o papel de formar uma junção com a camada absorvedora (semicondutor tipo *p*).

TABELA 2.3 – Propriedades físicas do FTO [(KODIGALA, 2010); (SANTOS, 2009); (BISHT *et al.*, 1999); (AES, 2006); (HUANG *et al.*, 2012)].

Propriedade	FTO
Estrutura cristalina	tetragonal
Parâmetro de rede (Å)	a = 4,75 c = 3,197
gap de energia (eV)	3,6
Transmitância visível	>0,80
Condutividade ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	> 10^3
Nº portadores (cm^{-3})	10^{21}
Mobilidade (cm^2/Vs)	~40

2.2.5 Mo

Quanto ao contato metálico traseiro, Jubault (JUBAULT *et al.*, 2011) e Huang (HUANG *et al.*, 2012) comentam que este elemento desempenha um papel importante na performance da célula solar. Desse modo, o material escolhido para fazer o papel desse elemento

deve seguir alguns pré-requisitos, a saber: possuir boa adesão ao substrato de vidro, ter condutividade alta, formar um contato ôhmico com o filme da camada absorvedora (CIS), apresentar coeficiente de expansão térmica compatível com a do substrato de vidro e com a do CIS, servir como um transportador natural de sódio (que parte do substrato de vidro para o CIS), ser quimicamente inerte com os elementos do absorvedor (Cu, In e Se), e possuir alta estabilidade nos processos subsequentes de fabricação da célula.

Nos exemplos dados para a montagem de uma célula solar, Ikeda (IKEDA *et al.*, 2011) registra ter utilizado Au como contato metálico traseiro; no entanto, Huang (HUANG *et al.*, 2012) comenta que há difusividade desse metal no CIS durante o processo de recozimento a temperaturas elevadas. Portanto, os melhores metais a serem utilizados, de acordo com as necessidades postas acima, são Mo e Ni, sendo o primeiro mais utilizado. A técnica utilizada por esses autores para depositar o Mo sobre o substrato de vidro foi o RF ou DC Magnetron sputtering, tendo em mãos alvos de Mo com pureza de 99,95%. As variáveis controladas durante o processo de deposição foram: a pressão do fluxo de argônio (Ar), variado de 2 a 20 mTorr, e a potência do sputtering, variado entre 450 e 900 W. Com isso se conseguiu filmes de Mo com características de condutividade elétrica, morfológicas e adesão ao substrato aperfeiçoadas. Jubault (JUBAULT *et al.*, 2011) operou deposições de CIGS sobre substratos com Mo e observou que seu processo de nucleação é altamente sensível a estrutura da camada de Mo, apresentando sítios de nucleação preferencialmente sobre os grãos de Mo.

3 Experimentação e Análise

3.1 Metodologia

A proposta apresentada por este trabalho de construir um dispositivo fotovoltaico, utilizando o CIS como camada absorvedora, pode seguir duas arquiteturas distintas: na primeira delas, se partiria de um substrato de vidro já com o FTO depositado – essas amostras foram desenvolvidas no próprio laboratório a partir da técnica da pirólise de spray [(LIMA, 2013); (SANTOS, 2015); (OLIVEIRA, 2017)]. De posse desse substrato de vidro com o FTO, seria depositado o filmes referentes à camada buffer (IS ou CdS), o CIS e, finalmente, o Mo. A estrutura seria, portanto, FTO/buffer/CIS/Mo, como está ilustrado na figura 3.1. Na segunda possibilidade, efetuar-se-ia a deposição do contato metálico sobre o substrato de vidro, em seguida o CIS, a camada buffer e só então finalizaria com o FTO. A arquitetura final seria inversa àquela apresentada na primeira opção: Mo/CIS/buffer/FTO. Quanto a espessura de cada uma das camadas: a janela seletora deve apresentar 300 nm; a camada buffer, entre 50 e 100 nm; a camada absorvedora deve possuir entre 1,5 e 2,0 μm ; a camada metálica deve estar com 1 μm .

Quanto à viabilidade de ambas as arquiteturas mencionadas acima, a primeira, partindo dos filmes de FTO depositados sobre o vidro, são mais práticas, vez que a adesão desses filmes ao vidro é muito alta. Ademais, o processo referente ao seu crescimento já era bem estabelecido no início deste trabalho. Além disso, do ponto de vista econômico, até que todas as etapas do processo fossem dominadas, seriam necessárias muitas lâminas de microscópio com FTO, que são mais baratas de desenvolver que os filmes de Mo (crescidos por DC Magnetron Sputtering, a partir de alvos de Mo com alto grau de



FIGURA 3.1 – Arquitetura proposta para o dispositivo fotovoltaico.

pureza). Dessa forma, se escolheu seguir, inicialmente, a montagem de uma estrutura FTO/buffer/CIS/Mo. Todavia, mesmo tendo feito tal escolha, se testou o crescimento do Mo sobre o substrato de vidro e, sobre este, o CIS.

Antes de aprofundar nas questões específicas dos materiais e montagens desenvolvidos, é necessário deixar claro o caminho que foi trilhado por esta pesquisa para a obtenção dos resultados teóricos e experimentais:

1. Escolha de uma técnica para o crescimento dos materiais:
 - Pirólise de spray; sputtering; eletrodeposição;
2. Estudo e determinação dos parâmetros ideais para o crescimento dos filmes;
3. Caracterização experimental das amostras:
 - MEV, EDS, AFM, DRX, Raman, espectroscopia óptica, XPS;
4. Estudo teórico do CIS:
 - Propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas, dinâmica de rede cristalina;
5. Montagem da célula;
6. Caracterização da célula:
 - Medidas elétricas.

3.1.1 Procedimento Experimental

O processo experimental foi iniciado com a escolha do método a ser aplicado no desenvolvimento dos materiais utilizados nesse estudo. Os filmes finos de FTO já vinham sendo desenvolvidos pelo grupo de pesquisas por pirólise de spray; decidiu-se adotar o DC Magnetron Sputtering para a deposição do molibdênio, devido a disponibilidade de tal equipamento; e a eletrodeposição catódica a corrente contínua para as amostras de CIS, IS e CdS. A decisão para esta última se baseou no fato de que ela é uma técnica barata, simples, não carece vácuo, pode ser aplicada a grandes áreas e não produz grande quantidade de resíduos tóxicos.

3.1.1.1 Eletrodeposição Catódica

A eletrodeposição catódica foi aplicada por meio do potenciostato Autolab PGSTAT-302N. Foi utilizada uma célula eletroquímica padrão a três eletrodos: um eletrodo de referência de prata em solução de cloreto de prata (vs Ag/AgCl); um eletrodo auxiliar

(contra-eletrodo) de platina; um eletrodo de trabalho. Quanto ao eletrodo de trabalho, foram utilizados o carbono vítreo, FTO e Mo.

A preparação para a aplicação dessa técnica passa por estudos eletroquímicos nas soluções de depósito, a fim de determinar os potenciais de oxi-redução das espécies eletroativas. Todos os voltamogramas foram medidos com o auxílio de um eletrodo de carbono vítreo, enquanto que, para as deposições, foram utilizados os filmes condutores de FTO ou Mo.

A preparação das soluções eletrolíticas utilizadas no processo de deposição do CIS e IS seguiu o mesmo método: banho eletrolítico aquoso, cuja solução de eletrólito de suporte foi o NaBF_4 a 0,1 mol em um litro de água deionizada – o seu uso aumenta a condutividade na solução de depósito, além de minimizar a transferência de massa para o eletrodo de trabalho por migração. A mistura das soluções de depósito teve seu pH controlado a 3.

Quanto à eletrodeposição do CdS, também foi utilizado um banho eletrolítico aquoso. Contudo, não houve solução de suporte, mas o uso do EDTA como agente complexante. No caso do crescimento dessas amostras, os parâmetros controlados foram o pH e a temperatura do banho eletrolítico. Mais detalhes são apresentados na seção 3.2.3, a seguir.

Uma discussão mais aprofundada acerca da técnica experimental da eletrodeposição catódica, bem como uma construção dos conceitos referentes aos processos eletroquímicos, além de uma extensa modelagem matemática sobre o comportamento difusivo das espécies químicas presentes nas soluções de depósito para o CIS, pode ser encontrada nos trabalhos de Silva (SILVA, 2010) e Dias (DIAS, 2015).

É necessário observar que, antes de sua utilização, todos os substratos de vidro contendo FTO (que serviram como eletrodo) passaram por um processo simples de limpeza, através de um banho ultrassônico em água destilada durante 15 minutos. Após isso, secos com N_2 e, imediatamente, utilizados na eletrodeposição.

3.1.1.2 Caracterização Experimental

Para realizar a caracterização dos filmes crescidos no laboratório, se teve acesso a diversas técnicas experimentais disponíveis nas facilidades do grupo de pesquisa, a saber: **espectroscopia óptica**, de transmissão e reflexão, na região do espectro eletromagnético entre o visível e o infravermelho próximo – disponibilidade de diversos espectrômetros Newport, além de outro montado no próprio laboratório; **espectroscopia Raman** – espectrômetro Jasco NRS-5100; **MEV** – equipamento Jeol JSM-6610LV; **EDS** – fabricado pela Oxford Instruments; e **AFM** – microscópio Shimadzu SPM-9700. Além dessas, também foi possível contar com outras técnicas, disponíveis em colaboração com o Instituto de Química da UFBA e com o grupo de Processamento e Caracterização de Materiais, do

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFBA) campus Salvador: **DRX**, com varredura θ - 2θ e alvo de cobre – difratrômetro Shimadzu LabX XRD-6000 e XRD-7000; **XPS** – espectrômetro Kratos Axis Ultra-DLD.

A fim de deixar claro quais aspectos físicos cada uma dessas técnicas experimentais se propõe a descrever, aqui se faz um sucinto detalhamento delas, a começar pela espectroscopia óptica. Essa técnica utiliza a radiação eletromagnética (região do visível até o infravermelho próximo) para excitar uma amostra; a radiação interage com esse material e uma transição de estado será efetuada se houver modificações em seu momento de dipolo elétrico. Existem duas possibilidades para se obter as medidas ópticas: detectando-a após passar pelo material, o que vai apresentar o seu caráter transmissor; ou após ser refletida por esse, elucidando o seu caráter refletor. De posse dessas informações, é possível deduzir o perfil absorvedor da amostra, bem como construir a sua função dielétrica, que representa justamente a resposta do material à excitação pela luz; as suas propriedades ópticas e eletrônicas são concebidas a partir de ε .

A espectroscopia Raman trata da análise das vibrações da rede cristalina de um material (ou também das vibrações e rotações moleculares); dessa maneira, essa técnica permite a identificação estrutural das amostras. Seu princípio de funcionamento é baseado no bombardeio das amostras por uma fonte monocromática (laser); essa radiação interage com os fônons do material e pode ser modificada, tendo sua energia aumentada, ou diminuída. Assim, caso a interação permita uma modificação na polarizabilidade do material, se terá informações acerca de seus fônons.

O MEV utiliza um feixe de elétrons para excitar os materiais, que emitem diversos tipos de radiação, como: elétrons secundários, elétrons retro-espalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, etc. A análise dos elétrons secundários emitidos pelo material permite fazer um estudo microestrutural em sua superfície, gerando imagens de alta resolução com ampliação de até vinte e cinco mil vezes (no caso específico dos materiais tratados aqui). Por outro lado, a análise dos elétrons retro-espalhados permite a construção de imagens características da variação de sua composição. O EDS é um equipamento que está acoplado ao MEV e faz a análise dos raios-X característicos emitidos pelo material. A partir desses se identifica a sua composição química em caráter qualitativo ou quantitativo.

A microscopia de força atômica (AFM) é uma das funcionalidades da microscopia por ponta de varredura (scanning probe microscopy) e o seu funcionamento ocorre a partir da interação de uma ponta mecânica com a superfície do material. Essa técnica possui diversas aplicações, como a espectroscopia de forças, a análise de propriedades elétricas (condutividade, ou potencial de superfície), ou a análise de propriedades magnéticas. Em sua aplicação à geração de imagens tridimensionais, utiliza-se a reação da ponta às forças de interação com a superfície do material, numa resolução que chega a ordens de fração do nanômetro.

A técnica de DRX é a principal ferramenta da cristalografia e permite a caracterização microestrutural de materiais cristalinos a partir de um feixe de raios-X. Quando essa radiação penetra a matéria, é espalhada pelos átomos; se sua distribuição permitir uma periodicidade na fase da radiação espalhada, então os efeitos da difração são detectados como uma função da organização atômica e do espaçamento dos planos cristalográficos. Essa informação é própria para cada material e, assim, é possível uma caracterização quanto a sua fase cristalográfica, dimensão média dos seus grãos, tensões em sua rede cristalina, etc.

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) é uma técnica utilizada para avaliar a composição de amostras, bem como as características do seu estado químico, o que leva ao conhecimento das suas ligações. Essa técnica é aplicada apenas à superfície das amostras, uma vez que a penetração de análise, em média, é de apenas 5 nm. Em seu funcionamento, a superfície é atingida por uma linha conhecida de raios-X, gerando os fotoelétrons no interior da amostra. Ao serem ejetados, esses são analisados em função de sua energia cinética e revelam informações acerca do material, como a identidade dos elementos químicos, seu estado e sua quantidade.

Uma discussão mais detalhada e aprofundada acerca dessas técnicas experimentais, suas funcionalidades, física e construção teórica dos princípios de medidas pode ser encontrada em diversos materiais. Em especial, cito aqui a produção acadêmica do próprio grupo de pesquisa: Silva (SILVA, 2007), em sua dissertação de mestrado, fala sobre a espectroscopia óptica; Silva (SILVA, 2010), em sua tese de doutorado, traz detalhes sobre as técnicas de XPS, MEV, EDS, DRX e espectroscopia óptica; Ribeiro (RIBEIRO, 2011) faz uma explanação sobre a espectroscopia óptica e o processo de modelagem desses resultados.

3.1.2 Nucleação Durante a Eletrodeposição

Os filmes de CIS foram crescidos por eletrodeposição catódica, tendo utilizado o potenciostato e uma célula eletroquímica a três eletrodos. Como já foi colocado na seção 3.2, o eletrodo de referência é o Ag/AgCl e contra-eletrodo é de platina. Quanto ao eletrodo de trabalho, foram utilizados dois materiais distintos: carbono vítreo e FTO. Os dados experimentais para a variação temporal da corrente foram registrados em experimentos que tiveram o potencial de redução variando entre -400 e -700 mV, durante o intervalo de 4 e 10 segundos – o espaço de tempo para o registro das medidas foi de 1,5 ms. Os detalhes físicos sobre o CIS encontram-se detalhados na tabela 3.1.

Para confrontar os resultados encontrados para N_0 e avaliar os efeitos da taxa A sobre a nucleação, foram feitas imagens dos filmes crescidos sobre FTO utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM) – essas últimas

coberam uma área de $9 \mu\text{m}^2$.

TABELA 3.1 – Propriedades físico-químicas da solução precursora.

$M = 336,284 \text{ g mol}^{-1}$	$C_{Cu} = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$
$\rho = 5,77 \text{ g cm}^{-3}$	$C_{In} = 3,4 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$
$z = 13$	$C_{Se} = 6,89 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$
$\eta = -0,4 \text{ a } -0,7 \text{ V}$	$D = 4 \text{ a } 8,9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ¹²

3.1.3 Tratamento Térmico

Alguns autores [(LIU *et al.*, 2011); (PALACIOS-PADRÓS *et al.*, 2010); (REN *et al.*, 2011); (SILVA, 2010)] indicam a necessidade de submeter os filmes de CIS a um tratamento térmico com o intuito de enriquecer o aspecto cristalino das amostras. Além disso, de posse da informação de que as temperaturas de fusão do cobre, índio, selênio, cádmio e enxofre são, respectivamente, 1085, 157, 221, 319 e 113°C, observa-se que esse processo pode, também, equilibrar a composição da amostra.

Para a realização do processo de recozimento (tratamento térmico), foi utilizado um forno de calcinação horizontal – as amostras foram encapsuladas num reator de quartzo, este, posto dentro do forno, e submetidas a uma temperatura de 300°C, durante o período de 30 minutos, numa atmosfera controlada de N₂, a um fluxo constante de 25 mL/min. Esse mesmo procedimento foi aplicado a todas as amostras.

3.1.4 Detalhes Computacionais

O estudo teórico o CuInSe₂ foi realizado através de cálculos para as suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas – todos os cálculos foram realizados utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), implementados através do Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) [(KRESSE; HAFNER, 1993); (KRESSE; HAFNER, 1994); (KRESSE; FURTHMULLER, 1996a); (KRESSE; FURTHMULLER, 1996b)]. Ainda, foram realizados cálculos para a dinâmica de rede cristalina, utilizando a Teoria Perturbativa do Funcional da Densidade (DFPT), implementado pelo pacote Quantum Espresso [(GIANNOZZI *et al.*, 2009); (BARONI *et al.*, 2001)].

As equações de Khon-Sham (KOHN; SHAM, 1965) foram solucionadas a partir da técnica das projeções aumentadas para as funções de onda (PAW) (BLÖCHL, 1994) – uma generalização dos pseudopotenciais para os elementos químicos envolvidos nos compostos. A estratégia utilizada neste método é dividir a função de onda em duas partes: a primeira,

¹²(KLEINFELD; WIEMHÖFER, 1988)

uma expansão parcial dentro da região de uma esfera centrada num átomo, para a qual a função de onda oscila rapidamente, devido ao enorme potencial atrativo do núcleo; a segunda parte, uma função envelope expandida em ondas planas, dando conta da região de ligação entre os átomos, para a qual a função de onda é mais suave. A continuidade das funções e de suas derivadas é imposta na superfície da esfera.

Até então, esse é o mesmo caminho utilizado por outros métodos, partindo do fato de haver um espaço de Hilbert de todas as funções de onda ortogonais aos estados de caroço. Neste caso, as funções de onda vão apresentar fortes oscilações, o que torna o tratamento numérico pesado. Contudo, o método PAW transforma as funções de onda desse espaço de Hilbert num novo espaço, chamado de pseudo-espaço de Hilbert. Essa é uma transformação linear e seu intuito é modificar as funções de onda relevantes de todos os elétrons em pseudo-funções de onda que sejam convenientes computacionalmente.

Além disso, os cálculos de propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas, implementados com o código VASP, foram tratados dentro da aproximação do gradiente generalizado (GGA), com pseudopotenciais construídos pela metodologia PAW. Incorporado a essa proposta, foi testada a influência, sobre os resultados, do uso de potenciais de troca e correlação com a parametrização PBE (PERDEW *et al.*, 1996) e mBJ (TRAN; BLAHA, 2009). Em adição, também se utilizou a correção no termo de Hubbard para a interação coulombiana no sítio dos orbitais atômicos. Com relação aos cálculos para a dinâmica de rede, implementados com o código Quantum Espresso, foram feitas implementações computacionais utilizando a aproximação da densidade local (LDA), com o potenciais de troca e correlação utilizando a parametrização PZ81 (PERDEW; ZUNGER, 1981), construído pela metodologia PAW – não se utilizaram outras aproximações e parametrizações para a construção dos pseudopotenciais porque o código utilizado impõe limitações na implementação dos cálculos.

Quanto aos detalhes específicos dos cálculos implementados com o VASP, foi empregada a energia de corte de 480 eV para a expansão das funções de onda. As integrações na zona de Brillouin foram realizadas a partir de uma malha de $7 \times 7 \times 5$ pontos k , gerados pelo esquema de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976); as integrações realizadas para os cálculos de DOS e óptica utilizaram uma malha de $17 \times 17 \times 15$ pontos k ; os cálculos de bandas de energia foram efetuados para um caminho na primeira zona de Brillouin que seguiu os seguintes pontos de alta simetria: $Z\Gamma X P N \Gamma$. Os cálculos não consideraram a interação spin-órbita e pseudopotenciais utilizados apresentavam as seguintes configurações eletrônicas de valência:

- Cu: $3p^6, 3d^{10}, 4p^1$ **ou** $3d^{10}, 4p^1$
- In: $4d^{10}, 5s^2, 5p^1$

- Se: $4s^2 4p^4$

Para a determinação dos modos de vibração da rede cristalina no ponto Γ (implementados com o código Quantum Espresso), foi utilizado um cálculo auto-consistente de partida com energia de corte de 100 Ry e uma malha de $3 \times 3 \times 3$ pontos k . A fim de aumentar a precisão na determinação da densidade eletrônica do estado fundamental, o critério de convergência para o cálculo auto-consistente, determinado a partir da variação na energia total do sistema entre dois cálculos consecutivos, foi reduzido para $\Delta E = 10^{-10}$. Os cálculos para a determinação dos autovalores dos fônons são efetuados por meio do DFPT – para essa etapa foi utilizado um critério de convergência de $\Delta E = 10^{-14}$.

A fim de diminuir o esforço computacional, os cálculos de dinâmica de rede utilizaram uma célula unitária contendo apenas oito átomos, em vez dos dezesseis previstos para a construção da célula unitária cristalográfica. O fato de a célula unitária do CIS ser interpretada como a superposição de duas blendas de zinco, cujos cátions se alternam nos vértices na célula, permite que essa transposição possa ser realizada sem maiores problemas.

Como estudo prévio, foi proposta uma comparação dos resultados gerados pelo uso de pseudopotenciais distintos para a descrição da camada de valência do cobre. Tendo a disponibilidade de incluir 11 ou 17 elétrons na camada de valência desse elemento químico, realizaram-se cálculos, utilizando o pacote VASP, para essas duas possibilidades. Ao final, foram comparados os resultados para a Densidade de Estados, observando a influência da inclusão dos elétrons do orbital $3p$ do cobre na camada de valência.

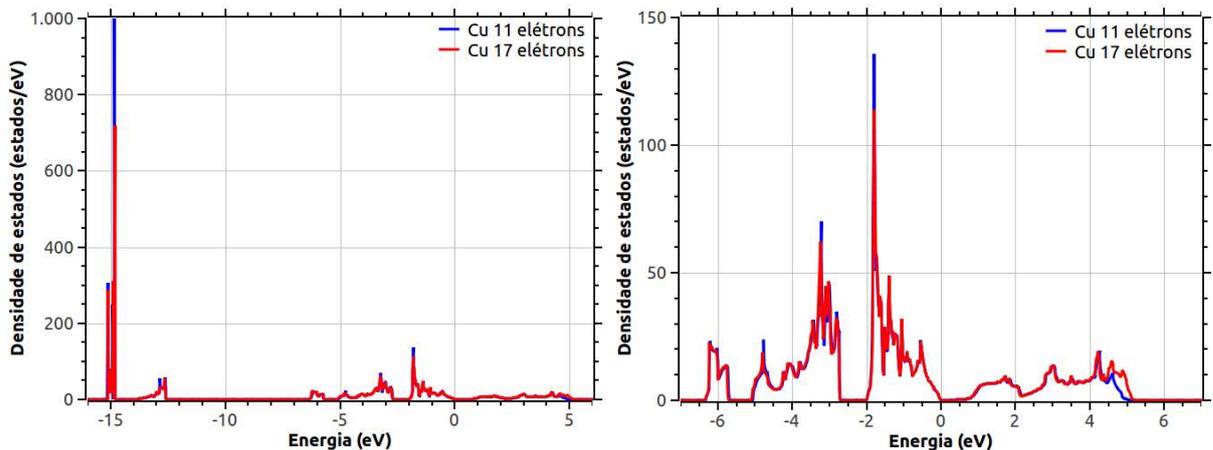


FIGURA 3.2 – Comparação da DOS para o CIS, a partir de duas configurações de valência para o cobre: 11 ou 17 elétrons. O gráfico à *direita* apresenta uma ampliação daquele à *esquerda*, na região de *gap*.

Os gráficos da figura 3.2 trazem uma comparação para a Densidade de Estados (DOS) do CIS, tendo-se utilizado as duas configurações de valência distintas para o cobre. Esses mostram não haver maiores diferenças entre a distribuição dos estados, a não ser por

intensidades ligeiramente maiores em alguns pontos para a distribuição de 11 elétrons – há uma pequena diferença apenas para os estados no final da banda de condução, mas nada que possa levar a uma distinção muito acentuada. Além disso, o valor do *gap* de energia é o mesmo para ambas as configurações.

Por fim, a configuração eletrônica de valência empregando 17 elétrons para o cobre foi utilizada para os cálculos de propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas (utilizando o VASP), enquanto que, para os cálculos de dinâmica de rede, configuração eletrônica de valência utilizando 11 elétrons (utilizando o Quantum Espresso).

3.2 Crescimento dos Filmes

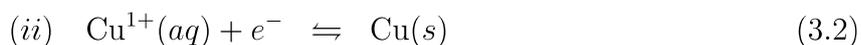
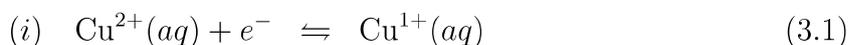
3.2.1 CuInSe₂

O banho eletrolítico para a deposição do CIS foi composto pelas seguintes soluções:

- 3,5 mmol de CuSO₄, volume de um litro;
- 3,6 mmol de In₂(SO₄)₃, volume de um litro;
- 6,89 mmol de SeO₂, volume de um litro.

O ponto de partida para o uso das referidas concentrações nas soluções acima foi o trabalho de Silva (SILVA, 2010), que observa não haver a necessidade do uso de um agente complexante para a eletrodeposição do CIS – o pH foi mantido em 3. De posse dessa informação, partiu-se para o estudo dessas soluções, utilizando a técnica da voltametria linear catódica, cujos resultados estão apresentados na figura 3.3. Esse gráfico apresenta os voltamogramas das soluções individuais, bem como de sua mistura (sistema CuSO₄+In₂(SO₄)₃+SeO₂, solubilizado em NaBF₄).

Ao observar o voltamograma para a solução de CuSO₄, é possível observar dois potenciais de redução: o primeiro, mais intenso, localizado em torno de -112 mV *vs* Ag/AgCl e, o segundo, menos pronunciado, em -490 mV *vs* Ag/AgCl. O primeiro pico refere-se à redução do íon Cu²⁺(aq) para Cu¹⁺(aq); já o segundo, indica a redução do íon Cu¹⁺(aq) para cobre metálico. As equações que descrevem esse processo são:



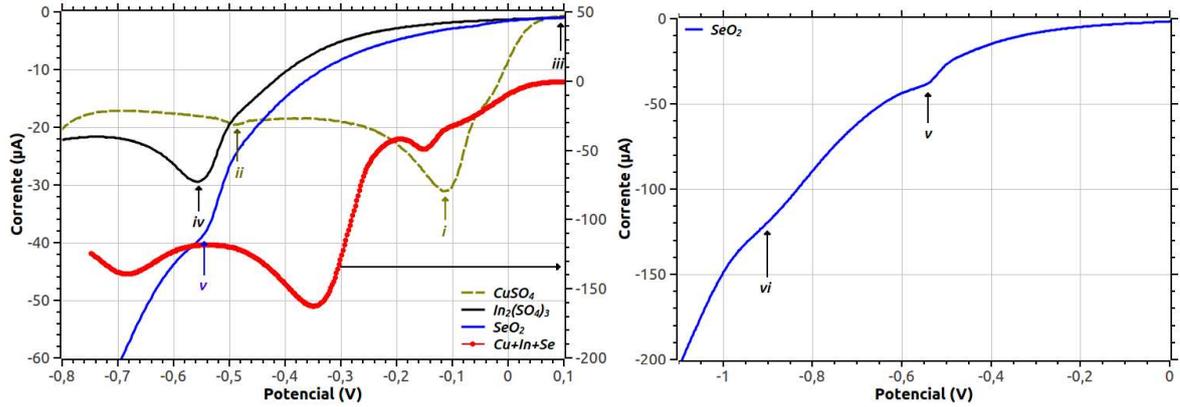
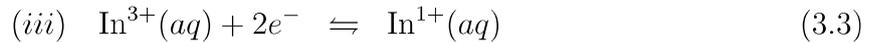


FIGURA 3.3 – Voltametria linear catódica para as soluções: CuSO_4 , $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, SeO_2 , além de sua mistura (*esquerda*); Voltametria linear catódica para o SeO_2 com escala diferente, a fim de enfatizar as reduções que ocorrem entre -0,8 e -1,0 V (*direita*). Os picos de redução identificados são relacionados às reações descritas pelas equações (3.1), (3.2), (3.3), (3.4), (3.7) e (3.8)

Ainda na figura 3.3, passamos a analisar o voltamograma da solução $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, que apresenta dois picos de redução. O primeiro, localizado em torno +90 mV *vs* Ag/AgCl, refere-se à redução do íon $\text{In}^{3+}(\text{aq})$ para $\text{In}^+(\text{aq})$, enquanto que o segundo, localizado a -557 mV *vs* Ag/AgCl, é relativo a redução do íon $\text{In}^{3+}(\text{aq})$ para $\text{In}^0(\text{s})$ – as equações (3.3) e (3.4) descrevem esse processo:



Quanto ao processo de redução do SeO_2 , é possível notar um sinal de redução em -542 mV *vs* Ag/AgCl e outro em torno de -900 mV *vs* Ag/AgCl. Segundo Silva (SILVA, 2010), o óxido de selênio é um óxido ácido e, então, reage com água, resultando em H_2SeO_3 – equação (3.5). Este é ionizado, conforme a equação (3.6), e seu produto é reduzido em um processo que leva ao selênio metálico (a -542 mV *vs* Ag/AgCl), como mostra a equação (3.7). A última equação lista a redução do $\text{Se}(\text{s})$ a H_2Se , que acontece no potencial -900 mV *vs* Ag/AgCl. – equação (3.8).

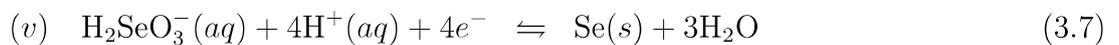
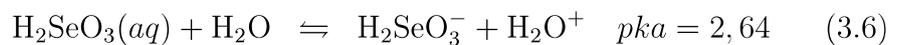
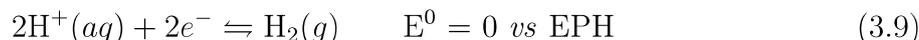


TABELA 3.2 – Informações físico-químicas para os materiais eletrodepositados.

	CIS	IS	CdS
η (V)	-0,55	-1,0	-1,0
M (g/mol)	336,28	466,52	144,48
ρ (g/cm ³)	5,77	5,74	4,824
n	13	18	8

O voltamograma da mistura das soluções de depósito mostra que há consumo de HSeO_3^- pelos componentes contendo os íons metálicos índio e cobre (SILVA, 2010). Esse gráfico mostra que os potenciais aplicados entre -500 e -900 mV *vs* Ag/AgCl são o suficiente para promover a redução do CuInSe_2 sobre o eletrodo. No caso específico deste trabalho, a deposição do CIS foi efetuada utilizando o potencial -550 mV *vs* Ag/AgCl para que as correntes não sejam tão altas, o que facilitaria a formação exacerbada de hidrogênio durante a eletrodeposição em meio aquoso. Quanto ao processo de formação de hidrogênio, a liberação de H_2 ocorre a partir da redução da água, cujo potencial depende do pH. A equação abaixo descreve esse processo para o caso de uma solução a pH=0:



O controle da espessura dos filmes é feito a partir da carga (Q) que está sendo depositada sobre o eletrodo. Além disso, conhecendo-se a massa molar do composto (M), a constante de Faraday (F), a área sobre a qual se está depositando o filme (S), sua densidade (ρ) e a quantidade de elétrons envolvida no processo da redução do filme (n), é possível realizar o cálculo da espessura através da seguinte equação, baseada na lei de Faraday [(SILVA, 2010); (KANG *et al.*, 2006); (VALDÉS *et al.*, 2008)]:

$$d = \frac{QM}{FnS\rho} \quad (3.10)$$

Neste trabalho, a solução de depósito foi composta de 10 mL de cada uma das soluções (mencionadas no início desta seção), de modo a obter 30 mL na célula eletroquímica. Essa solução foi desairada com um fluxo de N_2 e submetida a um potencial de -550 mV, durante o tempo necessário para obter uma carga de 3,6 C, numa área de 100 mm², o que leva a uma espessura de aproximadamente 1,5 μm .

3.2.2 In_2Se_3

Como já foi comentado, o crescimento dos filmes de IS foi realizado através do método de eletrodeposição catódica. Para tal, tomou-se como referência o estudo eletroquímico

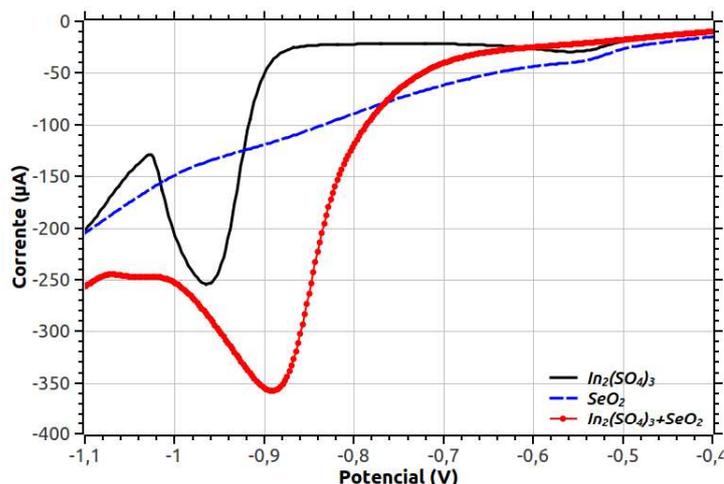


FIGURA 3.4 – Voltametria linear catódica das soluções de $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ e SeO_2 individuais, além de sua mistura.

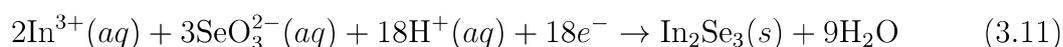
realizado para a deposição do CIS, seção 3.2.1, e se decidiu utilizar condições similares para o desenvolvimento do IS. Essa decisão simples baseia-se no estudo apresentado por Zhang (ZHANG *et al.*, 1998), no qual ele estuda a física dos defeitos no CIS, e mostra que o In_2Se_3 é o material formado em condições de uma solução em que se abaixou drasticamente a concentração de Cu, mas com alta concentração de In (para uma quantidade fixa de Se). Dessa forma, o banho eletrolítico é formado pelos dos seguintes reagentes, dissolvidos em água, com volume de um litro:

- 3,6 mmol de $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$;
- 6,89 mmol de SeO_2 .

Dado início ao procedimento de estudo eletroquímico dos reagentes, se tem como resultado o voltamograma da solução de $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ na figura 3.4. O comportamento eletroquímico dessa solução já foi descrito na seção 3.2.1 – equações (3.3) e (3.4). Há a redução do $\text{In}^{3+}(\text{aq})$ para $\text{In}^+(\text{aq})$ e também a redução do íon In^{3+} para In^0 , conforme os potenciais já indicados. Quanto ao voltamograma do SeO_2 , esse também apresenta resultados que já foram observados na seção 3.2.1 – equações (3.5) a (3.8). Portanto, o óxido de selênio reage com a água, formando H_2SeO_3 , que é ionizado e, em seguida, reduzido a selênio metálico (-540 mV *vs* Ag/AgCl). Por fim, também há uma redução do selênio metálico para H_2Se , que acontece em torno do potencial -900 mV *vs* Ag/AgCl.

O voltamograma das soluções envolvidas no depósito do IS, figura 3.4, mostram haver um pico de redução do IS, com máximo localizado no potencial -890 mV. Com isso, poderiam ser utilizados potenciais de redução entre -900 e 1300 mV para a produção de In_2Se_3 . O processo específico de redução do IS é descrito pela seguinte equação (VALDÉS

et al., 2008):



Por fim, o procedimento adotado para a deposição desse material foi similar àquela utilizada para o CIS, misturando 15 mL de cada uma das soluções, usadas como fonte de índio e selênio, na célula eletroquímica, de modo a obter 30 mL. Essa solução foi desaerada com um fluxo de N_2 e submetida a testes de potencial, com valores variando entre -1,3 e -1,0 V, durante tempo necessário para obter 1,5 C, numa área de 150 mm², de modo a obter uma espessura de aproximadamente 500 nm.

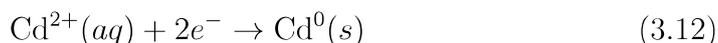
3.2.3 CdS

A eletrodeposição catódica também foi a técnica escolhida para o desenvolvimento dos filmes finos de CdS, mesmo tendo observado que a maioria dos trabalhos publicados acerca do desenvolvimento de CdS utilizam a técnica do banho químico. A fim de estabelecer uma comparação entre essas duas técnicas, Lu (LU *et al.*, 2014) publicou um trabalho no qual ele estuda as propriedades físicas de filmes de CdS crescidos por eletrodeposição e banho químico, e avalia a sua aplicação na construção de células a filmes finos de CdS/CdSe. Ao fim do estudo, o autor apresentando resultados animadores para o uso da eletrodeposição.

A fim de estabelecer um procedimento para a eletrodeposição do CdS, optou-se por seguir o extenso trabalho apresentado por Lade (LADE *et al.*, 1998), que partiu de soluções de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e CdSO_4 como fontes de enxofre e cádmio, respectivamente, além de utilizar o EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) como um agente complexante. Dessa forma, o banho eletrolítico foi composto pelos seguintes reagentes, dissolvidos em água, volume de um litro:

- 140 mmol de EDTA;
- 6,5 mmol de CdSO_4 ;
- 260 mmol de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

O processo de deposição do CdS é descrito de forma ampla por Zarebska (ZAREBSKA; SKOMPSKA, 2011), que faz uma revisão dos processos descritos por outros autores. Ao contrário do que ocorre durante a deposição do CIS e IS, este processo é regido por reações químicas e eletroquímicas, gerando CdS a partir de uma solução que contém $\text{Cd}^{2+}(\text{aq})$ e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$. Esse autor afirma que, para pH em torno de 4, há uma reação eletroquímica que reduz o íon Cd^{2+} para Cd^0 ,

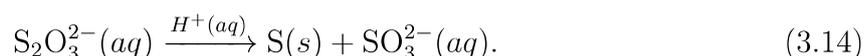


(potencial padrão $E^0 = -0,4 \text{ V vs EPH}$).

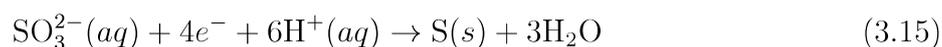
Embora essa redução ocorra a $-0,4 \text{ V}$, o voltamograma presente na figura 3.5 indica um pico de redução que ocorre numa faixa alargada, com máximo entre $-0,8$ e $-1,0 \text{ V}$. Em seguida a essa redução, há uma reação entre o Cd^0 e o $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, formando o CdS , descrita pela equação:



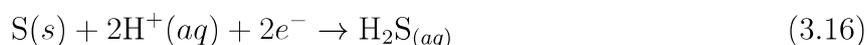
De fato, outras reações ocorrem em paralelo àquela descrita pela equação (3.13), como a desprotonação do tiosulfato de sódio, que age como uma fonte de enxofre coloidal:



Como pode ser notado, essa reação depende da acidez da solução e pode ser acelerada quanto maior for a concentração de H^+ . Outros produtos que derivam dessa desprotonação são a geração de S e H_2S , como mostram as equações seguintes:

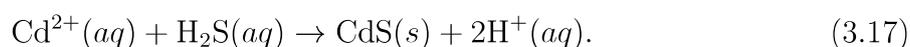


(potencial padrão $E^0 = 0,243 \text{ V vs EPH}$).



($E^0 = -0,08 \text{ V vs EPH}$).

A geração e CdS pode ocorrer, também, através de uma reação entre o H_2S e o íon Cd^{2+} , como mostra a equação abaixo:



Caso a disponibilidade de H_2S não seja alta o suficiente para suprir a reação (3.17), o íon Cd^{2+} será reduzido para o cádmio metálico.

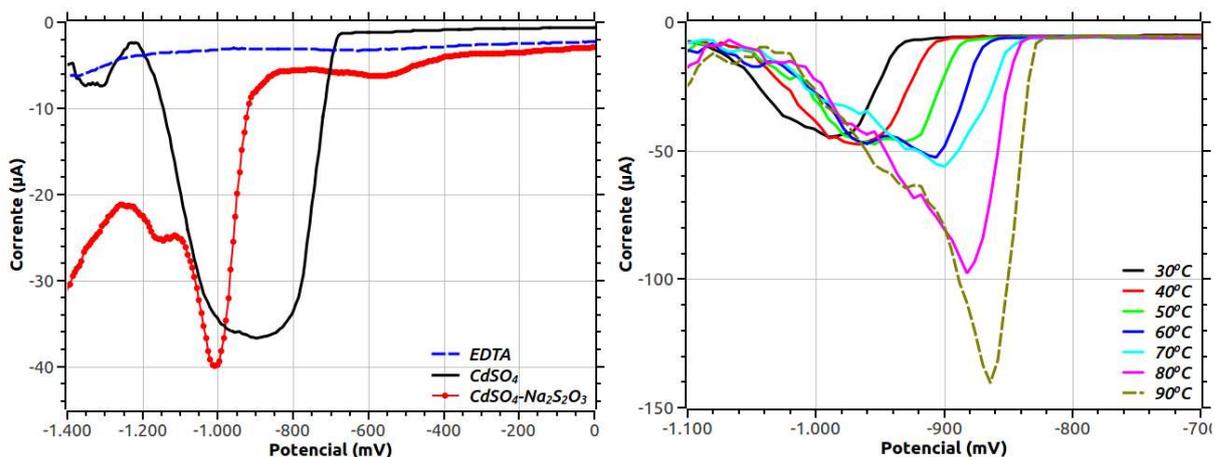


FIGURA 3.5 – Voltametria de pulso diferencial das soluções de EDTA, CdSO_4 e $\text{CdSO}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a temperatura ambiente (*esquerda*). Voltametria de pulso diferencial da solução $\text{CdSO}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em função da temperatura a pH constante (*direita*).

O gráfico da figura 3.5 apresenta, ainda, o voltamograma para a mistura entre a solução de sulfato de cádmio e o tiosulfato de sódio. Esse estudo mostra que a presença do tiosulfato não altera o sinal apresentado pelo sulfato de cádmio, pois não ocorrem reduções do $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$. Em vez disso, a curva fica mais definida, mostrando, agora, o pico de redução do cádmio a -1008 mV .

Quanto a preparação da solução de depósito para o CdS, tomou-se 20 mL de água deionizada, na qual foram solubilizados o EDTA e o sulfato de cádmio. Nesse ponto foi necessário ajustar o pH antes de adicionar o tiosulfato de sódio – foram testados 3 valores distintos de pH, entre 3 e 5. Após adicionar o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, faz-se um novo ajuste de pH, e a solução é desairada com um fluxo de N_2 . Os potenciais aplicados para a redução do CdS foram testados na faixa entre $-1,5$ e $-1,0\text{ V}$ até se obter uma carga depositada de 1 C, numa área de 100 mm^2 , levando a uma espessura de 380 nm.

Para determinar a dependência dos parâmetros de deposição com a temperatura do banho eletrostático, foi realizado um estudo eletroquímico numa solução contendo uma mistura de CdSO_4 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, a pH fixo, variando a temperatura entre 30 e 90°C , conforme voltamogramas presentes na figura 3.5 (*direita*). Esse gráfico mostra haver um deslocamento do pico de redução para potenciais menos negativos a proporção que a temperatura aumenta. Esse resultado está condizente com a equação geral de Nernst,

$$E_{\text{cell}} = E^0 + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{1}{Q}, \quad (3.18)$$

assumindo os demais parâmetros fixos. Lade (LADE *et al.*, 1998), em seu estudo para a redução do CdS em função da temperatura, também observa esse mesmo fenômeno e acrescenta que o aumento na temperatura do banho eletrolítico favorece a deposição

do material devido ao transporte de massa das espécies em direção ao cátodo, que é melhorado. Esse comportamento também é constatado através do aumento da intensidade do pico de redução em função da temperatura, como pode ser notado à direita da figura 3.5.

Aqui não se efetuou um estudo sistemático da eletrodeposição do CdS em função da temperatura do banho eletrolítico. Por conta disso decidiu-se seguir o trabalho de Lade (LADE *et al.*, 1998) e efetuar as deposições a uma temperatura controlada de 70°C.

3.2.4 Mo

A deposição dos filmes de molibdênio foi realizada por DC Magnetron Sputtering K575X da Quorum Technologies, utilizando um alvo de Mo com 99,95% de pureza. Como o molibdênio foi crescido sobre substratos de vidro, para que os problemas de adesão fossem minimizados, foi necessário submetê-los a um processo de limpeza: os substratos passaram por um banho em ácido nítrico durante 30 minutos e, logo após, submetidos a um banho ultrassônico utilizando, sequencialmente, acetona, álcool isopropílico e água destilada (durante 15 minutos com cada um desses solventes), seguindo um processo similar ao proposto por Huang (HUANG *et al.*, 2012). Os substratos foram secos com um fluxo de nitrogênio.

A fim de ajustar as condições de deposição, Jubault (JUBAULT *et al.*, 2011) mostra que a pressão da garrafa de argônio e, conseqüentemente, a pressão dentro da câmara de trabalho influenciam sensivelmente sobre as características físicas (tamanho dos grãos, refletividade e resistividade) dos filmes depositados. Atentando a este detalhe, também se propôs o controle da pressão do argônio; no entanto, como, no laboratório, o relógio manômetro da garrafa de argônio não dispunha de um controle fino, a pressão na garrafa foi ajustada para 0,3 bar (a menor divisão da escala analógica do relógio manômetro disponível no laboratório é de 0,2 bar). Os depósitos foram realizados em ciclos sequenciais de 2 minutos cada, de maneira que o filme pudesse atingir, gradualmente, a espessura de 100 nm. Durante o processo, a pressão na câmara de trabalho foi registrada como sendo 4×10^{-2} mbar (30 mTorr). Os filmes crescidos passaram no teste de aderência utilizando uma fita adesiva.

Para observar o impacto do uso dos filmes de molibdênio como eletrodo de trabalho, foi efetuado o estudo eletroquímico da solução do eletrólito de suporte de NaBF_4 . Como pode ser visto no gráfico da figura 3.6, não ocorrem reações de redução do NaBF_4 sobre o eletrodo de carbono vítreo, na região de aplicação dos potenciais para a eletrodeposição do CIS (-550 mV). Ao medir esse mesmo sistema utilizando o eletrodo de Mo, foram observadas correntes mais intensas em torno de -550 mV (~ -1 mA), mas mesmo assim acredita-se que não haverá interferência deste sobre a deposição do CIS, afinal as correntes

durante a eletrodeposição do CIS sobre o Mo são da ordem de -10 mA.

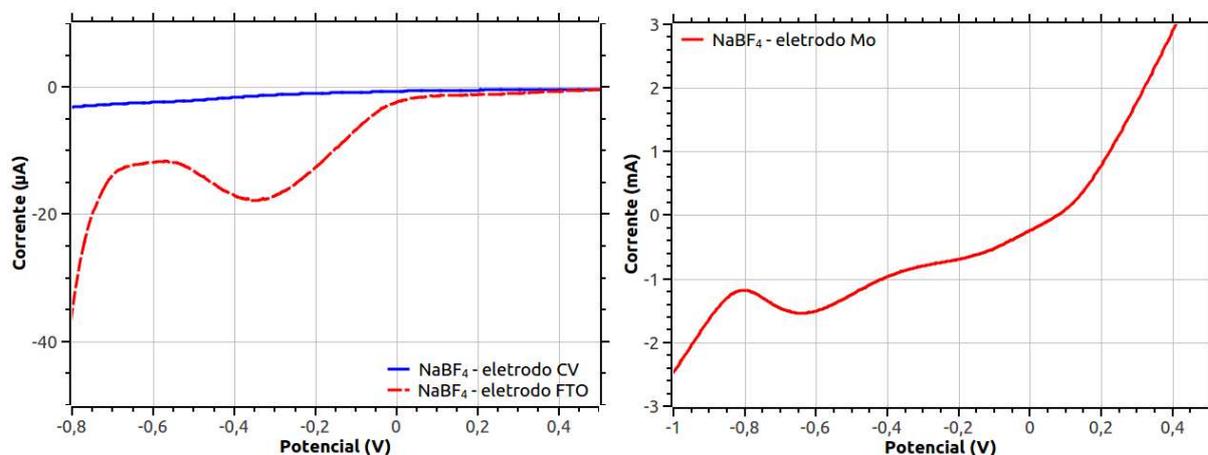


FIGURA 3.6 – Voltamograma de uma solução de NaBF_4 com eletrodo de trabalho de carbono vítreo e FTO (*esquerda*), além do Mo (*direita*).

3.2.5 FTO

Quanto ao depósito dos filmes de FTO, também produzidos em nosso laboratório, foi utilizado o método de pirólise de spray. Para tal, foi seguido o procedimento proposto por Lima (LIMA, 2013) e otimizado por Santos (SANTOS, 2015), Oliveira (OLIVEIRA, 2017) e Sampaio (SAMPAIO, 2017), no qual a solução precursora para o estanho consta de 175 mmol de SnCl_4 em metanol (volume de um litro). Como fonte de flúor, foi utilizado 1 mol de NH_4F em água bidestilada (volume de um litro). A solução de depósito é pulverizada, através de bicos de vaporização, sobre substratos de vidro que estão em contato com uma chapa térmica a uma temperatura controlada de 450°C .

O estudo eletroquímico na solução de NaBF_4 com o eletrodo de FTO está apresentado no voltamograma da figura 3.6. Nessa, é possível observar a presença de um pico a -357 mV, mas as correntes são muito baixas ($<-20\mu\text{A}$) frente à corrente de deposição do CIS ($\sim-700\mu\text{A}$). Isso garante que não haverá influência do FTO no processo de eletrodeposição do CIS.

3.3 Estudos de Nucleação do CuInSe_2

Nesta seção são apresentados resultados teóricos para os estudos do processo de nucleação e crescimento dos cristais de CIS, durante a deposição eletroquímica. Para tal, será aplicada a teoria clássica de nucleação, a fim de determinar a taxa com a qual ocorre a nucleação, como também uma estimativa para a densidade de sítios ativos e o coeficiente de difusão. Entretanto, antes de passar aos resultados experimentais, é necessário

pontuar algumas características da teoria clássica de nucleação, afinal, essa será utilizada para fazer a modelagem das medidas experimentais.

O fluxo de espécies eletroativas de uma solução para a superfície de um eletrodo é determinada a partir da equação de Nernst-Planck,

$$\mathbf{J}_j = -D_j \nabla C_j - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \phi + C_j \mathbf{v}, \quad (3.19)$$

que considera que a transferência de massa pode acontecer por difusão, migração, ou convecção, segundo os três termos que compõem a equação acima. Como essa é uma equação complexa para ser tratada, podem ser impostas algumas simplificações passíveis de implementação experimental – impõe-se que não haja agitação na solução ($v=0$) para eliminar os efeitos da convecção; para minimizar a transferência de massa por migração, é possível adicionar um eletrólito de suporte com uma alta concentração de espécies que não sejam eletroativas para os potenciais de interesse. Isso quer dizer que os íons presentes no eletrólito de suporte não participam das reações de eletro-transferência, pois estão envolvidos em processos de redução nessa faixa de potenciais estudados. Outra função para o eletrólito de suporte é reduzir a resistência da solução e, também, a queda de potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência.

A equação (3.19) tratará apenas dos processos difusivos, tomando a forma da 1ª lei de Fick. Lançando mão dessa equação, bem como da 2ª lei de Fick (deduzida a partir de uma equação de continuidade), é possível deduzir a densidade de corrente de difusão durante a eletrodeposição, como aponta Bard (BARD; FAULKNER, 2001). Desse modo, a densidade de corrente de difusão linear, durante o processo de eletrodeposição, será escrita como [(BARD; FAULKNER, 2001)]:

$$I(x, t) = zFC \sqrt{\frac{D}{4\pi t}} \exp \left\{ \frac{-x^2}{4Dt} \right\}. \quad (3.20)$$

Contudo, o primeiro estágio da deposição eletroquímica é dominado por um processo de nucleação, associada a núcleos (cristalitos) bi, ou tridimensionais, (SCHARIFKER; HILLS, 1983). Tratando-se especificamente dos núcleos tridimensionais, seu aparecimento gera um efeito transiente na densidade de corrente, que apresenta um rápido crescimento conforme há um aumento da área eletroativa coberta pelos núcleos. Ao passo que esses desenvolvem uma área de difusão em torno de si, o crescimento dos núcleos se dá de maneira hemisférica (radial) até que haja uma sobreposição desses. Neste momento passa a haver uma queda na densidade de corrente e seu comportamento se aproxima ao da difusão linear, descrita pela equação (3.20). Deve ser salientado que, a partir do momento em que os núcleos, inicialmente com crescimento radial, se sobrepõem, o seu crescimento passa a ocorrer cada vez mais na direção perpendicular à superfície do eletrodo. Assim, rapidamente, o

problema passa de uma descrição radial para uma descrição linear.

Para que o transiente de corrente seja calculado, será considerada a área plana de um eletrodo para a qual é difundida uma quantidade de material, acumulado a partir de um centro de crescimento com formato hemisférico. Essa nucleação deve ocorrer de forma aleatória, mas com uma densidade limitada N_0 de sítios ativos, definida a partir do processo de sobreposição dos núcleos.

A densidade de fluxo radial do material eletroativo será dada pelo fluxo planar equivalente e a densidade de corrente para a superfície do eletrodo será escrita como, (SCHARIFKER; MOSTANY, 1984):

$$I(t) = zFC\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left(1 - \exp \left\{ -N_0\pi kD \left[t - \left(\frac{1 - e^{-At}}{A} \right) \right] \right\} \right). \quad (3.21)$$

Essa equação está apresentada de modo a fundir as contribuições para a corrente, devido ao efeito transiente (responsável por descrever os efeitos da nucleação – identificado pelo termo exponencial entre parênteses) e à corrente de difusão (identificado pelo termo multiplicativo, inversamente proporcional a \sqrt{t}).

Existem dois casos limite para o comportamento da equação (3.21). O primeiro deles é aquele em que a variável $\alpha = N_0\pi kDA^{-1}$ é pequena, obtendo-se a **nucleação instantânea**, que corresponde a uma nucleação rápida a partir de um número pequeno de sítios ativos. Ou seja, tomando $\alpha \rightarrow 0$, se tem

$$I(t) = \frac{a}{\sqrt{t}} [1 - \exp(-bt)]. \quad (3.22)$$

O segundo caso limite para a equação de corrente é aquele para o qual α é grande – chamado de **nucleação progressiva**, que se trata de uma nucleação lenta a partir de um número grande de sítios ativos. Com isso, tomando o limite para $\alpha \rightarrow \infty$, se chega a

$$I(t) = \frac{a}{\sqrt{t}} \left[1 - \exp \left(\frac{-Abt^2}{2} \right) \right]. \quad (3.23)$$

A dedução, para os casos limítrofes de nucleação instantânea e progressiva, dessas duas últimas equações está bem próxima daquelas apresentadas por Gunawardena (GUNAWARDENA *et al.*, 1982) para este mesmo problema de nucleação tridimensional seguida de crescimento difusional.

3.3.1 Resultados

Com a finalidade de observar a aplicação da equação (3.21), buscou-se fazer o ajuste das curvas experimentais Ixt , gravadas durante o processo de nucleação/crescimento do CIS. Nessa equação, os parâmetros de ajuste são a taxa de nucleação (A) e a densidade de sítios ativos (N_0). Apesar de o coeficiente de difusão (D) ser uma característica própria do sistema (independente do potencial aplicado), também permitiu-se o seu ajuste.

Os gráficos à esquerda das figuras 3.7 e 3.8 apresentam as curvas experimentais para a corrente e seus devidos ajustes teóricos, segundo a equação (3.21). A primeira característica a ser notada é que o módulo da corrente atingiu valores bem maiores que aqueles descritos pelo modelo. Isso ocorre porque a repentina aplicação do potencial promove um rápido movimento de cargas, até que se forme a dupla camada de Helmholtz. A partir daí, a corrente converge para o comportamento transiente, descrevendo o processo de geração dos cristalitos, o seu crescimento, aglutinação e, conseqüente, cobertura de toda a superfície do eletrodo. Por esse motivo, se excluiu esses poucos décimos de segundos do processo de modelagem. Além disso, o gráfico referente ao potencial $\eta = -400$ mV apresentou o efeito de múltiplas nucleações, que não é coberto pela equação (3.21), logo, também se optou por excluir a primeira nucleação do ajuste.

Os gráficos apresentados à direita das figuras 3.7 e 3.8 apresentam o comportamento da corrente normalizada em função da corrente máxima; o tempo também está normalizado em relação ao tempo equivalente para a corrente máxima (maiores detalhes referentes a esse procedimento são apresentados por Scharifker (SCHARIFKER; MOSTANY, 1984)). O intuito dessa normalização é montar uma comparação direta entre os dados experimentais e as curvas teóricas, geradas pelos dois modelos distintos para a nucleação (representados pelas equações (3.22) e (3.23)). Esses gráficos permitem avaliar qual modelo de nucleação mais se ajusta ao sistema estudado – esses dados não foram apresentados para o filme crescido a $\eta = -700$ mV, sobre o carbono vítreo, pois não se chegou a um bom ajuste.

3.3.1.1 Eletrodo de Carbono Vítreo

O uso do carbono vítreo como eletrodo de trabalho em experimentos de eletroquímica advém do fato de que ele apresenta um potencial alto para a evolução do O_2 , enquanto que um potencial baixo para a evolução do H_2 , lhe concedendo uma ampla gama de potenciais para o qual se apresenta inerte. Além disso, possui afinidade alta em relação ao analito, gerando, assim, sinais mais intensos e mais bem resolvidos que outros eletrodos.

Os gráficos da figura 3.7 foram gerados a partir de uma deposição sobre uma área bem definida do eletrodo de carbono vítreo, permitindo a comparação direta dos parâmetros de ajustes (apresentados na tabela 3.3). Assim, como era de se esperar, a taxa de nucleação

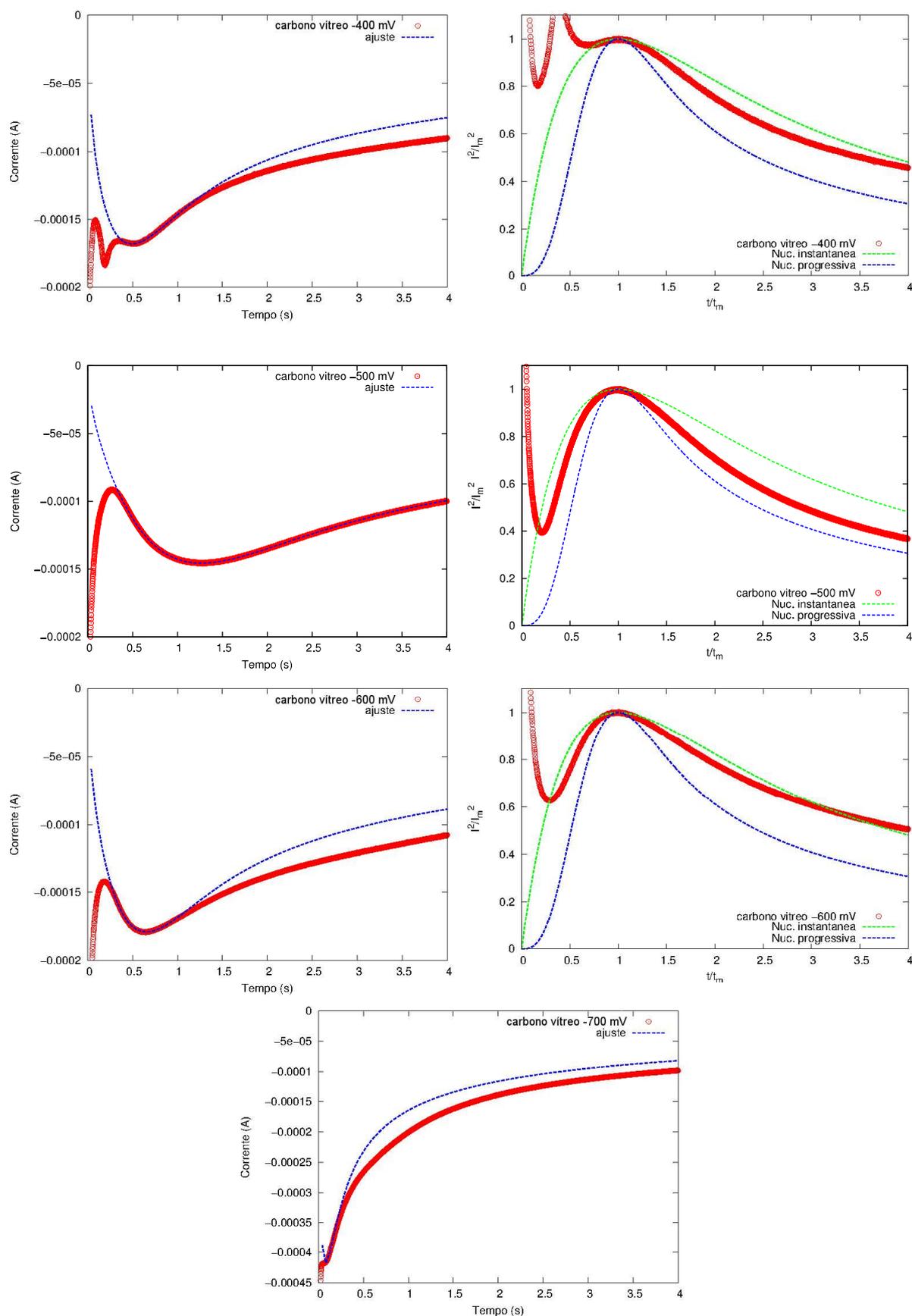


FIGURA 3.7 – Ajuste de curvas i_{xt} para depósitos a -400, -500, -600 e -700 mV (CIS depositado sobre o eletrodo de carbono vítreo): comparação entre curva experimental e modelos de nucleação das equações (3.22) e (3.23).

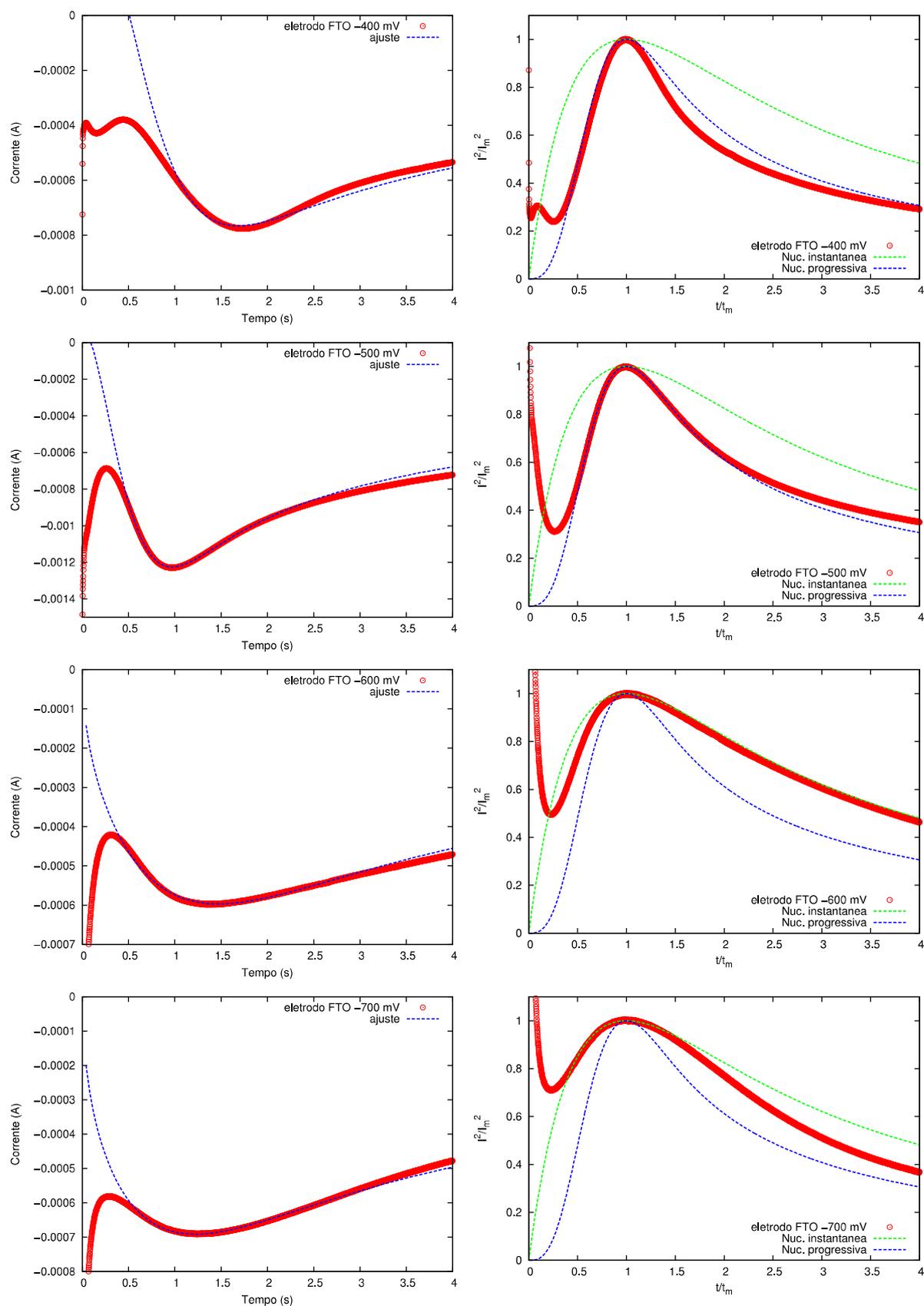


FIGURA 3.8 – Ajuste de curvas I_{xt} para depósitos a -400, -500, -600 e -700 mV (CIS depositado sobre o eletrodo de FTO): comparação entre curva experimental e modelos de nucleação das equações (3.22) e (3.23).

TABELA 3.3 – Dados obtidos para a densidade de sítios, taxa de nucleação e coeficiente de difusão (filmes crescidos sobre eletrodos de carbono vítreo e FTO) – ajustes da equação (3.21).

Carbono vítreo			
η (mV)	$N_0(\text{cm}^{-2})$	$A(\text{s}^{-1})$	$D(\text{cm}^2/\text{s})$
-400	$8,1 \times 10^9$	0,637	$2,1 \times 10^{-9}$
-500	$1,9 \times 10^9$	0,722	$3,6 \times 10^{-9}$
-600	$6,2 \times 10^9$	0,737	$2,9 \times 10^{-9}$
-700	$3,3 \times 10^5$	$1,3 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-9}$
FTO			
η (mV)	$N_0(\text{cm}^{-2})$	$A(\text{s}^{-1})$	$D(\text{cm}^2/\text{s})$
-400	$1,4 \times 10^8$	1,398	$1,1 \times 10^{-7}$
-500	$1,6 \times 10^8$	1,049	$1,7 \times 10^{-7}$
-600	$4,7 \times 10^7$	0,547	$7,7 \times 10^{-8}$
-700	$3,4 \times 10^7$	0,445	$9,1 \times 10^{-8}$

aumenta em função do potencial aplicado – o resultado para A , referente ao potencial $\eta = -700$ mV, contraria essa indicação, mas essa divergência é fruto das limitações experimentais do equipamento. Os valores encontrados para a densidade de sítios apresentam a mesma ordem de grandeza, embora não seja possível montar uma relação de sua dependência com η . Quanto aos valores determinados para o coeficiente de difusão, também encontram-se na mesma ordem de grandeza e em acordo com os valores experimentais apresentados por Kleinfeld (KLEINFELD; WIEMHÖFER, 1988).

Os gráficos à direita da figura 3.7 revelam que a nucleação do CIS ocorreu de maneira instantânea, ou seja, com uma nucleação rápida, gerada a partir de uma quantidade pequena de núcleos. A amostra crescida a $\eta = -500$ mV começa com um transiente característico da nucleação instantânea, mas, ao passo que tende ao comportamento difusivo, sua característica se aproxima da nucleação progressiva.

3.3.1.2 Eletrodo de FTO

A escolha do FTO para os estudos de nucleação tem uma justificativa simples: esse material é usado como eletrodo para o crescimento dos filmes de interesse neste trabalho. Contudo, é necessário observar que o controle da área de depósito não é tão preciso, como também a área eletroativa é bem maior que a do eletrodo de carbono vítreo, em torno de 50 mm^2 .

As curvas Ixt foram muito bem ajustadas pelo modelo teórico, como pode ser observado na figura 3.8, e as constantes de ajuste estão apresentadas na tabela 3.3. Nessa, fica claro que os valores para N_0 e D apresentam diferença de uma ordem de grandeza (no

mínimo) em relação aos valores determinados para as amostras crescidas sobre o carbono vítreo. O mesmo acontece para os valores de A , só que numa escala menor. A priori, essas diferenças são explicadas pelo fato de haver modificações no sistema, como a propriedade resistiva do eletrodo e a área de depósito, o que leva a intensidades de corrente distintas. Ainda com relação aos valores determinados para D , esses apresentam uma ordem de grandeza abaixo dos valores experimentais encontrados por Kleinfeld (KLEINFELD; WIMHÖFER, 1988). Esse autor utilizou eletrodos pontuais de ouro e prata, novamente, diferindo das condições utilizadas aqui.

A análise dos gráficos à direita da figura 3.8 mostra um comportamento interessante: houve uma modificação quanto ao tipo de nucleação em função do potencial aplicado. Os filmes crescidos a potenciais de -400 e -500 mV apresentaram nucleação progressiva, enquanto que para os potenciais a -600 e -700 mV, nucleação instantânea. Tal fato explica as diferenças entre os valores apresentados na tabela 3.3 para esses dois conjuntos de potenciais aplicados: para as amostras que apresentaram nucleação progressiva, existe maior densidade de sítios ativos, enquanto que o contrário acontece para as amostras que apresentaram nucleação instantânea.

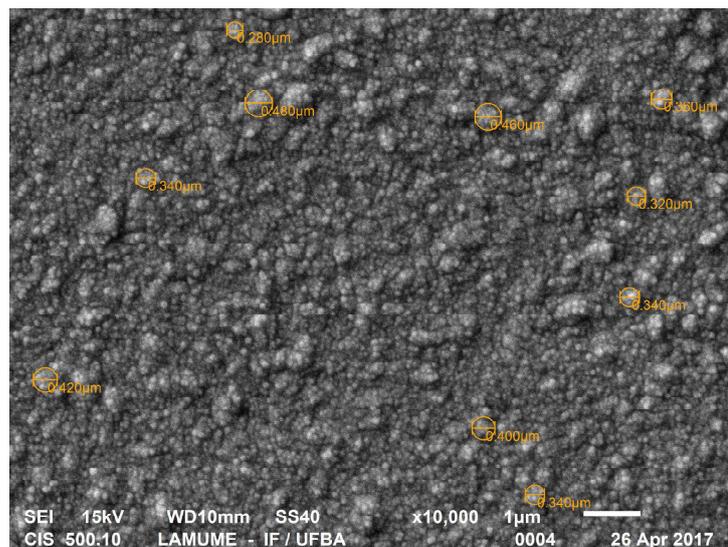


FIGURA 3.9 – Imagem de MEV para o CIS depositado a -500 mV; medida do diâmetro de grãos.

A fim de se obter um parâmetro experimental para N_0 que pudesse ser comparado com as determinações teóricas, o CIS crescido sobre o FTO foi submetido a medidas com o MEV, figura 3.9, e com o AFM, figura 3.10. O procedimento adotado para a imagem de MEV foi o de tomar uma média sobre o diâmetro de dez grãos apontados aleatoriamente sobre o filme. Para tal, foi necessário assumir a hipótese de que as dimensões dos núcleos não eram muito menores que aquelas escolhidas, mesmo após 10 segundos de crescimento – obteve-se um valor para a densidade de núcleos de $N_0 = 9,1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ com $\eta = -500 \text{ mV}$. Fazendo a comparação entre este valor e aquele obtido através do ajuste, é observado

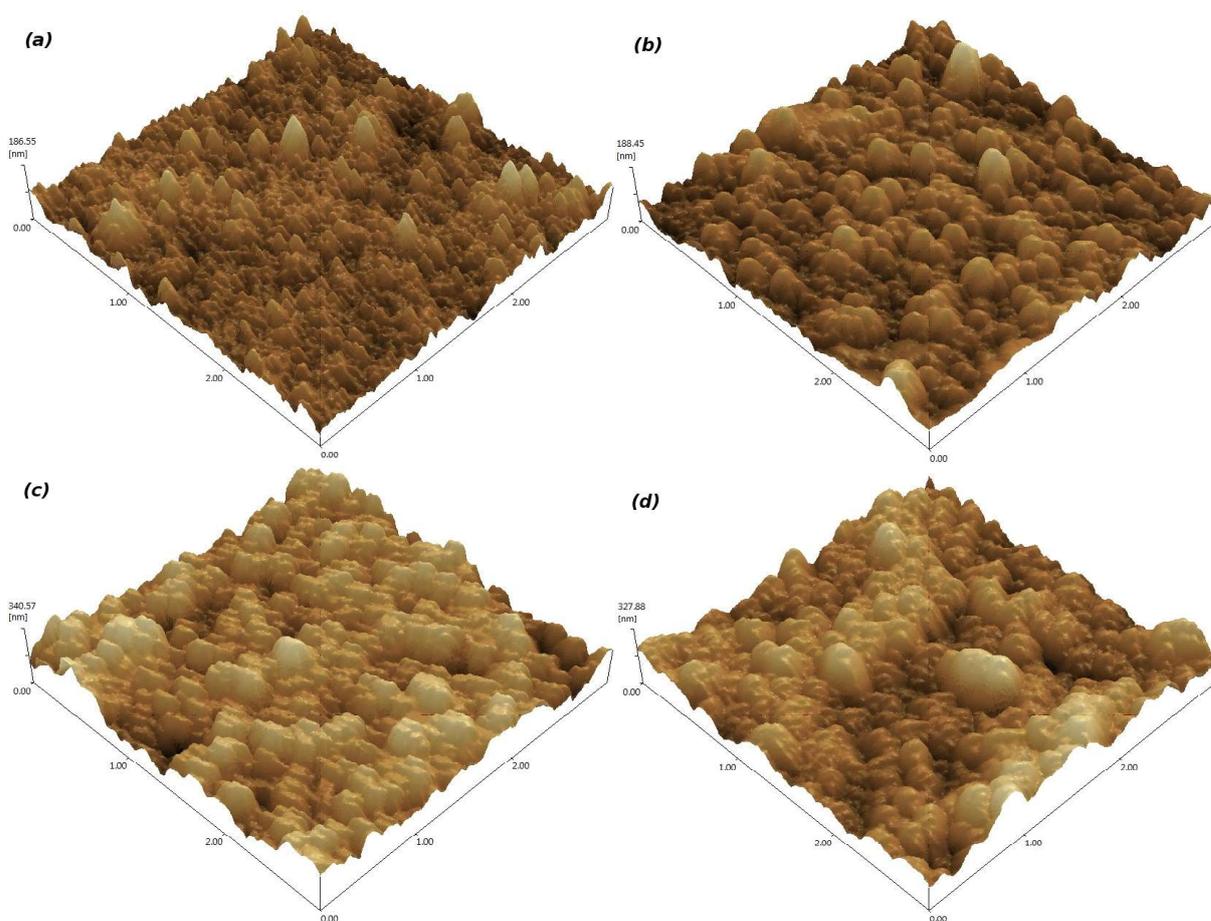


FIGURA 3.10 – Imagens geradas por AFM para os filmes de CIS, depositados durante 4 segundos, com potenciais a -400 (a), -500 (b), -600 (c) e -700 mV (d), sobre o eletrodo de FTO.

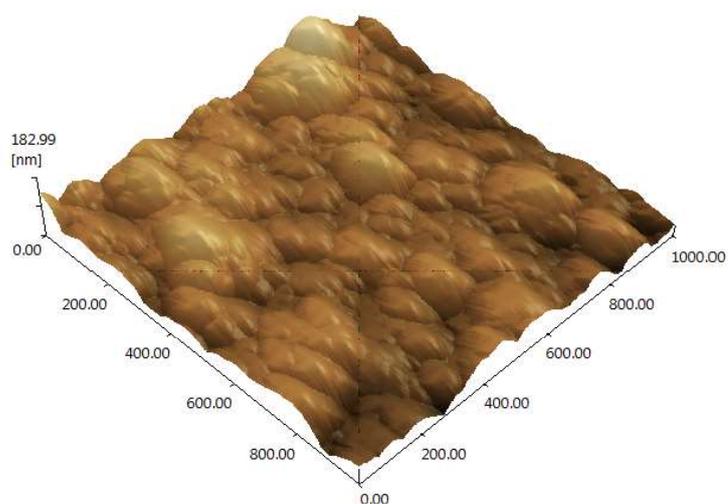


FIGURA 3.11 – Imagens geradas por AFM para um filmes fino de FTO.

TABELA 3.4 – Análise de partículas efetuada sobre imagens de AFM no CIS: filmes crescidos sobre o eletrodo de FTO durante 4 segundos; área da análise = $9 \mu\text{m}^2$.

η (mV)	Número de núcleos	Raio médio dos núcleos (μm)	N_0 (cm^{-2})
-400	567	$0,059 \pm 0,022$	$9,1 \times 10^9$
-500	328	$0,079 \pm 0,030$	$5,1 \times 10^9$
-600	282	$0,087 \pm 0,034$	$4,2 \times 10^9$
-700	259	$0,091 \pm 0,033$	$3,8 \times 10^9$

que ambos apresentam a mesma ordem de grandeza, corroborando o modelo. Por outro lado, a média realizada leva em consideração apenas uma pequena quantidade de núcleos, deixando o tratamento estatístico frágil.

A fim de contornar o problema estatístico colocado acima, optou-se por uma análise mais precisa quanto à densidade de núcleos ativos para o CIS. Para tal, foi utilizada a medida de AFM para realizar uma contagem de partículas, cujas imagens referentes às amostras crescidas durante 4 segundos estão apresentadas na figura 3.10 e os resultados apresentados na tabela 3.4.

As imagens na figura 3.10 mostram a evolução da nucleação em função do potencial aplicado. Como o tempo de depósito é fixo, potenciais mais baixos levam a estágios mais iniciais do processo de nucleação/crescimento, enquanto que para potenciais mais altos, esse processo já se encontra num estágio mais avançado, com núcleos maiores e espaços mais preenchidos entre esses (o que corresponde ao processo de coalescência dos núcleos). Mesmo considerando os dois conjuntos de amostras com nucleação progressiva e instantânea, a densidade de sítios ativos não muda muito dentro de cada conjunto; entretanto, nota-se o crescimento dos cristalitos de (a) para (b), como também de (c) para (d) – essa evolução acaba mascarando a densidade de sítios, pois a tendência é de que os cristalitos se aglutinem, formando agregados maiores (aparente diminuição da quantidade de grãos).

Os resultados apresentados para o raio médio dos núcleos mostram um aumento do raio em função de η , como foi apontado acima, com uma conseqüente diminuição da densidade de sítios ativos e também da quantidade de núcleos. Uma vez que essa análise refere-se ao processo de nucleação e subsequente crescimento, se o potencial aplicado é maior, espera-se uma corrente mais intensa e, portanto, maior velocidade de crescimento. Aqui, o valor determinado para a densidade de sítios apresenta entre uma a duas ordens de grandeza maior que os valores determinados pela modelagem. Essa divergência indica que, talvez, a modelagem utilizando a hipótese de núcleos com formato hemisférico não se aplique tão bem ao caso da nucleação sobre o FTO, que apresenta superfície com rugosidade bem maior que a superfície do eletrodo de carbono vítreo.

A figura 3.11 apresenta uma imagem de AFM para o FTO, para uma área de análise de $1 \times 1 \mu^2$. É possível observar os grãos do FTO são bem maiores que os núcleos de crescimento para o CIS; sua superfície apresenta morfologia acidentada. Essa característica acaba modificando a interação dos núcleos, durante o seu crescimento difusivo, em relação ao eletrodo de carbono vítreo, que possui superfície regular.

3.4 Caracterização dos Filmes

A seguir, são apresentados os resultados mais significativos dessas análises sobre os filmes de CIS, IS, CdS, Mo e FTO, desenvolvidos ao longo deste trabalho.

3.4.1 CuInSe₂

COMPOSIÇÃO E MORFOLOGIA

A fim de observar o impacto da concentração de Cu^{2+} , presente na solução de CuSO_4 , sobre a composição dos filmes, propôs-se a variação dessa concentração entre 3,0 e 3,8 mmol/L. A espessura dos filmes variou entre 1 e $2 \mu\text{m}$, avaliada a partir da equação (3.10). De posse dessas amostras, se passou à etapa de experimentação, mostrada a seguir.

TABELA 3.5 – Composição dos filmes de CIS, determinadas via EDS, em função da concentração de Cu^{2+} na solução de CuSO_4 .

Amostra	W-04	X-04	X-05	Y-03	W-08	W-11
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ (mmolL ⁻¹)	3,0	3,2	3,4	3,5	3,6	3,8
Cu (At%)	18,7	20,5	23,2	24,5	23,2	21,9
In (At%)	29,0	16,8	20,8	20,5	21,7	21,3
Se (At%)	52,3	62,7	56,0	55,0	55,1	56,8
Razão Cu/Se	0,36	0,33	0,41	0,44	0,42	0,38
Razão In/Se	0,55	0,27	0,37	0,37	0,39	0,38
Razão Cu/In	0,64	1,22	1,12	1,19	1,07	1,03

Medidas de EDS realizadas sobre esse conjunto de amostras, presentes à Tabela 3.5, permitiram analisar a composição dessas. Fica evidente que o aumento da concentração de Cu^{2+} na solução de sulfato de cobre não apenas faz aumentar o percentual de cobre nessas amostras, mas também faz com que a presença de selênio aumente, além de controlar o percentual de índio. Essa dinâmica é entendida a partir do processo de formação e crescimento do CIS (descrito na seção 2.1), como também em função das diferentes difusões

dos íons durante o processo de eletrodeposição – como o $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ é o primeiro íon a ser adsorvido pela superfície do eletrodo (em sua forma $\text{Cu}^+(\text{aq})$), ele vai controlar a presença do Se, através das ligações Cu_{2-x}Se , e, conseqüentemente, as reações com o íon $\text{In}^{3+}(\text{aq})$. Entretanto, esse procedimento não acontece de maneira perfeita, levando à formação das impurezas (quando, durante a eletrodeposição, outros íons podem ser adsorvidos no eletrodo) e defeitos (quando a fórmula molecular CuInSe_2 não é obedecida). Em contraposição ao que foi discutido logo acima, a tabela 3.5 apresenta um valor máximo para o percentual atômico de Cu, que cai novamente à proporção que a concentração $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ na solução preparada a partir de CuSO_4 aumenta – esse efeito não é tão claro.

Na tabela 3.5 também estão postas razões entre os percentuais atômicos dos elementos. Para o cristal perfeito, a razão Cu/Se, bem como In/Se devem ter valor igual a 0,5; a razão Cu/In deve ser igual a 1. Por outro lado, como se quer obter um cristal de CIS com características de um semicondutor tipo *p*, deve haver uma diminuição na concentração de cobre em relação à estequiometria ideal, o que leva a uma razão Cu/In ligeiramente menor que 1. Com exceção da amostra W-04, todas as demais apresentam maior quantidade de cobre que índio, o que não é tão interessante para as características físicas almejadas para este filme. De qualquer modo, esses resultados mostram que os filmes X-05, Y-03 e W-08 apresentaram proporções mais próximas da estequiometria.

A figura 3.12 apresenta imagens de MEV para a amostras W-08, crescida nessa etapa. A imagem feita em ângulo, na lateral do filme, permite a observação das características de crescimento desse material. Nessa, é possível notar a presença de centros de crescimento (núcleos), que guardam certo espaçamento entre si. Os cristais, então, crescem a partir desses núcleos gerando uma estrutura com forma que lembra pequenas árvores – isso aumenta a compactação do material em função de sua espessura. Também é possível, nessa mesma imagem, observar o filme de FTO na base da formação do CIS, em grãos bem menores. A imagem com vista superior da amostra, gráfico 3.12 à *esquerda*, evidencia a formação homogênea, mas não tão compacta do filme. É possível notar diversos “sulcos” entre os topos das formações de CIS – a expectativa é de solucionar esse problema com a aplicação do tratamento térmico.

A fim de dar continuidade ao processo de determinação das melhores variáveis de crescimento do CIS, foram realizadas medidas de espectroscopia Raman dos filmes indicados, figura 3.13. Esses espectros apresentam características em comum, que são a presença de uma vibração em torno de 178 cm^{-1} (referente ao modo A_1), além de algumas vibrações satélite entre 200 e 260 cm^{-1} . Palacios-Adrós (PALACIOS-PADRÓS *et al.*, 2010) indica a existência de overtons dos modos E e B_2 agrupados numa banda de vibração em torno de 215 cm^{-1} , além de um modo de vibração do Se, em 240 cm^{-1} e de uma fônon relacionado a vibração do composto Cu-Se, em 260 cm^{-1} – dessa maneira, as vibrações presentes em 240 e 260 cm^{-1} indicam a formação de defeitos. No gráfico da figura 3.13, nota-se que

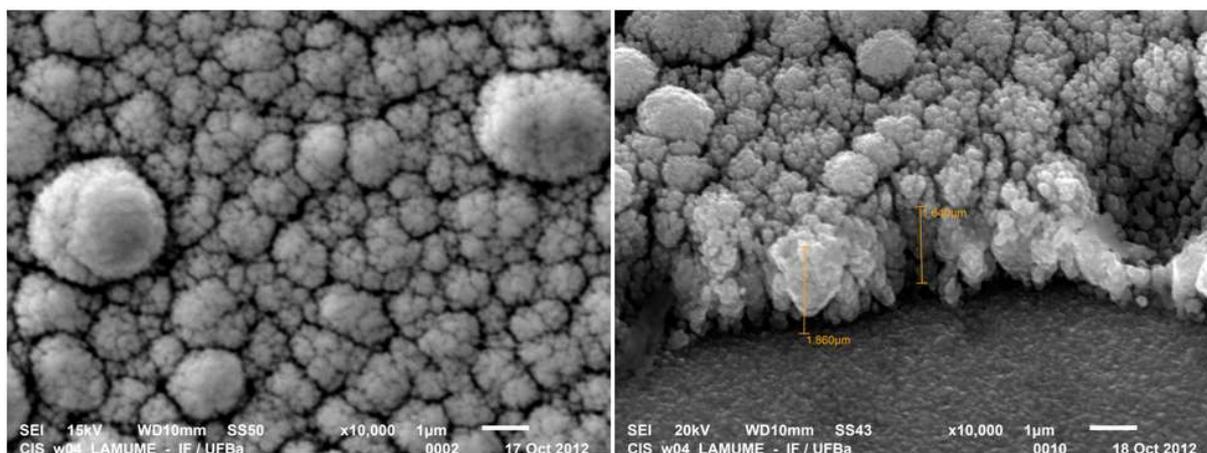


FIGURA 3.12 – Imagens de MEV para o CIS (amostra W-08) – CuSO_4 a 3,6 mmol ($V=1$ L).

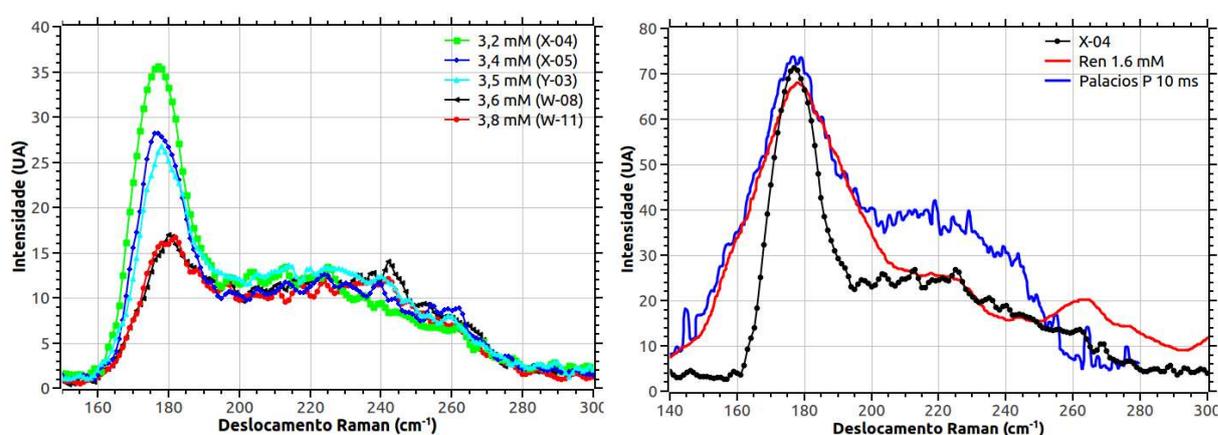


FIGURA 3.13 – Espectros Raman: Impacto da variação da concentração de Cu^{2+} na solução de CuSO_4 sobre a formação de CIS (*esquerda*); Comparação entre os resultados obtidos para a amostra X-04 (CuSO_4 a $3,2 \text{ mmolL}^{-1}$) e a literatura (*direita*) [(PALACIOS-PADRÓS *et al.*, 2010); (REN *et al.*, 2011)].

a intensidade do sinal Raman para as vibrações entre 200 e 260 cm^{-1} é a mesma para todas as amostras; entretanto, algumas apresentam diferentes intensidades para o modo em torno de 178 cm^{-1} . Com isso, faz-se a leitura de que as amostras que apresentarem maior intensidade para esse modo possuem maior proporção de cristais de CIS menos defeituosos. Isso é constatado para as amostras X-04, X-05 e Y-03. Esse resultado, junto às medidas de EDS discutidas acima, guiam este estudo para decidir pela utilização da solução de CuSO_4 a $3,5 \text{ mmol}$, volume de um litro.

A figura 3.13 (direita) apresenta uma comparação entre espectros de um dos filmes desenvolvidos aqui com resultados apresentados por Palacios-Padrós (PALACIOS-PADRÓS *et al.*, 2010) e Ren (REN *et al.*, 2011). Nesse gráfico é possível observar que ambos os autores desenvolveram filmes (via eletrodeposição com corrente contínua) com características similares às que são encontradas aqui, o que indica que as amostras deste trabalho estão

seguindo o procedimento correto. O filme X-04 apresenta o alargamento para a vibração característica do CIS menor que as referências bibliográficas.

TESTES DE ELETRODOS

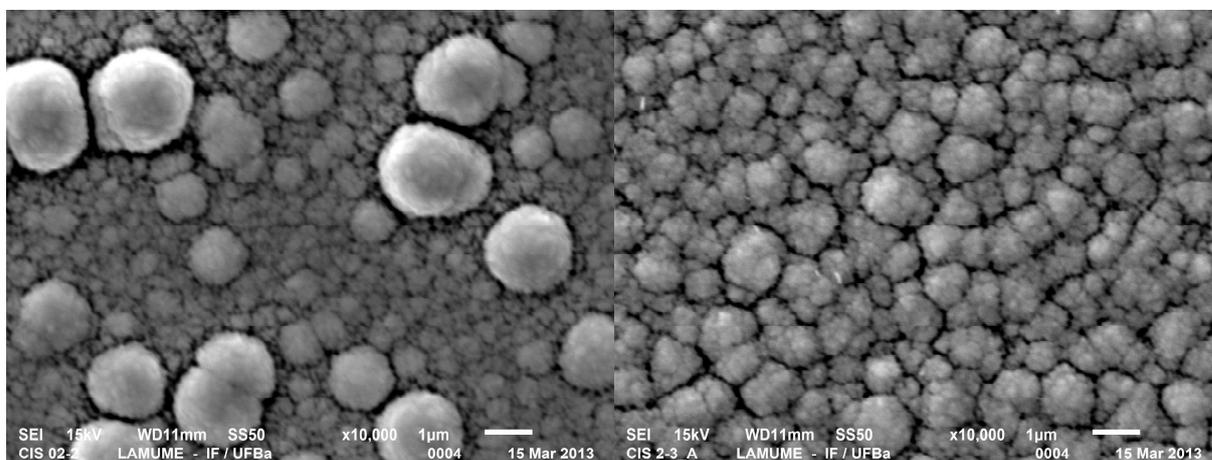


FIGURA 3.14 – Imagens de MEV para o CIS crescido sobre o eletrodo de Mo (*esquerda*), amostra 02-2, e de FTO (*direita*), amostra 2-3-A.

A fim de observar os efeitos do eletrodo de trabalho (FTO/Mo) sobre o crescimento do CIS, foram realizadas medidas de MEV e EDS sobre esses, crescidos sobre os distintos eletrodos de trabalho. As imagens de MEV, figura 3.14, deixam claro que não existem diferenças morfológicas na superfície dos filmes (como depositados): ambos mostram apresentam “sulcos” entre as formações cristalinas, na superfície do filme. A amostra crescida sobre Mo traz algumas granulações mais desenvolvidas que as demais – uma análise de EDS mostrou que estas também tratam-se de CIS.

TABELA 3.6 – Composição dos filmes de CIS em função do eletrodo de trabalho – medidas de EDS.

Amostra	Eletrodo	Cu (At%)	In (At%)	Se (At%)
7-1-A	FTO	26,6	22,4	51,0
2-3-A	FTO	26,9	19,2	53,9
02-2	Mo	27,3	20,4	52,3

Os resultados de EDS, exibidos na tabela 3.6, expõem não haver uma grande diferença de concentração atômica para o CIS crescido sobre os diferentes eletrodos de trabalho. Mesmo assim, ainda é notório que há uma abundância de cobre frente ao índio, além de quantidades acima do desejado para o selênio.

As amostras crescidas sobre o Mo (02-2) e sobre o FTO (7-1-A), tendo apresentado resultados bem próximos da estequiometria, foram utilizadas como amostras padrão e, adiante, serão apresentados resultados de outras análises experimentais sobre elas.

TRATAMENTO TÉRMICO

TABELA 3.7 – Composição dos filmes de CIS, medidas por EDS, em função do tratamento térmico.

Amostra	Substrato	Recozimento	Cu(At%)	In(At%)	Se(At%)	Cu/In	ΣD^2
7-1-A	FTO	não	26,6	22,4	51,0	1,19	10,3
	FTO	sim	24,6	29,2	46,2	0,84	32,2
26-1-A	FTO	não	23,05	23,16	53,78	0,95	21,5
	FTO	sim	23,26	23,84	52,90	0,97	12,8
26-3-A	FTO	não	22,83	22,50	54,66	1,01	32,7
	FTO	sim	23,52	23,26	53,22	1,01	15,6
2-2-A	Mo	não	27,3	20,4	52,3	1,34	31,7

Nesta seção, são apresentadas medidas de EDS, DRX, espectroscopia óptica e espectroscopias Raman, realizadas sobre amostras antes e após passarem pelo tratamento térmico. Dessa forma, almeja-se avaliar os efeitos causados pelo recozimento sobre as propriedades morfológicas, estruturais, ópticas e composição atômica dessas. Para todos os casos, as condições das medidas foram mantidas idênticas.

Ao analisar os resultados do EDS, tabela 3.7, é observado o tratamento térmico não possui grande influência sobre as concentrações de cobre, afinal, sua temperatura de fusão é bem superior àquela aplicada. Por outro lado, a amostra 7-1-A perdeu muito selênio – isso pode ter acontecido pelo fato de o selênio ser mais leve que o índio. Alguns autores (PALACIOS-PADRÓS *et al.*, 2010) indicam a necessidade de realizar o tratamento térmico numa atmosfera de Se para compensar essa perda. Entretanto, para amostras mais recentes (26-1-A e 26-3-A) crescidas sobre FTO, não foram observadas grandes variações em suas proporções atômicas.

A tabela 3.7 também traz, nas últimas colunas, informações acerca da razão das concentrações atômicas entre o cobre e índio, além de um somatório dos desvios absolutos quadráticos das concentrações atômicas em relação à estequiometria ([Cu]=25%, [In]=25%, [Se]=50%). As amostras mais recentes (26-1-A e 26-3-A) demonstram melhor razão Cu/In que as amostras mais antigas (7-1-A e 02-2), além de uma diminuição em ΣD^2 após seu tratamento térmico. Isso evidencia maior controle do processo de fabricação.

Ainda que o filme que apresenta menor desvio de estequiometria (26-1-A após o recozimento) possua desvios percentuais que variem entre 5 e 7% para cada um dos elementos, com um excesso de selênio, alguns resultados apresentados pela literatura [(KEMELL *et al.*, 2000); (LI *et al.*, 2007); (REN *et al.*, 2011)] também mostram desvios estequiométricos consideráveis (todos utilizaram eletrodeposição como técnica de crescimento para o CIS). Por exemplo, Jianzhuang (LI *et al.*, 2007) apresenta as concentrações [Cu]=21,80%, [In]=23,75% e [Se]=54,45%, com desvios de concentração que variam entre 5 e 13% e apre-

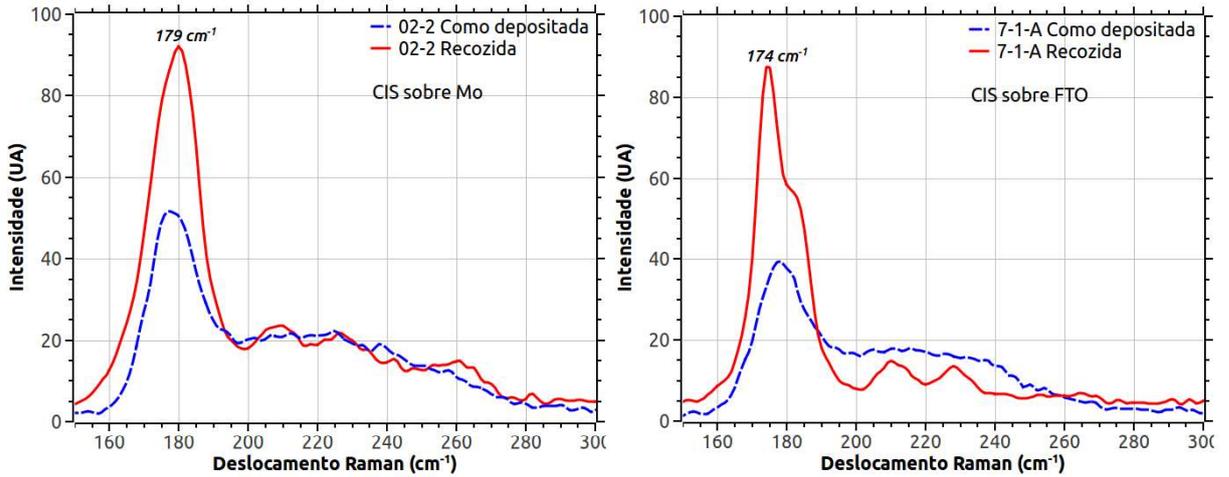


FIGURA 3.15 – Espectro Raman de filme de CIS crescido sobre Mo (*esquerda*) e sobre FTO (*direita*) – análise do tratamento térmico.

sentando excesso de selênio, mas com concentração de cobre baixa em relação ao índio. Kemell (KEMELL *et al.*, 2000) também apresenta resultados de EDS para suas amostras, indicando $[Cu] > 25\%$, $[In] \approx 25\%$ e $[Se] < 50\%$, para depósitos com potencial $\eta = -0,5 \text{ V vs Ag/AgCl}$.

Por fim, espera-se ter alcançado o procedimento de crescimento/tratamento térmico que resulte em amostras com a razão de concentração mais adequada. Entretanto, a avaliação da qualidade dessas não será feita restritamente por meio do EDS.

As medidas de espectroscopia Raman, figura 3.15, foram realizadas sobre as amostras 02-2 e 7-1-A. Os gráficos mostram que o tratamento térmico aumentou a presença de cristais de CIS, pois houve um aumento na intensidade da vibração característica do CIS – ao mesmo tempo, as vibrações dos defeitos permaneceram no mesmo patamar. Após a deconvolução dos espectros, foi observado que o pico da amostra 02-2 está presente em 179 cm^{-1} , enquanto que, para a amostra 7-1-A, presente em 174 cm^{-1} . Ambos estão ligeiramente deslocados em relação a posição teórica deste, que é o modo A_1 , presente a 178 cm^{-1} .

Deepa (DEEPA *et al.*, 2012) também observou deslocamentos na posição do modo vibracional A_1 . Esse autor comenta que, para este modo, os átomos de Se vibram no plano xy , enquanto que os átomos de Cu e In permanecem em repouso. Dessa maneira, a frequência do modo está ligada à massa do Se e à força de ligação/elástica entre o cátion e o Se – a expressão para a frequência é, então, escrita como:

$$\nu^2(A_1) = \frac{2(\alpha_{Cu-Se} + \alpha_{In-Se})}{M_{Se}}. \quad (3.24)$$

Aqui, ν representa a frequência de vibração, enquanto que α_{Cu-Se} e α_{In-Se} , as constantes

de ligação/elástica entre os átomos correspondentes. Portanto, a frequência deve depender diretamente dos átomos vizinhos ao selênio, e qualquer modificação nas posições de equilíbrio dos íons de cobre e índio, em relação ao cristal ideal, reflete numa mudança dessa.

A equação 3.24 é deduzida a partir da equação secular para os modos vibracionais de uma rede cristalina:

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} - \omega^2 \right| = 0. \quad (3.25)$$

Nesta, M_I e M_J representam as massas dos íons I e J , $E(\mathbf{R})$ refere-se a energia do sistema, e a sua segunda derivada representa as constantes de força entre os íons I e J .

Retornando ao espectro Raman, apresentado na figura 3.15, do CIS sobre o FTO, fica claro que há um segundo pico vibracional formando um ombro a 182 cm^{-1} . É possível que tal modo, no caso do CIS sobre Mo, esteja presente, mas não é possível realizar a sua observação. Esse fato deve-se a uma menor intensidade do modo de vibração, ou devido a uma localização deslocada em direção ao modo A_1 . Para identificar o modo a 182 cm^{-1} , foram estudados os trabalhos experimentais de Deepa (DEEPA *et al.*, 2012) e Schmid (SCHMID *et al.*, 2015), que trabalharam com filmes finos, e de Ricon (RINCÓN; RAMÍREZ, 1992) e Tanino (TANINO *et al.*, 1992), que realizaram medidas Raman sobre cristais de CIS. Nesses trabalhos, os autores observaram apenas o modo A_1 , mas Tanino (TANINO *et al.*, 1992) também reporta o modo B_1 a 179 cm^{-1} – esse possui intensidade baixa e não é comumente observado nas medidas Raman à temperatura ambiente. O que se pode concluir é que, no caso do CIS crescido sobre o FTO, o pico observado a 182 cm^{-1} pode representar o modo B_1 . Essa conclusão é corroborada por resultados provenientes de cálculos computacionais, apresentados por Parlak (PARLAK; ERYIGIT, 2002) e Yu (YU *et al.*, 2016); esses reportam o modo B_1 localizado a 184 e 163 cm^{-1} , respectivamente, reforçando o argumento anterior. Por outro lado, é necessário considerar o deslocamento deste modo vibracional devido aos defeitos estruturais.

Não obstante, ao investigar filmes policristalinos com baixa concentração de Cu, Fontané (FONTANÉ *et al.*, 2009) comenta sobre o aparecimento dos compostos ordenados por vacâncias (OVC) em função da diminuição na concentração de cobre. Além disso, ele aponta a detecção de uma fase secundária, o CuInSe_2 metaestável com ordenação CuAu. Esse autor deduziu que tal fase, identificada a partir de um pico a 183 cm^{-1} , era notada para razões menores que 0,66. A razão Cu/In para a amostra 7-1-A é de 1,18, descartando a possibilidade da vibração a 182 cm^{-1} , presente no gráfico da figura 3.15, ser devida a tal fase metaestável.

A figura 3.16 traz gráficos com medidas de DRX, para as amostras 7-1-A e 02-2. É

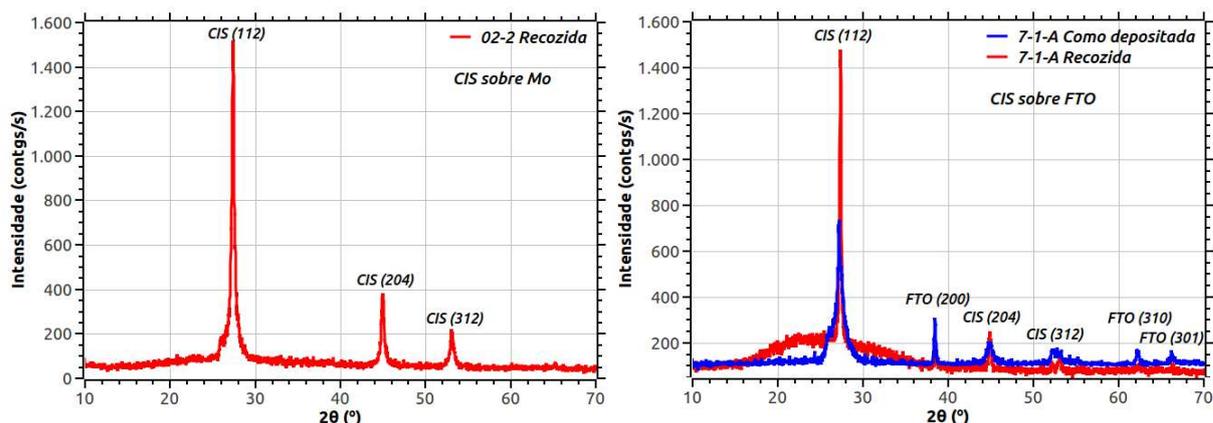


FIGURA 3.16 – DRX de filme de CIS crescidos sobre Mo (*esquerda*) e sobre FTO (*direita*) – análise do tratamento térmico.

possível observar que os filmes finos de CIS apresentam o pico de difração mais intenso referente ao plano (112), seguido de picos, menos intensos, para os planos de difração (204) e (312). Esse é o mesmo comportamento observado nas medidas de DRX sobre o CIS em pó, apresentadas por Knight (KNIGHT, 1992), e em filmes finos, crescidos por eletrodeposição, apresentadas por Silva (SILVA, 2010).

Ao analisar a relação de intensidades dos picos de difração da amostra 02-2 (já recozida), observa-se 1000 para o (112), 253 para o (204) e 145 para o (312), enquanto que Knight (KNIGHT, 1992) apresenta, em suas medidas, 1000 para (112), 455 para (204) e 252 para (312). Neste ponto é necessário lembrar que os filmes finos crescidos aqui são policristalinos, ou seja, seu crescimento não gera um único cristal, mas uma série de subdomínios cristalinos (grãos), organizados e orientados de maneira aleatória. Caso a orientação dos grãos fosse completamente aleatória, uma análise de DRX sobre tais filmes deveria gerar resultados iguais àqueles realizados em amostras na forma de pó. Entretanto, não é isso que é observado entre as nossas medidas e aquelas apresentadas por Knight (KNIGHT, 1992), embora a tendência geral das intensidades seja a mesma. Isso comprova que a orientação dos grãos nos filmes de CIS não é tão aleatória quanto esperado, gerando uma assinatura, denominada por textura.

Finalmente, é possível afirmar que os filmes finos crescidos aqui possuem crescimento preferencial segundo a direção (112), uma vez que esse é o pico de difração mais intenso – comportamento já esperado para o CIS. Afinal, a intensidade de difração depende, dentre outros fatores, do número de planos (hkl) presentes no material. Além disso, também é observado um ligeiro deslocamento na detecção da posição para o pico referente ao plano (112), observado aqui no ângulo $27,38^\circ$, enquanto que Knight (KNIGHT, 1992) o reporta a $26,65^\circ$. Aqui, não se tem certeza quanto a calibração do equipamento. Mas, além disso, o efeito do deslocamento é causado em decorrência de uma modificação nas tensões internas dos grãos, geradas por defeitos estruturais. Estes modificam as relações de força entre os

TABELA 3.8 – Tamanho médio dos grãos do CIS e tensão na rede cristalina, determinação a partir dos espectros de DRX.

Amostra	Substrato	Recozimento	Grão (nm)	Tensão
7-1-A	FTO	não	10,74	$4,2 \times 10^{-3}$
	FTO	sim	36,51	$14,4 \times 10^{-3}$
2-2-A	Mo	não	24,41	$6,3 \times 10^{-3}$

íons e, conseqüentemente, as distâncias interplanares. Segundo a lei de Bragg,

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (3.26)$$

se há um deslocamento para ângulos maiores, é porque houve uma leve diminuição no espaçamento interplanar.

Uma avaliação das tensões nos cristalitos (grãos), assim como o seu tamanho médio, pode ser realizada a partir do alargamento do pico de difração. O alargamento da linha de difração é fruto das imperfeições num cristal real – no caso dos filmes policristalinos esse alargamento está ligado ao diâmetro médio dos grãos, que, caso sejam menores que 100 nm, podem ser calculados a partir da equação de Scherrer:

$$D_p = \frac{K \lambda_x}{\beta \cos \theta}. \quad (3.27)$$

Nessa, K representa uma constante relacionada à forma do cristalito – um valor usualmente dado a esta constante é 0,9, entretanto, diversas relações entre K e os diferentes formatos para os cristalitos são apresentados por Langford (LANGFORD; WILSON, 1978). A tensão nos cristalitos, uma medida da razão entre a mudança nas dimensões da célula unitária em relação ao seu tamanho original, também pode gerar o alargamento da linha de difração. Como é difícil separar ambas as contribuições para o alargamento das linhas, este pode ser escrito como

$$D_p = \frac{K \lambda_x}{\beta \cos \theta} + 4\epsilon \tan \theta. \quad (3.28)$$

Nesta, o segundo termo está relacionado à contribuição das tensões (MONSHI *et al.*, 2012). Determinações, obtidas a partir dessas equações, para o tamanho médio dos grãos e tensão na rede estão apresentadas na tabela 3.8.

No espectrograma para o filme 02-2, figura 3.16, não foram identificados picos de difração referentes ao filme fino de Mo, embora existam planos de difração localizados na região de medição: plano (111) para o ângulo $37,44^\circ$ e plano (200) para $43,51^\circ$ (WYCKOFF,

1963). Como o filme de CIS possui espessura na ordem de $2 \mu\text{m}$, a penetração dos raios-X foi atenuada, não chegando ao Mo.

No gráfico da direita, amostra 7-1-A, é possível notar que, após o tratamento térmico, houve um afinamento e aumento na amplitude do pico referente ao plano (112). Além disso, a tensão no cristalito diminuiu, bem como o diâmetro médio dos grãos aumentou. Isso mostra que o tratamento térmico melhora as características cristalinas da amostra, confirmando as previsões da literatura. Nesse gráfico, além dos planos já descritos para o CIS, também é possível detectar alguns picos de difração referentes ao filme de FTO – (200), (310) e (301) (DONALDSON *et al.*, 1963) – que tiveram a sua intensidade diminuída com o recozimento. O mesmo comportamento não pode ser avaliado na amostra 02-2, pois as medidas antes do recozimento ficaram inviabilizadas. Todavia, tanto o tamanho do grão, quanto a tensão no cristalito, mostram resultados comparáveis às da amostra 7-1-A após o recozimento.

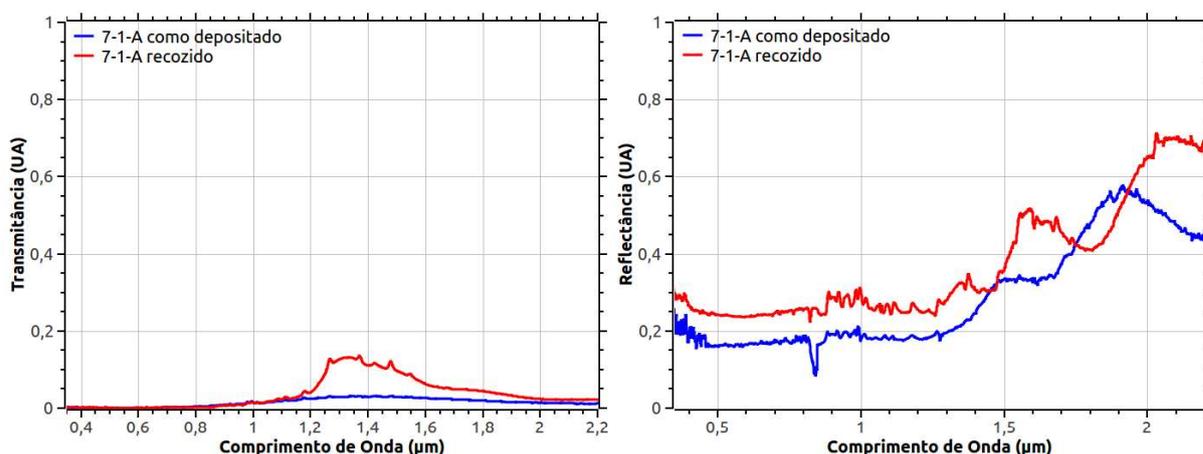


FIGURA 3.17 – Medidas de espectroscopia óptica em função do tratamento térmico na amostra 7-1-A: transmitância (*esquerda*); reflectância (*direita*).

O tratamento térmico dos filmes de CIS também melhora suas propriedades ópticas, como pode ser observado nos gráficos da figura 3.17, que apresenta medidas de espectroscopia óptica de transmissão e reflexão. A mudança no comportamento da transmitância mostra que houve uma pequena diminuição na absorção do FTO sobre o comportamento global – o mesmo acontece para a reflectância. Quanto às franjas de interferência, que refletem a espessura do filme fino de CIS, é possível notar que houve uma aparente diminuição na espessura da amostra. Esse efeito talvez seja fruto da homogeneização da superfície, agora com aspecto menos rugoso (o que reflete na intensidade das franjas).

MODELAGEM DAS MEDIDAS ÓPTICAS

A modelagem das medidas ópticas apresentadas na figura 3.17 foi proposta com o intuito de, através de um método de inversão, obter informações referentes à função dielétrica do material, bem como n e κ . Para tal, foi utilizado um modelo clássico (osciladores

clássicos de Lorentz, Drude e Tauc-Lorentz) para a função dielétrica – esses são modelos simples e, apesar de suas limitações, levam a resultados coerentes para a descrição das medidas experimentais, além de permitirem um ajuste rápido. Associado ao conhecimento da função dielétrica, também são necessários conhecimentos básicos de óptica e dispersão óptica em materiais.

Esse processo parte de um modelo a cinco meios: ar, CIS, FTO, vidro e ar (nessa ordem). Com isso, o procedimento de inversão consiste em ajustar constantes nos modelos das funções dielétricas de cada um dos materiais, o que leva à dedução de n e κ . Com essa informação é possível construir os coeficientes de Fresnel, a partir dos quais se obtêm os espectros de transmissão e reflexão, que serão comparados com as medidas experimentais – as equações do eletromagnetismo clássico que relacionam essas grandezas podem ser encontradas na revisão teórica do trabalho de Silva (SILVA, 2007), enquanto que a dedução mais detalhada dos coeficientes de transmissão e reflexão num material contendo diversas camadas pode ser encontrada na dissertação de Ribeiro (RIBEIRO, 2011). Quanto aos modelos específicos para n e para ε , utilizou-se a equação de Sellmeier para o vidro, equação (3.29), o modelo clássico de Drude-Lorentz para o FTO, equação (3.30), e o modelo semi-empírico de Tauc-Lorentz para o CIS, equação (3.31):

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_j \frac{B_j \lambda^2}{\lambda^2 - C_j} \quad (3.29)$$

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{A_j}{E_{0j}^2 - E^2 - i\gamma_j E} - \sum_j \frac{A_j}{E^2 + i\gamma_j E} \quad (3.30)$$

$$\varepsilon_2(E) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{A_j \gamma_j}{(E^2 - E_{0j}^2)^2 + (E\gamma_j)^2} \cdot (E - E_g)^p E^{1-p} \quad (3.31)$$

Para elucidar os modelos e a sua aplicação, a equação de Sellmeier surge empiricamente para modelar o índice de refração de materiais transparentes. Os coeficientes B_j e C_j representam, respectivamente, a amplitude de ressonância e o quadrado do comprimento de onda para o qual ela se localiza. No modelo da dispersão óptica de Lorentz, a construção da função dielétrica parte da hipótese de que as partículas carregadas ligadas, não interagentes, são como osciladores clássicos (curva Lorentziana). Os termos E_{0j} , A_j e γ_j representam a energia natural de vibração, amplitude do oscilador e tempo de vida do estado eletrônico. O segundo somatório na equação (3.30) dá a contribuição de Drude para a função dielétrica, modelando os elétrons livres presentes na banda de condução do material. Neste termo, γ_j representa o tempo médio de vôo livre dos elétrons no material (os termos A_j representam a amplitude de vibração para as vibrações coletivas dos elétrons livres). No caso da equação (3.31), o modelo proposto por Jellison (JELLISON-JR.;

TABELA 3.9 – Dados utilizados na modelagem do CIS, amostra 28-7-A.

VIDRO			
Modo	E_j (eV)	A_j	γ_j (eV)
1	0,122	0,874	-
2	8,8	0,201	-
3	16	0,899	-
espessura:	1 mm		
FTO			
Modo	E_j (eV)	A_j	γ_j (eV)
1	10	315	0,5
2	-	2,2	0,1
espessura:	1,23 μm		
CIS			
Modo	E_j (eV)	A_j	γ_j (eV)
1	2,92	2,0	0,5
2	3,73	18,4	3,5
3	4,7	8,0	1,0
4	5,22	11,0	1,0
5	7,0	390	10
espessura:	0,46 μm		
gap de energia:	1eV		

MODINE, 1996) para a construção da parte imaginária da função dielétrica, parte de uma composição da contribuição de Tauc acima do *gap* de energia (assumindo a aproximação de bandas parabólicas), com a construção dos osciladores de Lorentz. Esse modelo estabelece que $\varepsilon_2=0$ para energias $E < E_g$; para energias $E > E_g$, ε_2 é dado pela equação (3.31) – o termo E_g , ainda não apresentado, representa o valor do *gap* de energia do material; o parâmetro p depende do fato de o semicondutor possuir *gap* direto ($p=0,5$), ou indireto ($p=2$).

A figura 3.18 apresenta o resultado desse processo de modelagem para os espectros da amostra 28-7-A recozida – os dados utilizados nesse processo estão apresentados na tabela 3.9. Ainda, partindo dos espectros experimentais, deduziu-se o coeficiente de absorção para essa amostra, tendo utilizado a seguinte equação:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1 - R)^2}{T} \quad (3.32)$$

Aqui, R e T representam os espectros experimentais de reflexão e transmissão, respectivamente, e a variável d representa a espessura do filme. A modelagem também permitiu observar, na composição do espectro de absorção, qual seria a contribuição do FTO e do CIS. Assim, conclui-se que a absorção do CIS atinge valores próximos a $7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ na região do espectro eletromagnético visível. Este resultado confirma o fato desse material

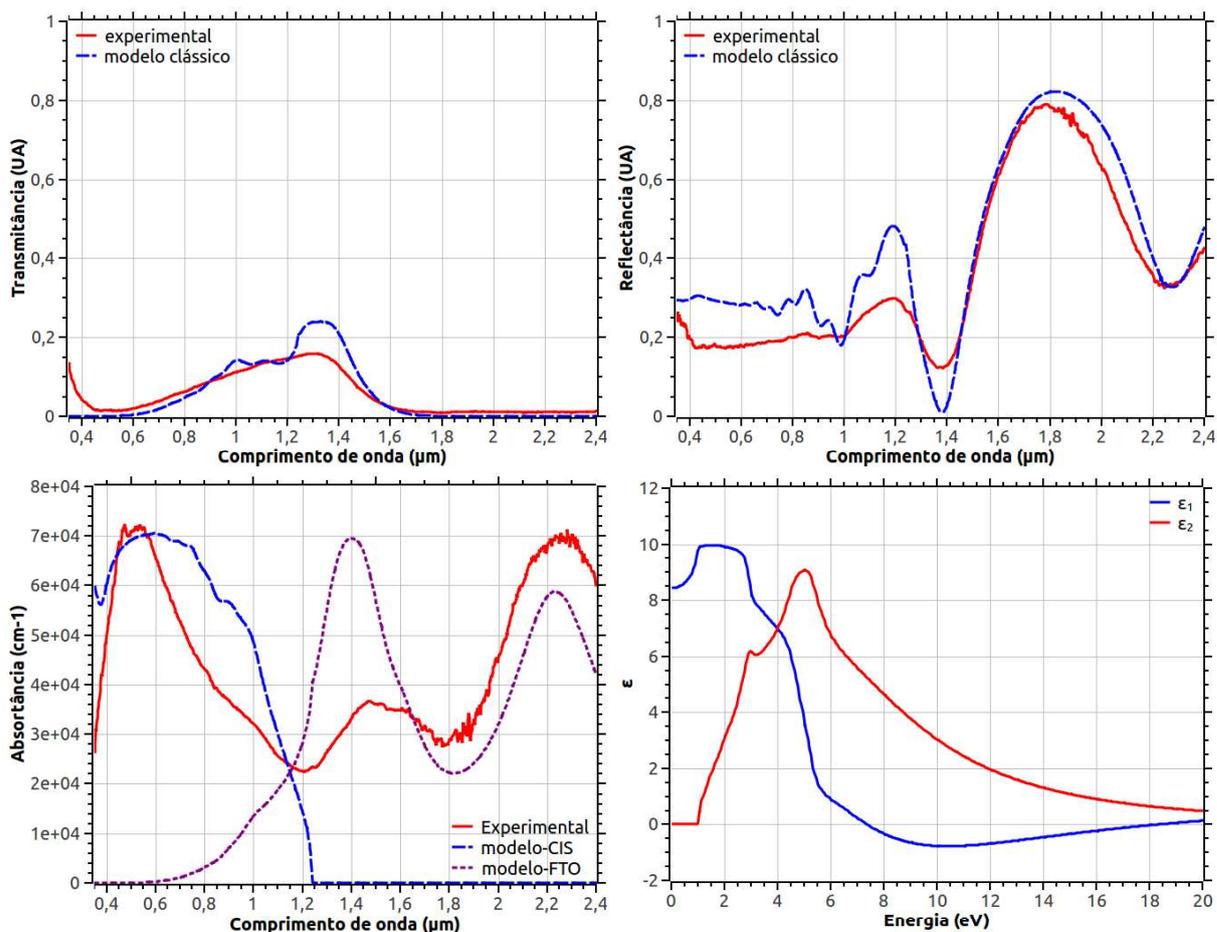


FIGURA 3.18 – Modelagem dos espectros de transmissão e reflexão para um filme fino de CIS recozido (amostra 28-7-A) (*acima*); Modelagem para a absorvância da amostra e sua função dielétrica (*abaixo*).

ser interessante para aplicações como a camada absorvedora de uma célula fotovoltaica.

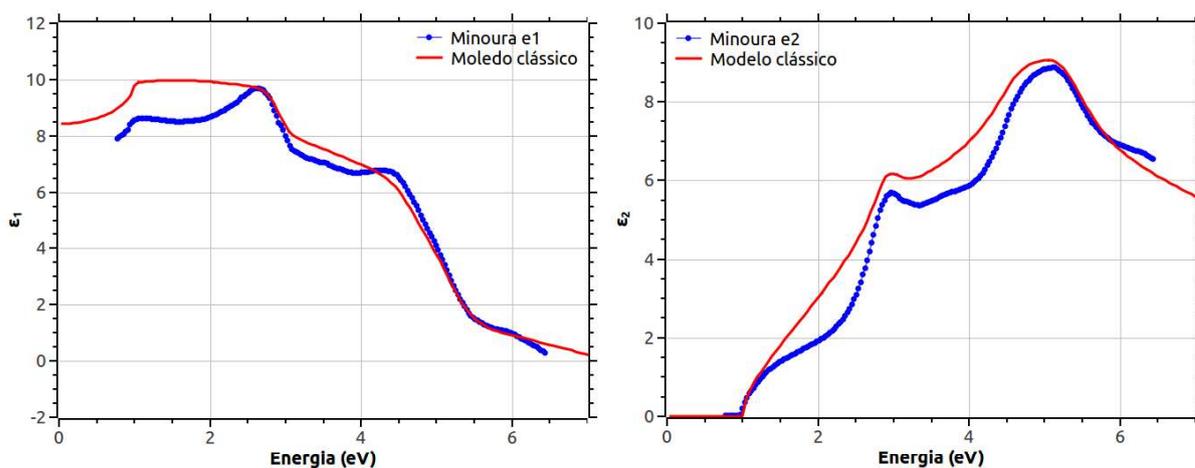


FIGURA 3.19 – Comparação da modelagem a partir de modelos clássicos da função dielétrica do CIS com medidas experimentais de elipsometria (MINOURA *et al.*, 2013): parte real ϵ_1 (*esquerda*); parte imaginária ϵ_2 (*direita*).

A partir dos dados da modelagem, é possível montar as curvas das partes real e ima-

ginária da função dielétrica, presentes no gráfico à direita inferior da figura 3.18. As principais transições lá notadas são referentes ao limiar da absorção (gap de energia), localizado em 1 eV, e aos osciladores ajustados em torno de 3 eV, como também a dois osciladores ajustados em torno de 5 eV (descritos na tabela 3.9). Ao comparar esses resultados com dados experimentais da função dielétrica, obtidos por Minoura (MINOURA *et al.*, 2013) em medidas de elipsometria sobre filmes policristalinos (figura 3.19), observa-se que o processo de modelagem através de um modelo clássico é capaz de descrever o comportamento geral da função dielétrica.

ESPECTROSCOPIA RAMAN

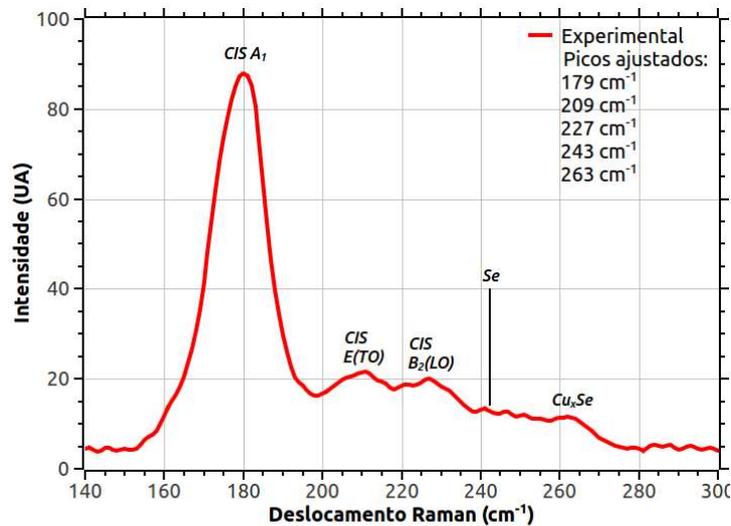


FIGURA 3.20 – Determinação dos picos Raman a partir da deconvolução do espectro experimental do CIS (amostra 02-2).

Partindo para a descrição das propriedades da estrutura cristalina da calcopirita, sabe-se que esta possui rede tetragonal de corpo centrado e faz parte do grupo de simetria espacial I_{-42d} , nº 122 (D_{2d}^{12}). A célula unitária cristalográfica contém quatro fórmulas unitárias, enquanto que a célula espacial de Bravais, duas fórmulas. Os átomos de cobre e índio estão localizados em sítios de simetria S_4 . Por outro lado, os átomos de selênio estão localizados em sítios de simetria C_2 . Com base nisso, a calcopirita apresenta vinte e quatro graus de liberdade vibracionais. A representação irreduzível dessas vibrações, calculada a partir do Método da Correlação (FATELEY *et al.*, 1971), é dada por:

$$\Gamma_{\text{cristal}} = A_1 + 3B_1 + 2A_2 + 4B_2 + 7E \quad (3.33)$$

Desses, três modos são acústicos ($B_2 + E$). Assim, a representação irreduzível para os

modos ópticos da calcopirita fica:

$$\Gamma_{vib} = A_1 + 3B_1 + 2A_2 + 3B_2 + 6E \quad (3.34)$$

Dos quais, dezenove são ativos em Raman ($A_1 + 3B_1 + 3B_2 + 6E$), quinze são ativos no infravermelho ($3B_2 + 6E$) e dois são silenciosos ($2A_2$).

A figura 3.20 apresenta uma medida experimental de espectroscopia Raman para o CIS, que é similar a espectros apresentados anteriormente nesta seção. Nessa, são identificados três picos característicos do cristal de CIS, referentes aos modos A_1 (179 cm^{-1}), E (209 cm^{-1}) e B_2 (227 cm^{-1}) – devidamente identificados no gráfico. Além disso, também são encontradas vibrações do selênio (243 cm^{-1}) e de ligações Cu_xSe (263 cm^{-1}). Essas duas últimas vibrações identificam defeitos na formação do CIS – o Cu_xSe , por exemplo, refere-se aos primeiros estágios de crescimento e formação do CIS durante a eletrodeposição. Por conta disso, são vibrações indesejadas, porém, com a técnica de eletrodeposição por corrente contínua, seu controle é dificultado – como já foi observado na figura 3.13 (direita), outros autores que utilizam a eletrodeposição também notaram a formação desses defeitos [(PALACIOS-PADRÓS *et al.*, 2010); (REN *et al.*, 2011)].

MEDIDAS ELÉTRICAS

TABELA 3.10 – Medidas elétricas sobre o CIS/FTO, em função da iluminação.

Amostra	Espessura CIS	Natureza	Iluminação	R(k Ω)
Y-02	-	tipo p	sem	11,78
			com	11,05
7-1-A	1,1 μm	-	sem	0,424
			com	0,378
CI-07	1,9 μm	tipo p	sem	-
			com	-
CI-08	1,9 μm	tipo p	sem	-
			com	-
CI-09	1,9 μm	tipo p	sem	-
			com	-
CI-10	1,9 μm	tipo p	sem	-
			com	-
CC-06	1,9 μm	tipo p	sem	-
			com	-
CC-07	1,9 μm	tipo p	sem	-
			com	-
CC-08	1,9 μm	tipo p	sem	-
			com	-

Os resultados apresentados na tabela 3.10 são referentes às medidas com o uso da

técnica da ponta quente, que permite determinar a natureza dos portadores de carga no material; e também medidas de resistência através da amostra (as pontas de prova são conectadas ao FTO e à superfície do filme), em função da iluminação deste por uma lâmpada halógena. Mais detalhes acerca dessas técnicas experimentais, como também do procedimento e montagem experimental, são dados mais à frente, na seção 3.6.

As medidas de ponta quente mostraram que os filmes empregados na montagem dos dispositivos fotovoltaicos, assim como outras amostras, são semicondutores tipo *p*. As suas espessuras não foram determinadas experimentalmente, mas baseadas na medida da amostra 10-2-B, apresentada na seção 3.6.1

As medidas de resistência em função da iluminação foram apresentadas apenas para filmes de CIS depositados diretamente sobre o FTO. Essas mostram que o efeito fotocondutivo decorrente da junção entre o CIS e o FTO é muito baixo, justificando a necessidade da aplicação de uma camada intermediária que possa fazer uma transição mais suave entre as propriedades físicas do CIS e do FTO.

3.4.2 In₂Se₃

COMPOSIÇÃO E MORFOLOGIA

TABELA 3.11 – Composição dos filmes de IS, medidas por EDS.

Amostra	η (V)	Recozimento	In (At%)	Se (At%)	Se/In
8-2-B	-1,1	não	43,1	56,9	1,32
		sim	42,8	57,2	1,34
8-4-B	-1,3	não	44,5	55,5	1,25
		sim	43,4	56,6	1,30
9-1-B	-1,1	não	44,5	55,5	1,25
		sim	-	-	-
9-2-B	-1,1	não	33,7	66,3	2,00
		sim	-	-	-
8-6-B	-1,0	não	39,3	60,7	1,54
		sim	39,0	61,0	1,56
10-3-B	-1,0	não	28,0	72,0	2,57
		sim	38,8	61,2	1,58
10-5-B	-1,0	não	30,6	69,4	2,27
		sim	38,5	61,5	1,60
24-5-B	-1,0	não	29,4	70,6	2,40
		sim	39,4	60,6	1,54

Os filmes crescidos por eletrodeposição catódica foram submetidos ao processo de caracterização, segundo os recursos disponíveis. O procedimento de eletrodeposição partiu

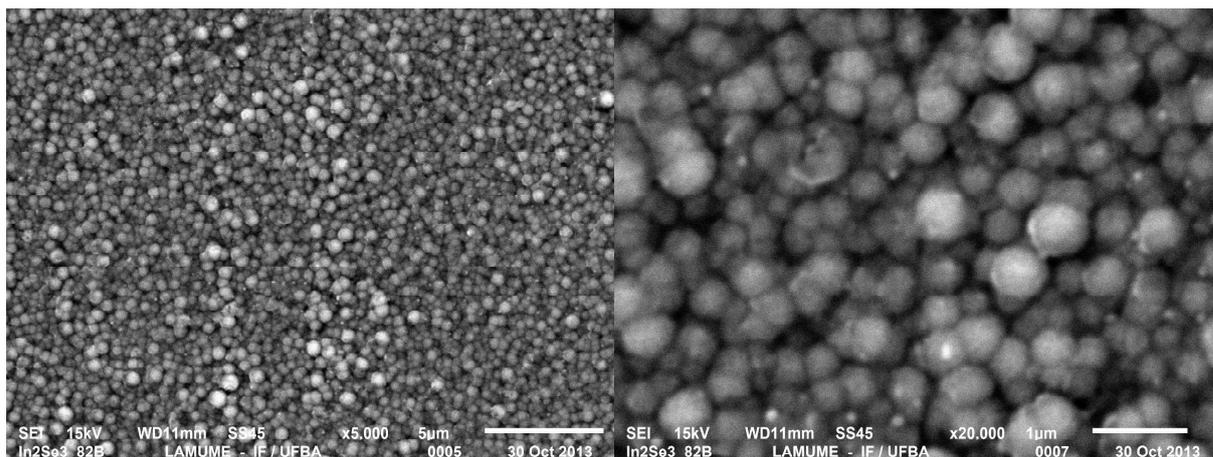


FIGURA 3.21 – Imagem de MEV da amostra 8-2-B (IS) crescida sobre FTO.

das concentrações para as soluções de depósito apontadas na seção 3.2.2, tendo aplicado potenciais que variaram entre -1,0 e -1,3 V – a estequiometria do In_2Se_3 apresenta 40% de índio e 60% de selênio.

Na tabela 3.11 estão os resultados de medidas de EDS sobre alguns filmes depositados – esses foram dispostos por ordem cronológica (as amostras mais novas apresentam o primeiro numeral de identificação maior). Dessa maneira, é possível notar que, com o domínio da técnica, os filmes mais recentes passaram a apresentar proporções cada vez mais próximas do ideal. Além do mais, com a diminuição do potencial de depósito, também houve uma melhoria nas concentrações atômicas, evidenciando que, para potenciais menores, o processo de crescimento é mais controlado, posto que as correntes na solução eletrolítica são menores.

A tabela 3.11 também apresenta resultados das amostras após serem submetidas a tratamento térmico e, com a finalidade de observar a relação selênio/índio, a última coluna apresenta a razão entre as concentrações atômicas destes dois elementos, esperada a ser 1,5. A partir desses resultados fica evidente que a composição melhora após as amostras passarem por esse tratamento.

As imagens obtidas por microscopia, figura 3.21, para uma dessas amostras, exibem um filme policristalino, com morfologia homogênea e grãos com uma média de $0,4 \mu\text{m}$ de diâmetro. Esse perfil não muda muito com a temperatura.

DETERMINAÇÃO DA FASE

Como foi colocado na seção 2.1, o IS se apresenta em diversas fases cristalinas (α , β , γ , δ e κ), que podem ser transformadas em função da temperatura, como foi observado por Popovic (POPOVIC *et al.*, 1979). A fase estável à temperatura ambiente é a α -IS (hexagonal), mesmo assim, faz-se necessário realizar a identificação da fase que está sendo produzida no laboratório. Para tal, a técnica mais indicada é a DRX, que não apenas

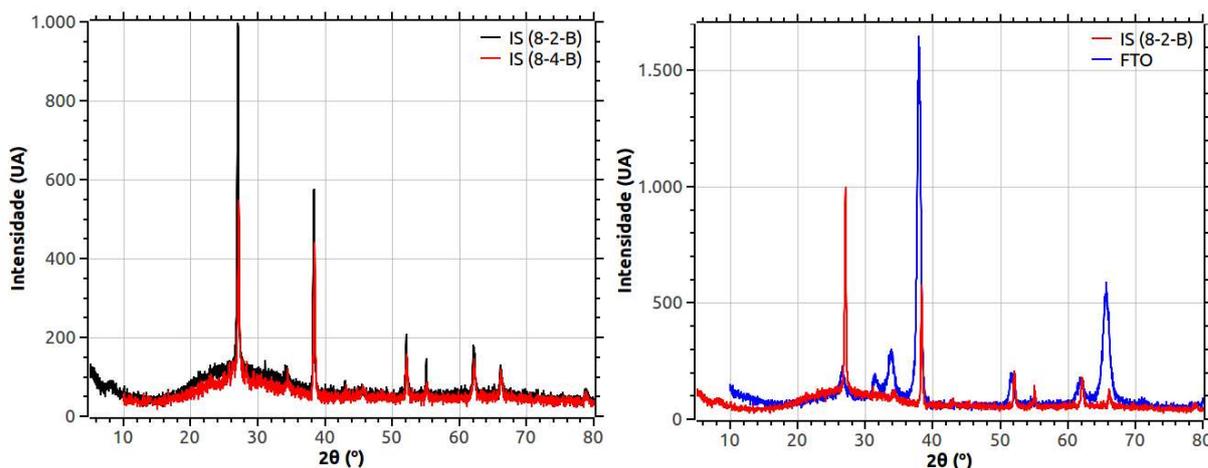


FIGURA 3.22 – DRX de filmes de IS crescido sobre FTO: comparação entre amostras distintas (*esquerda*); comparação com o sinal do filme de FTO (*direita*).

permite uma identificação da fase, mas também mensurar o peso de cada uma das fases sobre o difratograma final. A figura 3.22 apresenta uma comparação entre medidas sobre amostras distintas – é interessante notar que, no gráfico da esquerda, ambas as amostras possuem espectros com as mesmas características, embora a relação de intensidade dos picos não seja exatamente a mesma (isso demonstra ligeiras diferenças entre as características cristalinas dessas amostras). O fato a se concluir é que as amostras apresentam composição similar.

O difratograma à direita da figura 3.22 revela uma comparação entre a medida de um filme de IS e o filme utilizado como eletrodo para o seu crescimento: FTO. Como muitos picos de difração do SnO_2 coincidem, ou estão muito próximo aos picos do IS, bem como os do Se metálico, esse gráfico não é muito eficaz na identificação de quais picos do SnO_2 , ou do IS, estão contribuindo para o espectro final – é bom lembrar que a profundidade de análise do DRX pode chegar a algumas centenas de Angstrom (a depender da densidade do material, como também do ângulo de incidência do feixe de raios-X). A conclusão é que o filme fino de SnO_2 (dopado com flúor) possui picos intensos que estão se superpondo ao espectro do IS, localizados a 34, 38, 52, 62 e 65°.

A figura 3.23 apresenta o resultado da análise e identificação dos picos de difração no difratograma do IS. Com base nos resultados medidos por Popovic (POPOVIC *et al.*, 1979), observou-se que as amostras crescidas a temperatura ambiente e recozidas a 300° estão na fase α . Contudo, foram observados picos característicos de diferentes fases α : uma romboédrica (R) e a outra hexagonal (H). Com isso, conclui-se que, devido às condições de preparo, há uma coexistência de fases α -R e α -H, mas com predominância da fase α -H. No gráfico existe mais de uma indicação para alguns dos picos, apontando-se uma provável ordem de contribuição para cada um desses picos de difração – a nomenclatura mais provável está ao topo (infelizmente, não se aplicaram refinamentos para a quantificação

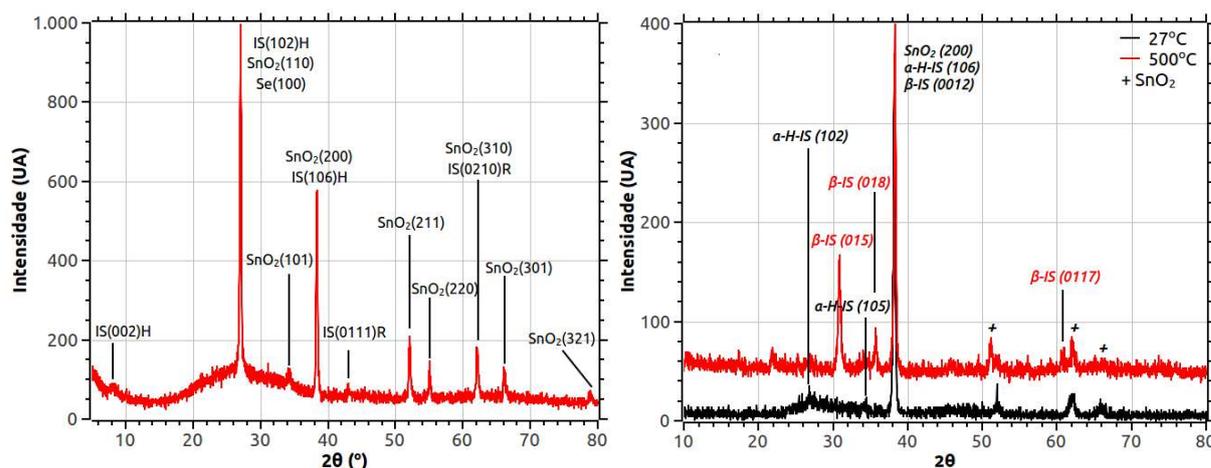


FIGURA 3.23 – Identificação e determinação dos picos de difração DRX do IS crescido sobre FTO (*esquerda*); Comparação entre difratogramas do IS medidos a temperatura ambiente e a 500°C (*direita*).

dos resultados).

A fim de se ter uma certificação quanto a fase observada anteriormente, optou-se por tomar um filme um pouco mais espesso ($\approx 2,5\mu\text{m}$) e submetê-lo a medidas de DRX em função da temperatura – o equipamento de DRX possui uma câmara de aquecimento, na qual é possível criar um atmosfera em gás inerte; as medidas foram realizadas imediatamente após o sistema atingir as temperaturas preestabelecidas. Uma vez que a amostra estava depositada sobre FTO num substrato de vidro, decidiu-se fazer apenas uma medida a 500°C – os resultados estão apresentados no gráfico da figura 3.23 (*direita*). Nessa, é possível notar que, com a aplicação da temperatura, surgiram novos picos de difração, enquanto que outros desapareceram. Conforme análise, conclui-se que, a 500°C, houve uma transição de fase no material, que passou a apresentar características β -IS. Isso reforça a ideia de que o material, crescido a temperatura ambiente, está na fase α -IS (hexagonal).

TRATAMENTO TÉRMICO

Além do impacto do tratamento térmico sobre a composição das amostras, já observado no início dessa seção, aqui também foram analisados os efeitos sobre as medidas das espectroscopias Raman e óptica.

No gráfico à esquerda da figura 3.24 estão presentes medidas de espectroscopia Raman. A deconvolução deste espectro, com um ajuste a cinco modos de vibração, permite identificar modos de vibração a 153, 178, 214, 236 e 247 cm^{-1} . Após o recozimento, o espectro geral teve a sua intensidade diminuída. Entretanto, é interessante notar que a maior diminuição de intensidade ocorre para os modos a 236 e 247 cm^{-1} , identificados por Weszka (WESZKA *et al.*, 2000) como referentes às moléculas Se_n e Se_8 , respectivamente. Isso indica que os defeitos gerados pelo excesso de selênio foram diminuídos, em conformidade com

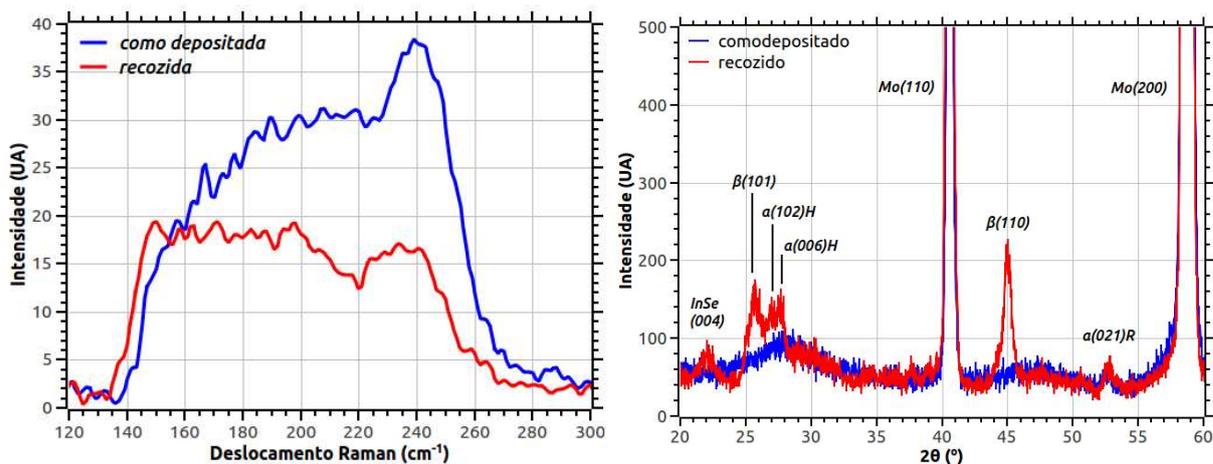


FIGURA 3.24 – Efeito do tratamento térmico sobre medidas no IS: Espectroscopia Raman em IS sobre FTO, amostra 3-4-B (*esquerda*); DRX em IS sobre Mo (*direita*).

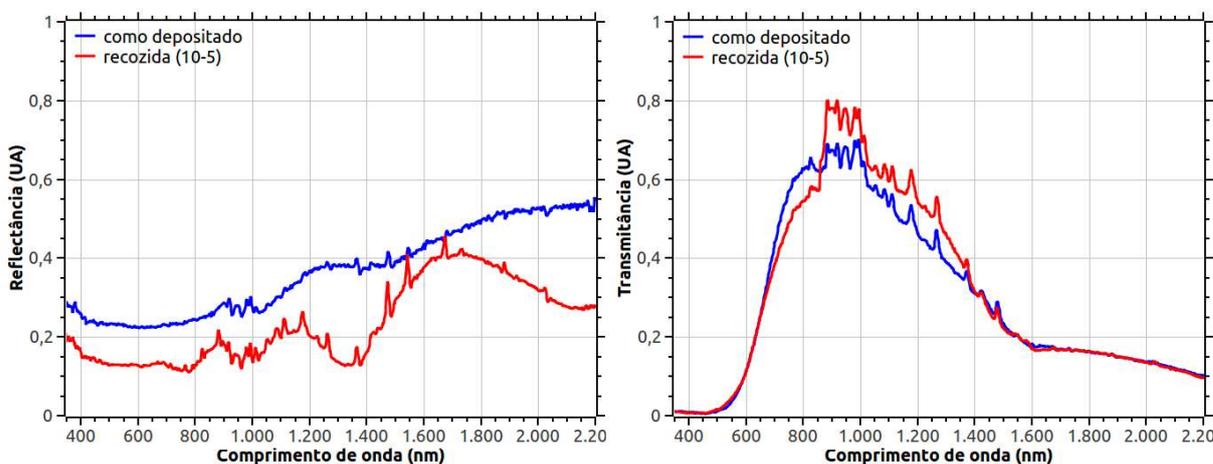


FIGURA 3.25 – Efeito do tratamento térmico sobre as medidas ópticas no IS (amostra 10-5-B sobre FTO).

as variações de composição apresentadas na tabela 3.11.

A seção que tratou a determinação da fase cristalina, apresentou medidas de DRX sobre amostras submetidas à 500°C. Aqui as medidas (*esquerda da figura 3.24*) foram feitas numa amostra crescida sobre uma placa molibdênio – a fim de neutralizar o efeito da sobreposição dos picos de difração dos dois materiais – recozida a 300°C. Neste caso foi possível observar que os picos referentes à fase α hexagonal, localizados a 26,9 e 27,7°, ficam mais intensos. Isso indica que o material passa a apresentar maiores domínios cristalinos, o que pode ser traduzido no aumento dos seus grãos. A essa temperatura de recozimento, ligeiramente acima àquela referente a transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$, foi possível observar o aparecimento de picos de difração específicos da fase β . Assim, com o recozimento, o IS passa de uma fase α -H (com poucos traços α -R) para uma composição entre as fases α e β .

A comparação para as medidas de espectroscopia óptica, *figura 3.25*, mostra que a

transmitância não apresenta alterações com o recozimento. Por outro lado, a reflectância passa por uma diminuição em sua amplitude, além de um aumento na intensidade das franjas de interferência e um ligeiro deslocamento na posição dos máximos. Esse fenômeno é explicado por um aumento na absorção do FTO (esse filme não foi submetido a tratamento térmico após seu crescimento), como também um pequeno aumento na absorção do IS. Em adição, o aumento na intensidade das franjas de interferência é explicado pela homogeneização da superfície, tendo a sua rugosidade diminuída – esse efeito também reflete uma aparente diminuição da espessura, ou do índice de refração, traduzida no deslocamento dos máximos.

MODELAGEM DAS MEDIDAS ÓPTICAS

TABELA 3.12 – Dados utilizados na modelagem do filme de IS, amostra 8-2-B.

FTO			
Modo	E_{0j} (eV)	A_j	γ_j (eV)
1	10	310	0,4
2	-	3,2	0,2
espessura:	0,28 μm		
IS			
Modo	E_{0j} (eV)	A_j	γ_j (eV)
1	2,8	2,5	0,4
2	4,3	18	0,8
3	5,3	35	0,8
4	6,1	125	3,5
5	7,5	13	1,4
6	10,0	120	6,8
espessura:	0,595 μm		
gap de energia:	1,54eV		

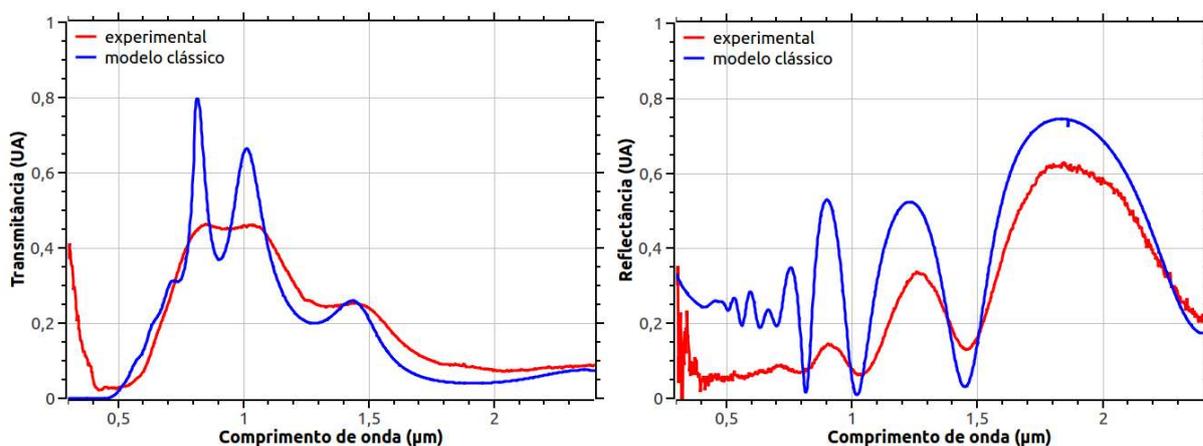


FIGURA 3.26 – Modelagem dos espectros de transmissão e reflexão para filme fino de IS, amostra 8-2-B (recozido).

A modelagem das medidas ópticas de transmissão e reflexão segue o mesmo procedimento elucidado na seção 3.4.1. Sendo assim, aglutinaram-se as informações acerca das constantes utilizadas nesse processo na tabela 3.12, que apresenta 6 osciladores para a função dielétrica do IS. O resultado do ajuste pode ser observado nos gráficos de transmissão e reflexão, presentes à figura 3.26 – nesses, a modelagem apresenta modulações provenientes de interferência (já que está se trabalhando com filmes finos) bem mais intensos que as medidas experimentais. Esse fato pode ser explicado, qualitativamente, por meio do próprio modelo, que prevê filmes finos com interfaces perfeitamente paralelas, enquanto que o material real pode apresentar um grau de rugosidade em sua superfície. Mesmo com essa limitação, o comportamento geral dos espectros é reproduzido.

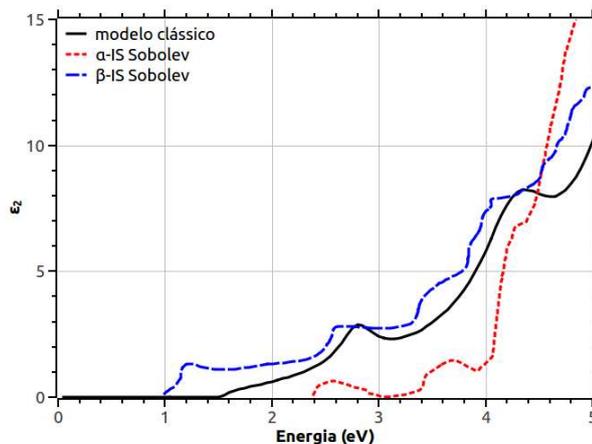


FIGURA 3.27 – Parte imaginária da função dielétrica determinada pelo modelo clássico de Tauc-Lorentz – comparação com os resultados de Sobolev (SOBOLEV; SOBOLEV, 2003) na região das medidas experimentais.

Com as informações presentes à tabela 3.12, foi construído o gráfico para a parte imaginária da função dielétrica do IS, que se encontra na figura 3.27, comparada com resultados apresentados por Sobolev (SOBOLEV; SOBOLEV, 2003) – este autor deduziu a função dielétrica para as fases α e β a partir dos espectros de reflexão de amostras cristalinas imperfeitas de IS. Mesmo considerando o fato de esses resultados representarem amostras cristalinas imperfeitas de IS, há de se notar que o autor apresenta valores para o *gap* de energia que se opõem aos dados apresentados na seção 2.2.3, tabela 2.2.

O resultado proveniente do ajuste dos espectros experimentais leva a uma função ε_2 que apresenta comportamento bem próximo àqueles mostrados por Sobolev (SOBOLEV; SOBOLEV, 2003), estando localizada na região entre as determinações para as fases α e β . Além disso, o modelo permitiu utilizar $E_g=1,54$ eV, enquanto que, ao aplicar o método da tangente na curva experimental ($\alpha^2 E^2 \times E$), foi observado um *gap* $E_g=1,38$ eV. Esses resultados são um pouco confusos, mas levam a conclusões similares àquelas obtidas a partir das medidas de DRX: as amostras de IS apresentam uma composição entre as fases α e β .

ESPECTROSCOPIA RAMAN

Partindo da hipótese que as amostras desenvolvidas aqui, à temperatura ambiente, cristalizam predominantemente na estrutura α -H, mas com traços da fase α -R e que, com o efeito do tratamento térmico, apareçam traços da fase β , é necessário conhecer as representações irredutíveis para as vibrações do cristal para cada uma dessas fases.

A fase α -R possui simetria romboédrica e pertence ao sistema cristalino trigonal, fazendo parte do grupo de simetria espacial $R\bar{3}m$, n° 166 (D_{3d}^5). Segundo as informações cristalográficas apresentadas por Popovic (POPOVIC *et al.*, 1979) e Grzeta (GRZETA *et al.*, 1990), a célula unitária cristalográfica contém três fórmulas unitárias, enquanto que a célula espacial de Bravais, uma fórmula. Os átomos de índio (posição de Wyckoff 6c) estão localizados em sítios de simetria C_{3v} ; os átomos de selênio são identificados pelas posições de Wyckoff 6c e 3a, estando localizados em sítios de simetria C_{3v} e D_{3d} , respectivamente. A representação irredutível para as vibrações do cristal nessa fase é:

$$\Gamma_{cristal} = 2A_{1g} + 3A_{2u} + 2E_g + 3E_u. \quad (3.35)$$

Desses, 3 são acústicos ($A_{2u} + E_u$), fazendo com que a representação irredutível para os modos ópticos seja

$$\Gamma_{vib}^{\alpha R} = 2A_{1g} + 2A_{2u} + 2E_g + 2E_u. \quad (3.36)$$

Dentre esses, os modos A_{2u} e E_u possuem atividade no infravermelho e os modos A_{1g} e E_g possuem atividade Raman.

A fase β também possui simetria romboédrica, sistema cristalino trigonal, representado pelo grupo espacial $R\bar{3}m$, n° 166 (D_{3d}^5). Além disso, as posições de Wyckoff são as mesmas para os íons, gerando simetria de sítio idêntica ao caso da fase α -R (POPOVIC *et al.*, 1979). Sendo assim, a representação irredutível para as vibrações cristalinas da fase β também é dada pela equação (3.36).

Quanto à fase α -H, essa possui simetria hexagonal, fazendo parte do grupo de simetria espacial $P6_3/mmc$, n° 194 (D_{6h}^4). Sua célula unitária cristalográfica contém duas fórmulas unitárias e a célula espacial de Bravais também contém duas fórmulas. Infelizmente, não se teve acesso aos dados cristalográficos medidos por Popovic (POPOVIC *et al.*, 1979) para essa fase, o que nos leva a uma incerteza quanto à simetria de sítio para comportar os seis átomos de selênio. Portanto, não foi possível determinar a representação irredutível para esta fase.

A figura 3.28 (*esquerda*) apresenta o espectro Raman para duas amostras distintas, mostrando características similares entre elas. Nessa mesma figura, gráfico da direita,

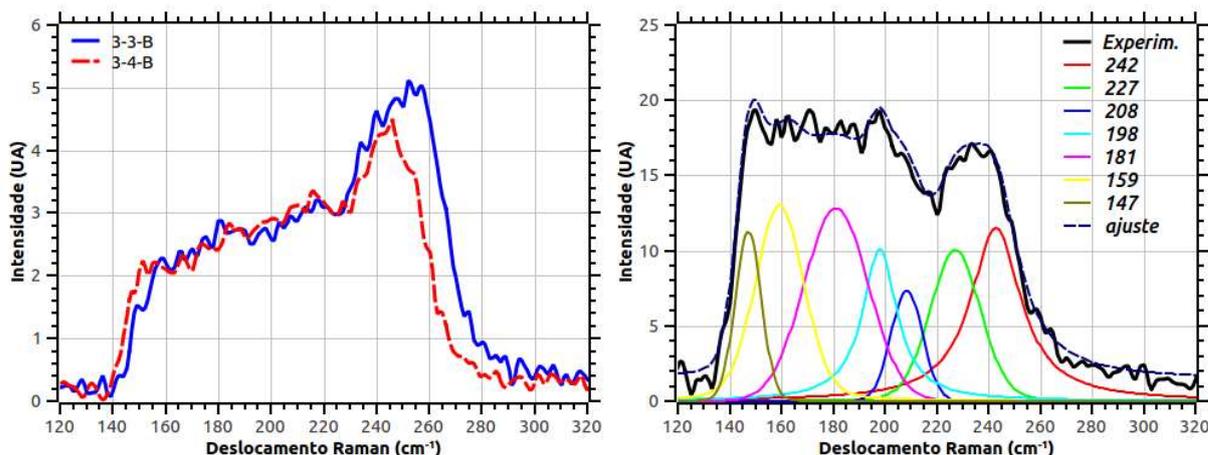


FIGURA 3.28 – Espectros Raman de amostras de IS (*esquerda*). Ajuste do espectro da amostra 3-4-B (recozida) através de uma função com picos Lorentzianos (*direita*).

foi feito o ajuste da amostra 3-4-B, utilizando uma função a sete picos Lorentzianos, resultando nos modos 147, 164, 195, 212, 229 e 242 cm^{-1} . O espectro está um pouco ruidoso, entretanto o aumento das acumulações, levando a área de análise a exposição mais prolongada ao laser, faz com que a amostra degrade, gerando uma modificação na forma do espectro ao longo da medida.

Weszka (WESZKA *et al.*, 2000) realizou estudos de espectroscopia Raman sobre cristais e filmes amorfo da fase α -IS, mas não reporta qual a sua simetria. Lewandowska (LEWANDOWSKA *et al.*, 2001) também realizou estudos sobre a fase α -IS, mas este autor observa que o cristal apresenta simetria romboédrica e, além disso, frente a um impasse da literatura quanto à determinação do grupo de simetria espacial para esse cristal, conclui que o grupo espacial $R3m$ é o mais adequado. Tao (TAO; GU, 2013) fez medidas em função da temperatura para observar a transição cristalina $\alpha \rightarrow \beta$ em camadas bidimensionais. Ainda, Chaparro (CHAPARRO, 2015) fez análises sobre filmes finos, tendo concluído que estes se apresentavam na fase α -IS romboédrica. Com base nesses dados, foi montada a tabela 3.13, a fim de comparar diretamente os nossos resultados com a literatura.

Conforme foi observado na figura 3.24, não é possível notar uma transição de fase através da medida de espectroscopia Raman após submeter a amostra ao tratamento térmico, embora seja observado uma diminuição na intensidade dos picos vibracionais. Segundo os dados apresentados pela literatura, é possível identificar os fônons a 227 e 242 cm^{-1} como referentes às vibrações das molécula Se_n e Se_8 , o que indica a formação de aglomerados de selênio, ainda presentes após o recozimento da amostra. A interpretação para o modo presente a 147 cm^{-1} fica prejudicada por conta do limite inferior da medida – talvez ele esteja associado ao modo transversal óptico reportado a 146 cm^{-1} (WESZKA *et al.*, 2000). O fônon presente a 159 cm^{-1} é observado nas medidas de Chaparro (CHAPARRO, 2015), mas não é identificado. Os demais fônons (181, 198 e 208 cm^{-1}) são identificados

TABELA 3.13 – Comparação entre resultados de espectroscopia Raman sobre o In_2Se_3 [(WESZKA *et al.*, 2000); (LEWANDOWSKA *et al.*, 2001); (TAO; GU, 2013); (CHAPARRO, 2015)].

Ref.	1	2	3	4	Este trab.
Fase	α (R)	α (R)	α (R)	β	$\alpha(\text{H})/\beta$
Modos (cm^{-1})	95	144	68	110	147
	112	180	92	205	159
	146	182	104		181
	175	187	142		198
	235	193	159		208
	245	203	182		227
	254	237	202		242
	340		235		
	380		254		
	488				

por Lewandowska (LEWANDOWSKA *et al.*, 2001) como referentes a modos A_1 da fase α -R.

MEDIDAS ELÉTRICAS

TABELA 3.14 – Medidas elétricas sobre o IS/FTO, em função da iluminação.

Amostra	Espessura IS	Natureza	Iluminação	$R(\Omega)$
CI-07	100 nm	tipo n	sem	26
			com	27
CI-08	100 nm	tipo n	sem	35
			com	38
CI-09	50 nm	tipo n	sem	15
			com	16
CI-10	50 nm	tipo n	sem	25
			com	26

Foram realizadas medidas elétricas simples sobre os filmes de In_2Se_3 eletrodepositados sobre o FTO; esses resultados estão representes na tabela 3.14. As medidas de ponta quente revelaram que todas as amostras possuem portadores de carga com natureza tipo n . Além disso, uma medida da resistência através do filme de IS deixou claro que não há efeito fotocondutivo quando as amostras são expostas à luz – essa medida foi repetida em diversos pontos sobre os filmes de IS, resultando em resultados similares. Uma vez que os valores encontrados para a resistência foram baixos (poucas dezenas de Ohm), assim

¹(WESZKA *et al.*, 2000)

²(LEWANDOWSKA *et al.*, 2001)

³(CHAPARRO, 2015)

⁴(TAO; GU, 2013)

como a espessura das amostras, é levantada a dúvida se as pontas de prova estão, ou não, entrando em contato direto com o FTO, em lugar do IS.

3.4.3 CdS

COMPOSIÇÃO E MORFOLOGIA

Em geral, as caracterizações dos filmes de CdS foram realizadas antes e após esses terem passado pelo tratamento térmico. Aqui, com relação aos testes de composição via EDS, a expectativa era de que os filmes apresentassem uma composição com 50% de cádmio e 50% de enxofre.

TABELA 3.15 – Composição dos filmes de CdS, medidas realizadas por EDS.

Amostra	η (V)	pH	Recozimento	Cd (At%)	S (At%)	Cd/S
CdE3	1,5	3,3	não	41,4	58,6	0,71
			sim	43,1	56,9	0,76
CdE4	1,5	4,3	não	25,3	74,7	0,34
			sim	37,5	62,5	0,60
CdE5	1,5	5,2	não	41,9	58,1	0,72
			sim	41,2	58,8	0,70
CdE48	1,0	4,0	não	-	-	-
			sim	46,8	53,2	0,88
CdE49	1,0	4,0	não	-	-	-
			sim	46,4	53,6	0,86
CdE60	1,0	4,3	não	-	-	-
			sim	48,1	51,9	0,93

A tabela 3.15 traz os resultados para as medidas de EDS sobre os filmes de CdS. Esses resultados são apresentados com o intuito de observar o impacto de alguns parâmetros da eletrodeposição catódica (pH da solução e potencial de deposição) sobre a composição dos filmes. Existem dois testes distintos quanto aos parâmetros: no primeiro, se estabeleceu um valor para η e o pH foi variado entre 3 e 5; no segundo, após definido um valor para o pH, variou-se o valor de η durante as deposições. Para ambos os casos, a carga depositada sobre o eletrodo foi fixada em 1 C.

Com relação ao teste do pH, estabeleceu-se $\eta=1,5$ e testou-se três valores distintos para o pH. Os resultados de composição mostram que, em geral, há uma menor concentração de cádmio em relação ao enxofre, o que explica o tom amarelado dos filmes. Segundos os dados da tabela 3.15, não há grande influência do pH sobre as concentrações atômicas dos filmes, mesmo com o resultado do filmes CdE4 apresentando menor concentração de cádmio. Essas mesmas amostras foram submetidas a medidas de espectroscopia Raman

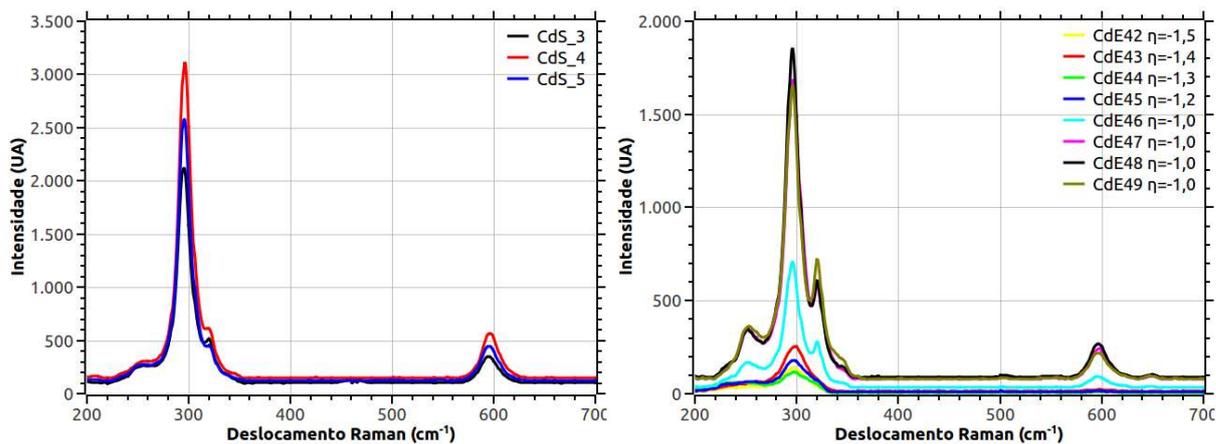


FIGURA 3.29 – Espectroscopia Raman de filmes de CdS crescidos sobre FTO: estudo do pHs (*esquerda*); estudo do potencial de depósito (*direita*).

(gráfico à esquerda da figura 3.29) – os resultados também mostram que não há grande diferença em sua composição, visto que os espectros não apresentam grande variação.

Após essa análise, optou-se por utilizar o pH=4. Essa escolha se baseou na reação química de disponibilização de enxofre na solução – para o meio mais ácido, haveria muito enxofre precipitado na solução; enquanto que, menos ácido, essa disponibilidade seria muito pequena, levando a um processo muito mais lento para a eletrodeposição. Tendo estabelecido o valor do pH, o potencial de depósito foi variado entre -1,5 e -1,0 V, baseado nas informações cedidas pelo estudo eletroquímico da solução, a fim de encontrar o melhor valor para η . Os resultados presentes na tabela 3.15 apresentam apenas os resultados de composição para alguns dos filmes crescidos a $\eta=-1,0$ V, que mostram, ainda, um excesso de enxofre, só que em menor proporção em relação às amostras anteriores – por isso, elas continuam com um aspecto amarelado.

O gráfico à direita da figura 3.29 apresenta os espectros Raman das amostras envolvidas no estudo de η , mostrando que os filmes que foram depositados com o potencial $\eta=-1,0$

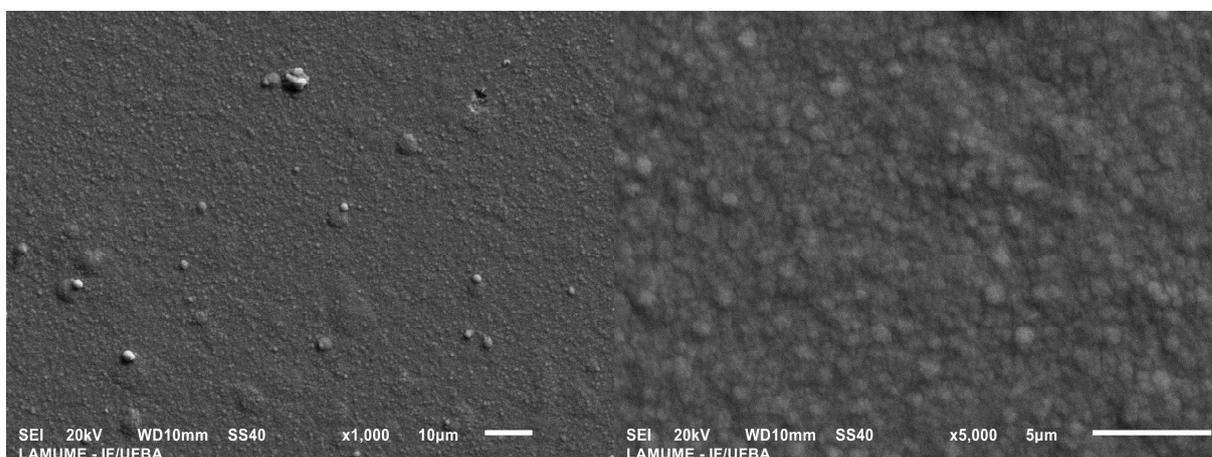


FIGURA 3.30 – Imagens de MEV para o CdS.

apresentam um espectro com fônons característicos do CdS mais intensos. Isso é explicado pelo fato de, ao utilizar potenciais mais negativos, se tem correntes mais intensas na solução eletrolítica. Assim, o processo de crescimento das amostras é forçado a ocorrer mais rapidamente, o que pode aumentar as imperfeições nos policristais. Por outro lado, com o processo ocorrendo a correntes mais baixas, se tem um crescimento mais controlado e uma diminuição na produção de hidrogênio, conforme equação (3.9). Em consequência, desses resultados, somos orientados a estabelecer os parâmetros de eletrodeposição para o CdS como $\text{pH}=4$ e $\eta=-1,0$ V.

A análise morfológica de uma das amostras que seguiram o procedimento estabelecido acima é apresentada pela figura 3.30. Nessa, é possível observar que a amostra possui superfície homogênea, no entanto ainda com algumas pequenas impurezas (aparentemente, fracamente ligadas). O filme é formado por grãos e estes, após o tratamento térmico, parecem estar dispostos de forma mais aglutinada, o que leva a uma superfície mais homogeneizada e sem muito espaço entre os grãos.

DETERMINAÇÃO DA FASE

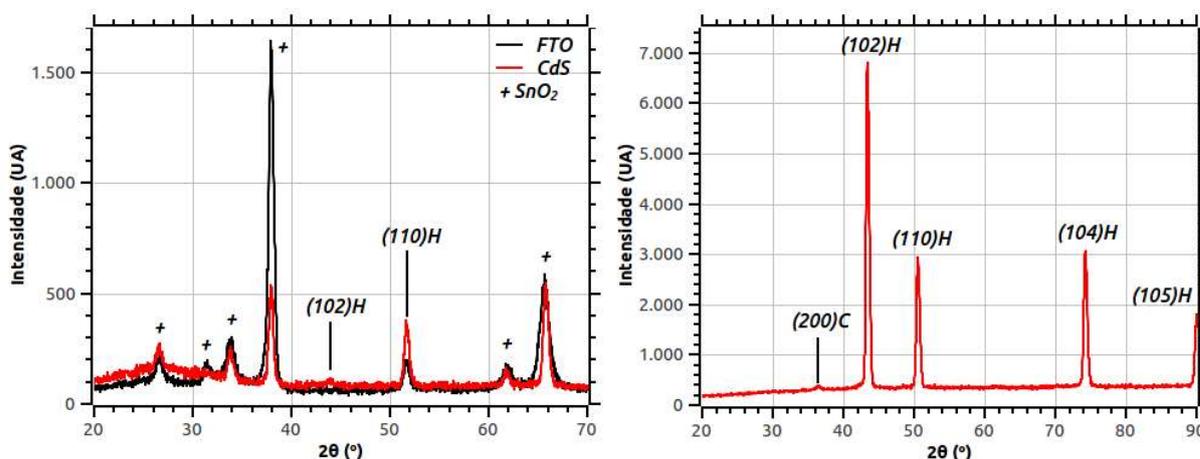


FIGURA 3.31 – DRX de filmes de CdS crescidos sobre FTO (*esquerda*) e sobre Cu (*direita*).

Como já foi discutido, o CdS pode cristalizar em duas fases distintas: hexagonal wurtzita, ou blenda de zinco. Posto isto, há a necessidade da determinação de qual fase cristalina está sendo crescida no laboratório. Para tal, foi utilizada a técnica de DRX, como pode ser visto na figura 3.31, que apresenta difratogramas para o CdS sobre FTO (*esquerda*).

Ao observar esses gráficos, é possível notar que a medida do CdS sofre grande influência do filme de FTO, utilizado como eletrodo. Além disso, ambos, o CdS e SnO₂, apresentam picos de difração localizados em ângulos similares, o que dificulta ainda mais a identificação dos picos de difração e a sua correta correlação aos planos de cada um dos materiais.

Mesmo com essa dificuldade, foi possível inferir, com certeza, a presença dos planos (102) e (110) para a fase hexagonal do CdS.

A fim de realizar uma medida sem a influência dos picos do SnO_2 , o que levaria a uma determinação mais segura dos planos cristalinos para o CdS, decidiu-se por crescer o CdS sobre uma placa de cobre, já que este metal não possui picos de difração que coincidem com aqueles do CdS. O resultado para essa medida encontra-se à direita da figura 3.31, na qual é possível identificar claramente os picos referentes aos planos (102), (104), (105) e (110) da fase hexagonal wurtzita. Isso permite concluir que o filme de CdS, crescido por eletrodeposição, encontra-se na fase hexagonal.

TRATAMENTO TÉRMICO

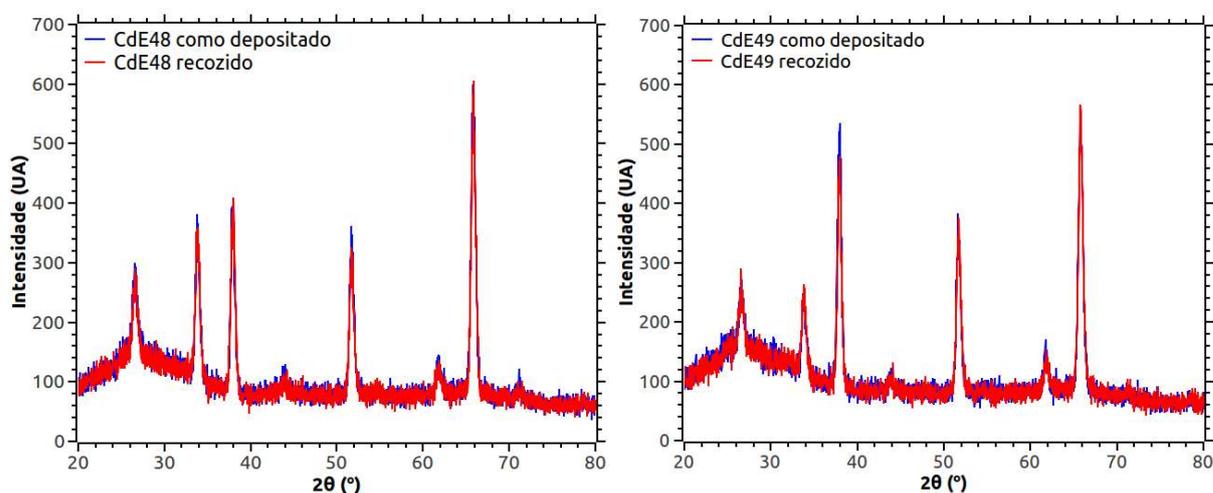


FIGURA 3.32 – Medidas DRX sobre filmes de CdS em função do tratamento térmico.

As medidas de DRX mostram que não há variação nas propriedades estruturais das amostras após o seu tratamento térmico, sequer uma variação no seu grau de cristalinidade, como pode ser acompanhado na figura 3.32. Por outro lado, as medidas de espectroscopia Raman, realizadas sobre essas mesmas amostras, figura 3.33, mostram que, após o recozimento, as amostras apresentam um sinal mais intenso. Essa constatação, a priori, demonstra maior disponibilidade de ligações características do CdS, o que leva ao aumento da intensidade da vibração do modo A_1 .

TABELA 3.16 – Parâmetros de ajuste para o modo Raman A_1 no CdS.

Amostra	Recozimento	ω_0 (cm^{-1})	Γ (cm^{-1})	A
CdE48	não	295,9	16,1	1760,7
	sim	299,4	16,8	5459,1
CdE49	não	295,8	17,1	1585,3
	sim	297,9	15,2	3408,5

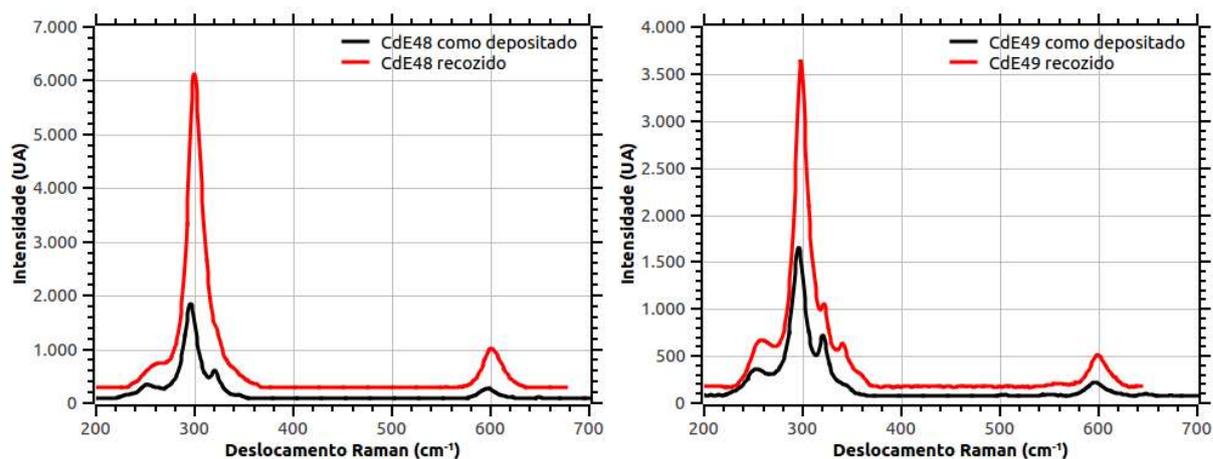
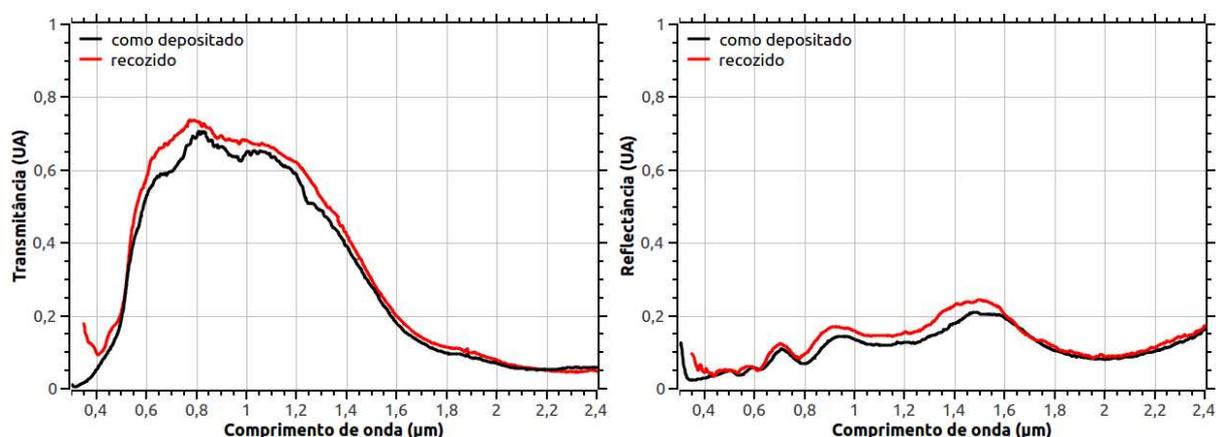


FIGURA 3.33 – Espectros Raman de filmes finos de CdS em função do tratamento térmico.

FIGURA 3.34 – Espectros de transmissão (*esquerda*) e reflexão (*direita*) para o CdS em função do tratamento térmico.

Quando se faz uma análise para a largura a meia altura da função Lorentziana utilizada durante o ajuste dos espectros experimentais, é possível notar, na tabela 3.16, que não há consenso quanto a diminuição de Γ para o fônon característico, o que demonstraria o aumento da característica cristalina da amostra. Enquanto que a amostra CdE48 aumenta ligeiramente o valor para Γ , a amostra CdE49 apresenta uma diminuição considerável para esse parâmetro. De qualquer modo, as amostras aparentam características melhores após o tratamento térmico; afinal, a intensidade dos espectros Raman aumentou significativamente.

Metin (METIN *et al.*, 2010), tendo crescido amostras por banho químico, observou que os filmes depositados apresentavam uma composição das fases hexagonal e cúbica. Com a aplicação do tratamento térmico a 350°, esses filmes passavam a apresentar apenas a fase hexagonal, além de melhorar o seu aspecto cristalino. Além disso, o autor também observou uma variação das propriedades ópticas e elétricas. No caso desse trabalho, não houve preocupação em realizar uma investigação extensiva quanto aos efeitos do tratamento térmico sobre as propriedades das amostras, assim é impossível estabelecer

uma comparação com os resultados de Metin (METIN *et al.*, 2010). Contudo, esse autor encontrou um *gap* de $E_g=2,36$ eV para os filmes tratados a 350° , ao mesmo tempo que, aqui, se encontrou $E_g=2,3$ eV, mostrando certa correlação para essa propriedade.

Ainda tratando das propriedades ópticas, foram observados os efeitos do recozimento das amostras sobre os espectros ópticos de transmissão e reflexão, figura 3.34. Nesses gráficos observa-se que quase não há variação no comportamento óptico após a amostra ser submetida ao tratamento térmico. Assim, se conclui que, para a temperatura utilizada durante o recozimento, as amostras não passam por nenhuma alteração significativa que possa aumentar sensivelmente a sua cristalinidade, ou suas propriedades ópticas.

MODELAGEM DAS MEDIDAS ÓPTICAS

TABELA 3.17 – Dados utilizados na modelagem do filme de CdS, amostra CdE48.

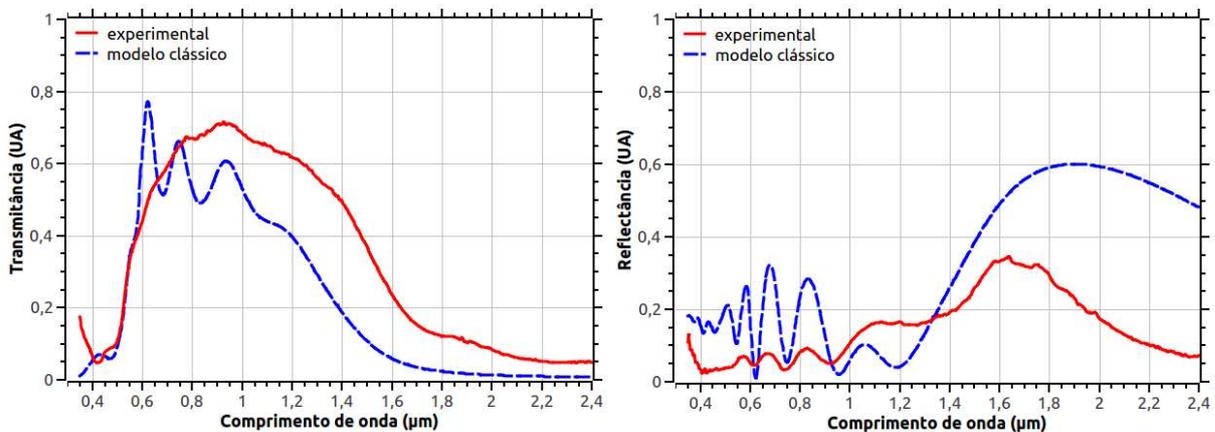
VIDRO			
Modo	E_j (eV)	A_j	γ_j (eV)
1	0,0039	0,899	-
2	0,013	0,201	-
3	67,352	0,874	-
espessura:	1 mm		
FTO			
Modo	E_{0j} (eV)	A_j	γ_j (eV)
1	10	310	0,6
2	-	2,45	0,2
espessura:	0,51 μm		
CdS			
Modo	E_{0j} (eV)	A_j	γ_j (eV)
1	2,55	3,0	0,5
2	4,35	28,4	2,0
3	5,2	29,0	0,8
4	6,2	32,0	1,5
5	7,6	40,0	1,0
espessura:	0,27 μm		
gap de energia:	2,1 eV		

As medidas de espectroscopia por transmissão e reflexão óptica foram modeladas a partir do procedimento apresentado na seção 3.4.1. A fim de determinar as constantes a serem utilizadas nesse processo (tabela 3.17), partiu-se do trabalho de Khalilova (KHALILOVA *et al.*, 2015), que realizou medidas de elipsometria sobre filmes finos de CdS e CdS:O. Desse modo, foi utilizado um oscilador referente à transição fundamental, $E_0=2,55$ eV, um oscilador referente ao modo E_{1A} , a 4,83 eV, outro referente ao modo E_{1B} , a 5,2 eV, e um último E'_0 , localizado numa região fora das medidas experimentais, a 6,2 eV.

A figura 3.35 apresenta o resultado do ajuste das curvas de transmissão e reflexão a partir da modelagem clássica. O ajuste da transmitância está mais baixa que o resultado experimental, mas esse efeito é devido aos problemas de ajuste do FTO, cujas curvas de transmissão sempre ficam abaixo das experimentais. Não foi possível um ajuste fino do espectro de transmissão na região entre 0,35 e 0,41 μm por conta dos limites das medidas experimentais – o ajuste dessa região do espectro influencia diretamente sobre a determinação do *gap*; aqui foi utilizado $E_g=2,1$ eV, valor um pouco abaixo dos resultados experimentais apresentados pela literatura (entre 2,32 e 2,55 eV), enquanto que a nossa determinação experimental para esta mesma amostra foi de 2,3 eV. Quanto à modelagem da reflectância, os padrões de interferência estão bem mais pronunciados que a medida experimental, refletindo a limitação do modelo em descrever superfícies que não são perfeitamente paralelas. O comportamento geral da reflectância é descrito com sucesso, mas apenas qualitativamente, uma vez que há muita incompatibilidade nas intensidades do ajuste frente ao espectro medido – o espectro de reflexão também apresenta o mesmo problema de detecção para a região de mais altas energias.

TABELA 3.18 – Dados de E_g e $\varepsilon(0)$ para o o CdS vurtzita.

Literatura		
Ref.	E_g (eV)	$\varepsilon(0)$
(XU; CHING, 1993)	2,02	5,071
(ZAKHAROV <i>et al.</i> , 1994)	2,58	5,3
(NINOMIYA; ADACHI, 1995)	2,48	5,27
(AGRAWAL <i>et al.</i> , 2013)	2,32	-
Nossos Resultados		
Ref.	E_g (eV)	$\varepsilon(0)$
Modelagem	2,1	3,94
Método da tangente	2,3	-

FIGURA 3.35 – Modelagem dos espectros de transmissão (*esquerda*) e reflexão (*direita*) para um filme fino de CdS (recozido).

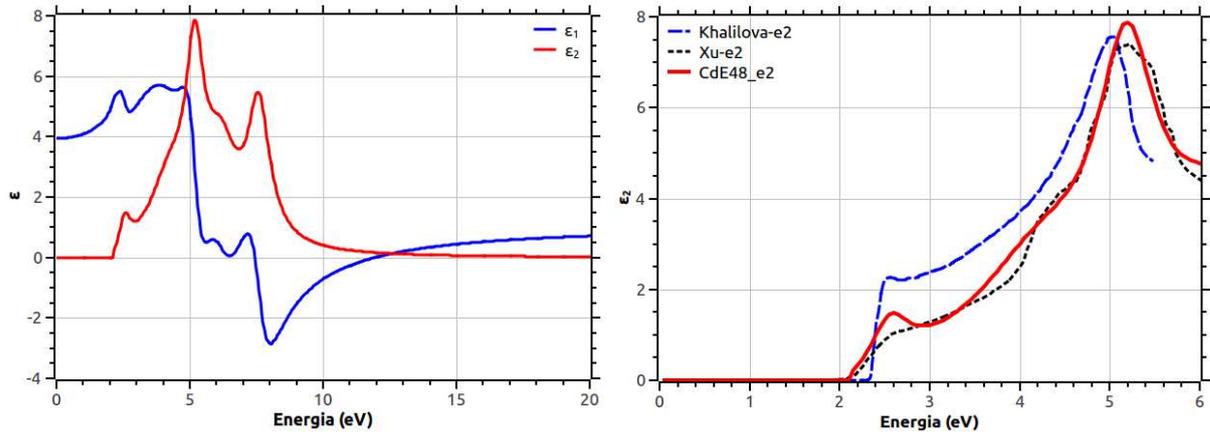


FIGURA 3.36 – Função dielétrica para o CdS (*esquerda*); Comparação da parte imaginária da função dielétrica com a literatura (*direita*) [(KHALILOVA *et al.*, 2015) (XU; CHING, 1993)].

O gráfico da esquerda na figura 3.36 apresenta as partes real e imaginária para a função dielétrica utilizada no ajuste dos espectros de transmissão e reflexão – o valor da constante dielétrica $\varepsilon(0)=3,94$ ficou bem abaixo dos valores apresentados pela literatura (tabela 3.18). Ao se observar o gráfico da direita dessa mesma figura, é possível notar uma comparação entre ε_2 determinado pela modelagem (na região das medidas experimentais) e resultados da literatura. O espectro de referência para ε_2 apresentado por Xu (XU; CHING, 1993) foi obtido por meio de cálculos teóricos a partir do método OLCAO; o espectro experimental apresentado por Khalilova (KHALILOVA *et al.*, 2015) foi obtido por elipsometria, medindo amostras cristalinas; o resultado apresentado por Agrawal (AGRAWAL *et al.*, 2013) foi encontrado a partir do método da tangente em curvas experimentais para filmes finos. Como o processo de modelagem partiu de valores experimentais para as constantes de ajuste, é possível notar similaridades entre ε_2 e as referências; o valor encontrado para $\varepsilon(0)$ é influenciado pelo início da curva ε_2 , portanto, um melhor ajuste dessa região, como também a consideração das transições a partir dos estados de caroço levaria a uma melhor determinação para essa constante.

ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é um técnica muito utilizada para fazer a identificação de materiais e, fortuitamente, de suas possíveis fases cristalinas. Contudo, no caso do CdS, que possui duas fases (hexagonal e cúbica), a identificação fica comprometida pelo fato dessas estruturas cristalinas serem muito próximas. Isso gera modos de vibração com valores de auto-frequências próximos, uma vez que a simetria de oscilação longitudinal ânion-cátion é similar para ambas as fases.

Assumindo a fase hexagonal wurtzita para o CdS, é possível construir a representação irreduzível para os modos vibracionais de sua estrutura cristalina através do Método da

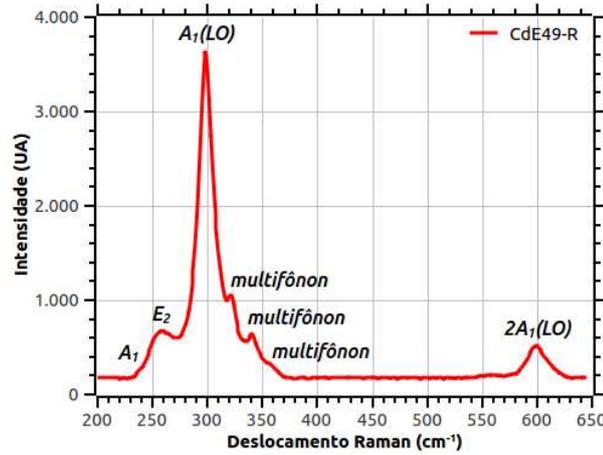


FIGURA 3.37 – Espectro Raman para um filme fino de CdS (amostra CdE49 recozida) crescido sobre FTO.

Correlação. Essa estrutura possui simetria espacial $P6_3mc$, nº 186 (C_{6v}), e ambas as célula unitária cristalográfica e célula espacial de Bravais contêm duas fórmulas unitárias. Tanto os átomos de cádmio quanto os de enxofre estão localizados em sítios de simetria C_{3v} , e a estrutura apresenta doze graus de liberdade vibracionais. Sabendo que os modos acústicos são representados pelos modos $A_1 + E_1$, a representação irreduzível para os modos vibracionais (ópticos) da rede é escrita como:

$$\Gamma_{vib}^H = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2 \quad (3.37)$$

Dentre esses, sete possuem atividade Raman ($A_1 + E_1 + 2E_2$), três são ativos no infravermelho ($A_1 + E_1$) e o modo B_1 é silencioso – o índice H refere-se à fase hexagonal.

Com relação à blenda de zinco, a estrutura possui simetria espacial $F\bar{4}3m$, nº 216, $T_d^2(-43m)$. A célula unitária cristalográfica contém quatro fórmulas unitárias e a célula espacial de Bravais contém uma fórmula unitária, com o íon Cd ocupando a posição (0;0;0) e o íon S ocupando a posição (0,25;0,25;0,25). Ambos os átomos estão localizados em sítios de simetria T_d , e a estrutura apresenta seis graus de liberdade vibracionais. Sabe-se que os modos acústicos são dados pelo modos T_2 , assim, a representação irreduzível para os modos vibracionais ópticos é escrita como:

$$\Gamma_{vib}^{ZB} = T_2 \quad (3.38)$$

Todos esses três modos (dois transversais e um longitudinal) possuem atividade Raman e IR – o índice ZB refere-se à fase blenda de zinco.

A figura 3.37 apresenta o espectro Raman para um dos filmes finos de CdS. A determinação dos modos de vibração encontram-se na tabela 3.19, em comparação com outros

TABELA 3.19 – Dados para os fônons no CdS, estrutura vurtzita. Todas as energias são apresentadas em cm^{-1} . (*Resultados experimentais)

Referência	$A_1(LO)$	$A_1(TO)$	$E_1(LO)$	$E_1(TO)$	E_2	B_2
⁵	298	228	308	240	257/45	211/171
6*	305	228	-	-	-	-
7*	305	234	-	245	252	212
Este trabalho*	298	237	307	-	257	-

resultados da literatura. No gráfico é possível observar a estrutura característica do espectro, presente a 298 cm^{-1} , e o seu primeiro overtone, a 599 cm^{-1} . O pico principal mostra uma assimetria com maior alargamento à direita, indicando a presença de um outro fônons referente ao modo $E_1(LO)$, que foi determinado a partir do ajuste da curva experimental, a 307 cm^{-1} . Além desses, é possível observar um pico muito fraco a 237 cm^{-1} , modo $A_1(LO)$, seguido de um fônons um pouco mais intenso a 257 cm^{-1} , referente ao modo E_2 . Os demais picos presentes a 321 , 340 e 358 cm^{-1} são estruturas relacionadas a um processo de múltiplos fônons. Alguns overtones dessas vibrações foram observadas nas amostras, antes que essas fossem submetidas ao tratamento térmico, como pode ser observado, não tão claramente, na figura 3.33.

Nusimovici (NUSIMOVICI; BIRMAN, 1967) realizou cálculos teóricos sobre ambas as fases do CdS e determinou os fônons no ponto Γ , presentes na tabela 3.19 para a fase vurtzita. Para a fase blenda de zinco, o autor calculou dois fônons transversais ópticos, a 240 e 308 cm^{-1} . A partir desses resultados fica clara a dificuldade em determinar a fase do filme a partir das medidas Raman. Por outro lado, nossos resultados detectaram a presença de outros dois fônons, o que é uma característica da fase vurtzita. Assim sendo, é possível inferir que o filme fino que está sendo crescido no laboratório possui simetria hexagonal vurtzita, corroborando as conclusões de resultados utilizando outras técnicas experimentais, como o DRX.

MEDIDAS ELÉTRICAS

A realização de medidas de ponta quente sobre os filmes de CdS, tabela 3.20, mostra que esses possuem portadores de carga com natureza tipo n . As medidas de resistência em função da iluminação revelaram que, como no caso do IS, não há evidência de efeito fotocondutivo nessas amostras.

⁵(NUSIMOVICI; BIRMAN, 1967)

⁶(ZELAYA-ANGEL *et al.*, 1997)

⁷(TRAJIC *et al.*, 2015)

TABELA 3.20 – Medidas elétricas sobre o CdS/FTO, em função da iluminação.

Amostra	Espessura CdS	Natureza	Iluminação	R(Ω)
CC-06	116 nm	tipo n	sem	18
			com	20
CC-07	193 nm	tipo n	sem	28
			com	29
CC-08	155 nm	tipo n	sem	21
			com	22

3.4.4 Mo

TABELA 3.21 – Composição dos filmes de Mo, medidas de EDS.

Elemento	Percentual atômico (At%)
Si	35,8
Mo	27,8
O	20,6

Um dos filmes de Mo foi submetido a uma medida de EDS, retornando apenas um percentual atômico de 27,8% para o molibdênio – tabela 3.21. Esse percentual baixo é explicado pelo fato de o filme possuir uma camada bem fina (≈ 100 nm), depositada sobre uma lâmina de vidro. Com isso, a medida também detectou a presença de Si e O em maior proporção, por causa do SiO₂, como também Na, Mg, Al, etc. Todos esses materiais fazem parte da composição do substrato de vidro; entretanto, como o percentual de alguns desses íons foi muito baixa, essas informações foram omitidas na tabela 3.21. Ainda, ao analisar as proporcionalidade entre as quantidades de silício e oxigênio, estranha-se observar um percentual maior de Si que de O, uma vez que era esperada uma relação 2:1 entre o oxigênio e silício. Outros resultados de medidas de EDS sobre filmes de SnO₂ e SnO₂:X (X=F,Ni,Fe,Co) [(SANTOS, 2015); (SAMPAIO, 2017)], também mostraram um déficit de oxigênio em relação ao esperado para a composição do dióxido de silício e estanho. O que se observa é que a técnica de EDS não é muito precisa na quantificação do oxigênio.

A refletividade do molibdênio foi estudada para duas amostras distintas, por meio da espectroscopia óptica de reflexão, cujos resultados estão apresentados na figura 3.38. A reflexão do Mo está em torno de 45% para a região do espectro visível, mas cresce gradativamente até 83% a 2200 nm. Esse comportamento é esperado, uma vez que o comprimento de onda de plasma para os metais ($N_D \sim 10^{22}$ cm⁻³) está na região do espectro ultravioleta próximo ~ 200 nm. Esses resultados foram comparados com os de Jubault (JUBAULT *et al.*, 2011), gráfico à esquerda da figura 3.38. Esse autor também utilizou DC Magnetron Sputtering para crescer o Mo sobre vidro, só que um de seus

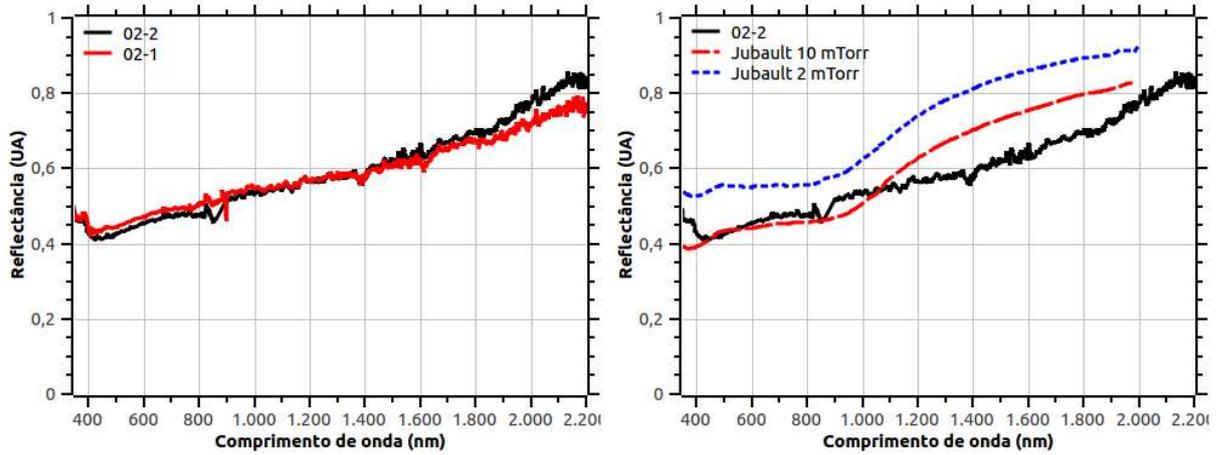


FIGURA 3.38 – Espectro de reflexão para o filme de Mo (*esquerda*); Comparação com espectros de reflexão de Jubault (*direita*) (JUBAULT *et al.*, 2011).

parâmetros de controle foi a pressão de Ar, que foi variada entre 2 e 20 mTorr. O resultado para a pressão de 10 mTorr está condizente com a nossa amostra, entretanto o autor consegue melhorar essa refletividade ao diminuir a pressão de argônio.

A resistividade dos filmes foi medida a partir do método de quatro pontas, que é rápido e prático, mas requisita o conhecimento da espessura dos filmes (w). Nesse trabalho, a determinação de w é um problema, pois não se observou padrões de interferência nas medidas de refletividade, o que indica uma espessura menor que 150 nm. Por fim, se decidiu utilizar uma estimativa para a espessura baseada no tempo de depósito. Conhecendo as dimensões das amostras e observando que a montagem experimental utiliza quatro pontas dispostas em linha, com igual espaçamento entre elas, é possível determinar a resistividade a partir da seguinte equação (GIROTTO; SANTOS, 2013):

$$\rho = \frac{V}{I} w F_3. \quad (3.39)$$

Nessa, a constante F_3 é um fator de correção geométrico:

$$F_3 = \pi \left[\left(\pi \frac{s}{d} \right) + \ln(1 - Ae^2) - \ln(1 - A) + Ae^{(a-2s/s)} (1 - e^3 A)(1 - A)(1 + B)^{-1} \right]^{-1} \quad (3.40)$$

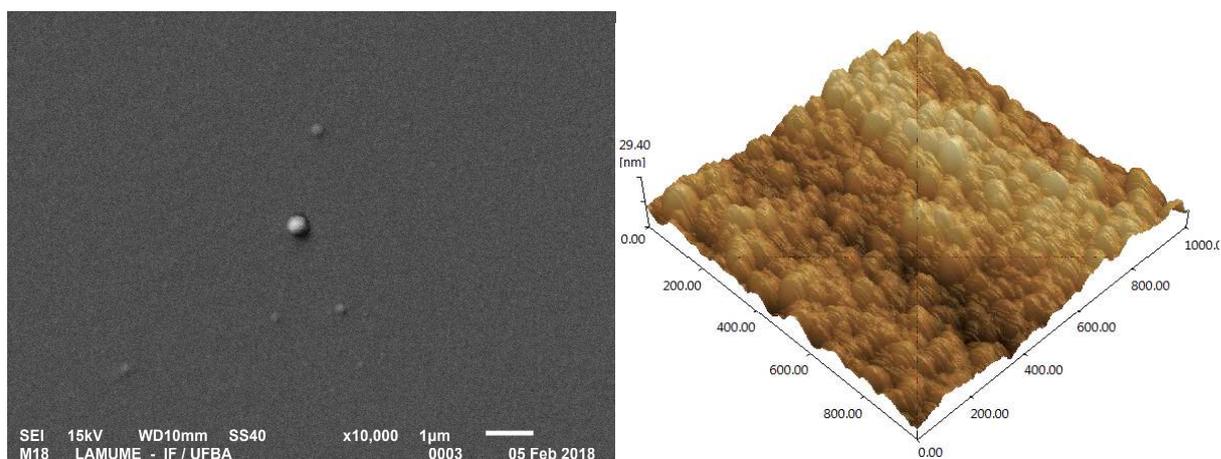
Sejam s o espaçamento entre as pontas de prova, a o comprimento da amostra e d a sua largura; $A = e^{-2\pi s/d}$; $B = e^{-2\pi a/d}$.

Os resultados apresentados na tabela 3.22 comparam medidas realizadas nos filmes O2-2 (mais antigo, com espessura estimada a 120 nm) e na amostra 18-Mo (mais recente, com espessura estimada a 90 nm) com dados da literatura. Como já foi mencionado, os autores citados controlam de maneira mais precisa a pressão de trabalho para o argônio

TABELA 3.22 – Resistividade para os filmes de Mo, método de quatro pontas.

Referência	Pressão (mTorr)	ρ (Ωcm)
(JUBAULT <i>et al.</i> , 2011)	20	4×10^{-5}
(HUANG <i>et al.</i> , 2012)	10	6×10^{-5}
Este trabalho		
Amostra	Pressão (mTorr)	ρ (Ωcm)
18-Mo	38	$(1,33 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
02-2	38	$(2,1 \pm 0,9) \times 10^{-3}$

e, com isso, conseguem valores de resistividade bem menores que aqueles determinados neste trabalho. Jubault (JUBAULT *et al.*, 2011), Huang (HUANG *et al.*, 2012) e Wang (WANG *et al.*, 2013) mostraram que a pressão de argônio na câmara de trabalho influencia não apenas sobre a resistividade do molibdênio, mas também sobre o tamanho dos grãos, levando a uma relação entre essas características. Portanto, grãos maiores podem reduzir o espalhamento dos portadores de carga em suas bordas, o que aumenta a seu tempo de vida; o resultado disso é o aumento da mobilidade dos portadores e uma consequente diminuição na resistividade.

FIGURA 3.39 – Imagens de MEV (*esquerda*) e AFM (*direita*) para uma amostra de Mo.

Aqui, se tentou observar as dimensões dos grãos qualitativamente a partir de imagens de MEV, figura 3.39, mas não se obteve sucesso. Outra técnica utilizada nesse intuito foi a AFM, gerando a imagem à direita da figura 3.39; nessa, que possui dimensões de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, é possível notar a regularidade dos grãos. Para quantificar o tamanho dos grãos, se utilizou a equação de Scherrer aplicada ao pico mais intenso da medida de DRX, presente à figura 3.40, obtendo um tamanho médio para os grãos de 21,9 nm. Wang (WANG *et al.*, 2013) observa, também a partir da equação de Scherrer, que os grãos de suas amostras variam de 17,8 nm, a uma pressão de 4 mTorr, até 22,7 nm para a pressão de 1 mTorr. A dimensão média para os grãos de nossa amostra é similar àquela encontrada por Wang (WANG *et al.*, 2013) a um pressão de 1 mTorr, o que soa um tanto quanto

contraditório. Contudo, como aqui se está fazendo a comparação de uma única medida, ficará como perspectiva um estudo sistemático do crescimento do molibdênio em função da pressão de argônio, a fim de observar as relações entre as dimensões dos grãos e a resistividade das amostras.

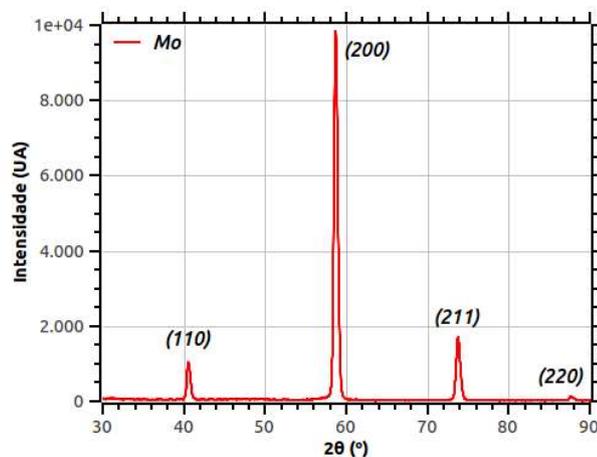


FIGURA 3.40 – Difratograma de raios-X para uma amostra de Mo.

3.4.5 FTO

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

A figura 3.41 apresenta um difratograma para um dos filmes de FTO que são utilizados como eletrodo neste trabalho. Para realizar a identificação dos picos de difração, foram utilizados os dados de Hanawalt (HANAWALT *et al.*, 1938) para o SnO_2 cristalino. A referência indica que o pico mais intenso é referente ao plano (110), com intensidade de 100%, seguido dos planos (101) e (211), ambos com intensidade de 63%, enquanto que os filmes finos de FTO medidos aqui apresentam o pico referente ao plano (200) como mais intenso. Isso mostra que esses filmes apresentam uma textura com crescimento preferencial na direção (200). Ao comparar este resultado com o apresentado por Silva (SILVA, 2010), que também utilizou filmes de FTO crescidos por pirólise de spray como eletrodo (desenvolvidos pela Flexitec), é possível notar que esses apresentam outra textura, possuindo como pico principal o (110), seguido dos picos (200) e (211).

Para explicar esse fenômeno de diferentes texturas para o FTO, recorre-se ao trabalho de Canestraro (CANESTRARO *et al.*, 2008), que faz o estudo em dióxido de estanho altamente dopado por flúor. Nesse trabalho a autora comenta que o fenômeno em que os picos dos planos (200) e (101) aumentam sua intensidade, com diminuição da intensidade do pico (110), é causado pela presença de flúor intersticial nas posições $(1/2,0,1/2)$ e $(0,1/2,1/2)$. Essa autora observa que esse fenômeno aumenta em proporção a dopagem

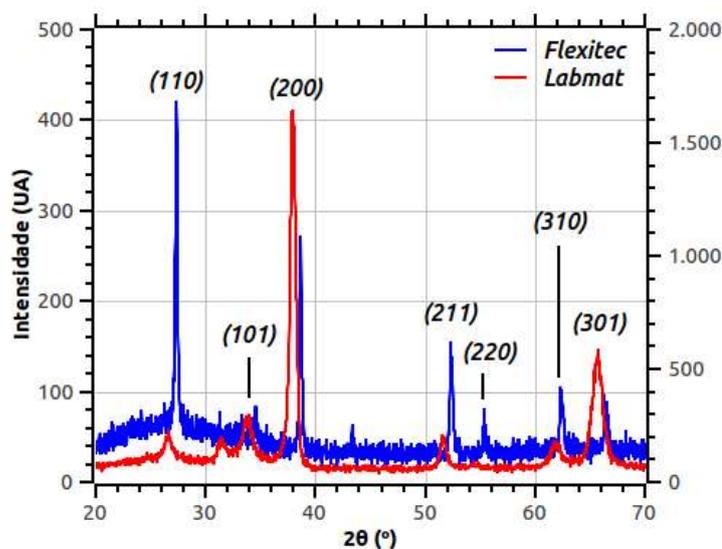


FIGURA 3.41 – Medida de DRX para filmes finos de FTO: amostra desenvolvida no Labmat (*vermelho*); comparação com amostra desenvolvida pela Flexitec (*azul*).

por flúor – sua amostra com maior conteúdo de flúor apresenta um percentual de 1,3% de F relativo ao SnO_2 . Mesmo essa amostra a 1,3% de F ainda apresenta o plano (110) com intensidade pouco maior que a metade do plano (200), o que não foi observado neste trabalho, cujo FTO apresenta o pico referente ao plano (110) sete vezes menor que o plano (200).

Embora não tenhamos medidas que revelem a composição química do FTO em uso, resultados de XPS em filmes de FTO desenvolvidos por Lima (LIMA, 2010) apresentam um percentual atômico de 2,32% de flúor (DAVID *et al.*, 2014); essas amostras foram depositadas a partir de uma solução contendo um percentual de dopagem de 30% de flúor. A concentração de flúor encontrada na amostra de Lima (LIMA, 2010) justifica a relação entre os picos de difração observada na figura 3.41. Além do flúor, suas amostras também acusam a presença de cloro como dopante, o que é confirmado por Santos (SANTOS, 2015).

No gráfico da figura 3.41, nota-se que o plano (200) está localizado a $37,9^\circ$, enquanto que Hanawalt (HANAWALT *et al.*, 1938) o reporta a $38,1^\circ$ e Silva (SILVA, 2010), a $38,6^\circ$. Ao observar que a incorporação do flúor e cloro gera defeitos na rede do SnO_2 , entende-se que essa é a causa do deslocamento do pico referente ao plano (200), em relação à medida no SnO_2 cristalino. A partir desse, determinou-se o tamanho médio dos grãos como 17,28 nm e uma tensão na rede de $6,4 \times 10^{-3}$.

MODELAGEM DAS MEDIDAS ÓPTICAS

As medidas de espectroscopia óptica de transmissão e reflexão estão apresentadas nos gráficos da figura 3.42. Aí também estão presentes os ajustes para as medidas experimentais, construídos a partir dos modelos clássicos já discutidos na seção 3.4.1 – os parâmetros

TABELA 3.23 – Dados utilizados na modelagem de um filme de FTO (amostra 26-8-A)

VIDRO			
Modo	E_j (eV)	A_j	γ_j (eV)
1	0,0039	0,899	-
2	0,013	0,201	-
3	67,352	0,874	-
espessura: 1 mm			
FTO			
Modo	E_{0j} (eV)	A_j	γ_j (eV)
1	10	310	0,6
2	-	2,2	0,1
espessura: 0,99 μm			

de ajuste estão apresentados na tabela 3.23.

A principal característica desses filmes de FTO é a transmitância relativamente alta (variando de 40 a 65%) na região do espectro visível. Por conta de sua dopagem com o flúor e o cloro, gerando um material com comportamento quase metálico, a transmitância decresce na região do espectro infra-vermelho, até atingir o nível de 5% a 2,4 μm . Esse comportamento, coordenado com o aumento da reflectância a partir de 1,6 μm , é explicado pelo fato de se atingir, a partir deste comprimento de onda, a frequência de oscilação de plasma (ou, mais adequadamente, o comprimento de onda de oscilação de plasma), com a qual passa a haver a oscilação coletiva dos portadores de carga livres (nesse caso particular, os elétrons).

O trabalho de Canestraro (CANESTRARO *et al.*, 2008) mostra que a transmitância para a amostra apresentando 1,3% de F (500 nm de espessura) atinge 85% a 0,7 μm , enquanto que a amostra analisada aqui (990 nm de espessura) apresenta 66% de transmissão. A principal diferença quanto à transmitância dessas amostras é causada pela variação em

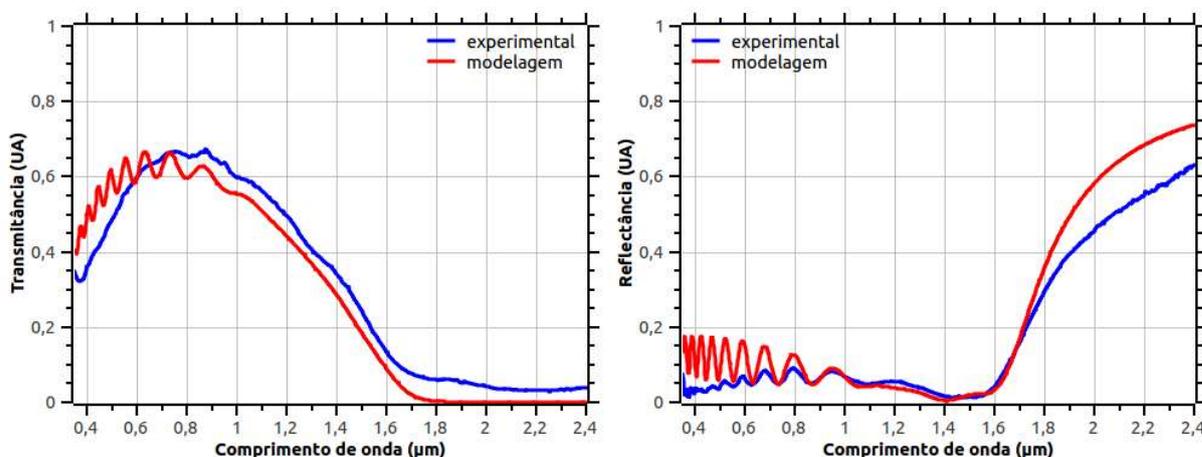


FIGURA 3.42 – Espectro óptico e modelagem para um filme fino de FTO, amostra 26-8-A.

TABELA 3.24 – Valores para a concentração de portadores livres e resistividade no FTO.

Amostra	Espessura (nm)	N_D ($\times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)	ρ ($\times 10^{-4} \Omega \text{cm}$)	Referência
26-8-A	990	1,2	4	este trabalho
F/Sn 53,7%	280	3,2	25,2	8
2	410	8,8	3,7	9
F 1,3%	500	6,2	25	10

sua espessura – nossa amostra, com o dobro de espessura, transmite 22% a menos. Isso mostra a importância de se ter filmes de FTO com espessura de até 500 nm, a fim de diminuir o efeito de atenuação da radiação incidente sobre o dispositivo fotovoltaico.

É possível estimar a densidade de portadores da carga livres (N_D) a partir do gráfico para a reflexão, basta nela determinar o comprimento de onda de oscilação de plasma (λ_p) e utilizar a seguinte relação, deduzida a partir da definição da frequência de plasma:

$$N_D = \left(\frac{2\pi c}{\lambda_p e} \right)^2 m^* \epsilon_0 \quad (3.41)$$

Aqui, m^* representa a massa efetiva dos portadores, neste caso igual a $m^*=0,26m_0$ ¹¹ (RAKSHANI *et al.*, 1998); ϵ_0 representa a permissividade elétrica do vácuo. Os resultados para a determinação de n_e estão presentes na tabela 3.24 e mostram que, apesar de utilizar um método da tangente para a determinação de λ_p , os resultados estão coerentes com aqueles apresentados por Santos (SANTOS, 2015), medidos pelo método de Van der Pauw, para filmes com o mesmo nível de dopagem por flúor. Resultados de outros autores também são apresentados, mostrando filmes com valores comparáveis para a concentração de portadores livres.

Na tabela 3.24 também está apresentada a medida para a resistividade da amostra 26-8-A, determinada através do método de quatro pontas. A resistividade medida para essa amostra é comparável com o resultado de Rakhshani (RAKSHANI *et al.*, 1998), e menor que aqueles apresentados por Canestraro (CANESTRARO *et al.*, 2008) e Santos (SANTOS, 2015); esses resultados mostram a qualidade dos filmes de FTO crescidos no laboratório. A primeira coluna da tabela 3.24 identifica as amostras apresentadas; nela está a amostra F/Sn 53,7%, cuja razão entre as massas de flúor estanho é de 53,7%; a amostra F 1,3% indica que o percentual atômico de flúor é de 1,3%; a única informação sobre a amostra 2 é que sua concentração de portadores é de $8,8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$.

⁸(SANTOS, 2015)

⁹(RAKSHANI *et al.*, 1998)

¹⁰(CANESTRARO *et al.*, 2008)

¹¹ m_0 é a massa de repouso eletrônica; $m_0=9,10938356(11) \times 10^{-31} \text{kg}$

ESPECTROSCOPIA RAMAN

A cassiterita possui a forma do rutilo e se apresenta numa rede de Bravais tetragonal primitiva – seu grupo de simetria espacial é o $P_{42/mnm}$, n° 136 (D_{4h}^{14}). Tanto a célula unitária cristalográfica, quanto a célula espacial de Bravais, possuem duas fórmulas unitárias. Os dois átomos de estanho estão localizados em sítios de simetria D_{2h} , e os quatro átomos de oxigênio, localizados em sítios C_{2v} . A representação irreduzível para as vibrações cristalinas estão expostas abaixo, com dezoito graus de liberdade:

$$\Gamma_{\text{cristal}} = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + 2B_{1u} + 4E_u \quad (3.42)$$

Dentre esses, os modos ($A_{2u} + E_u$) são identificados como acústicos. Portanto, a cassiterita tem a seguinte representação irreduzível para os modos ópticos:

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + A_{2u} + 2B_{1u} + 3E_u \quad (3.43)$$

Ao identificar a detecção desses modos, cinco são ativos em Raman ($A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$) e sete são ativos no infravermelho ($A_{2u} + 3E_u$). Ainda, três modos são silenciosos (A_{2g}, B_{1u}).

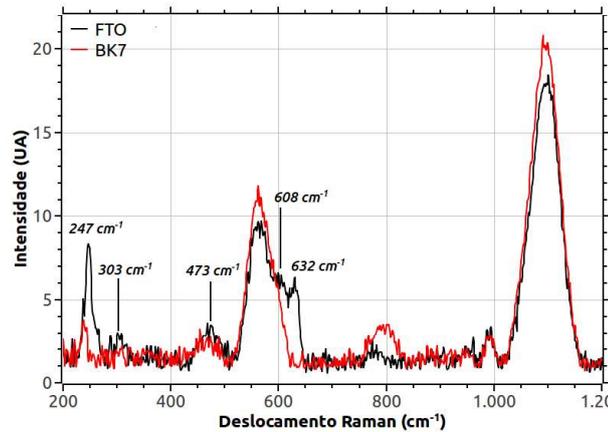


FIGURA 3.43 – Resultado de espectroscopia Raman para um filme fino de FTO (amostra 3-4-B) – comparação com o substrato de vidro.

A figura 3.43 traz o espectro Raman para a amostra 3-4-B. Esse filme fino possui espessura em torno de 600 nm e depositada sobre um lâmina de microscópio. Como o FTO é pouco absorvedor no comprimento de onda do laser (532 nm), as medidas acabam retornando resultados de fônons no FTO e também no vidro (ligações O-Si). Assim, o gráfico apresenta uma comparação entre os espectros das medidas sobre o substrato e vidro e sobre o conjunto FTO+vidro.

Apesar da medida ruidosa, a metodologia adotada acima permitiu decidir quais são os modos de vibração exclusivos do FTO: 247 cm^{-1} , modo E_u (TO); 303 cm^{-1} , modo E_u (TO); 473 cm^{-1} , modo E_g ; 632 cm^{-1} , modo A_{1g} . Os modos observados a 470 e 632

cm^{-1} possuem atividade típica na espectroscopia Raman; entretanto, os modos a 247 e 303 cm^{-1} deveriam ser ativos estritamente por espectroscopia infravermelha.

Para explicar esse fenômeno, é necessário lembrar que a amostra medida está na forma de um filme fino policristalino e, além disso, dopado por átomos de flúor e cloro, como foi constatado e discutido para as suas propriedades estruturais – a dopagem leva os íons de flúor a ocuparem posições intersticiais. Novamente, a presença do flúor modifica a relação de forças entre os diversos íons da rede, como também as suas posições de equilíbrio. Em consequência disto, a célula unitária tem a sua forma ligeiramente alterada em relação ao cristal ideal do SnO_2 , o que leva à quebra de simetria e, logo, uma quebra nas regras de seleção para as vibrações da rede cristalina. Isso conduz a possibilidade de detecção de modos que, inicialmente, seriam detectados apenas por espectroscopia no infravermelho.

No ajuste do espectro experimental, foi utilizado um pico a 608 cm^{-1} . Entretanto, este não é um modo típico do SnO_2 – sua identificação não foi feita neste trabalho.

3.5 Resultados Teóricos para o CuInSe_2

3.5.1 Propriedades Estruturais

TABELA 3.25 – Parâmetros de rede e módulo de compressibilidade volumétrica calculados a partir da otimização da estrutura cristalina. (*Resultados experimentais)

Referência	a (Å)	c (Å)	n	u	B_0 (GPa)	B'_0
(MADELUNG, 2004)*	5,781	11,552	0,999	0,2504	-	-
(BELHADJ <i>et al.</i> , 2004)	5,733	11,39	0,994	0,2533	53,22	-
(GHOSH <i>et al.</i> , 2015)	5,807	11,62	1,001	0,2395	56,62	-
(BELHADJ <i>et al.</i> , 2004)*	-	-	-	-	53,6	-
Este trabalho	5,896	11,78	0,999	0,2505	52,71	5,0
Desvio $\Delta\%$	2,0%	2,0%	0,1%	0,2%	1,7%	-

A determinação dos parâmetros de rede a e c foi feita através do procedimento de minimização da energia total do sistema (por causa de detalhes computacionais, a otimização foi realizada sobre a e a razão c/a). Os dados gerados ao longo deste procedimento foram ajustados fazendo uso da equação de estado de Birch-Murnaghan (BIRCH, 1947), equação (3.44), que permite a determinação de alguns parâmetros em função do volume da célula unitária: coeficiente de compressibilidade volumétrica (B_0) e sua primeira derivada (B'_0), parâmetro de rede (relacionado com o volume da célula unitária V_0) e energia total mínima (E_0). A equação de estado está escrita logo abaixo, enquanto que os dados

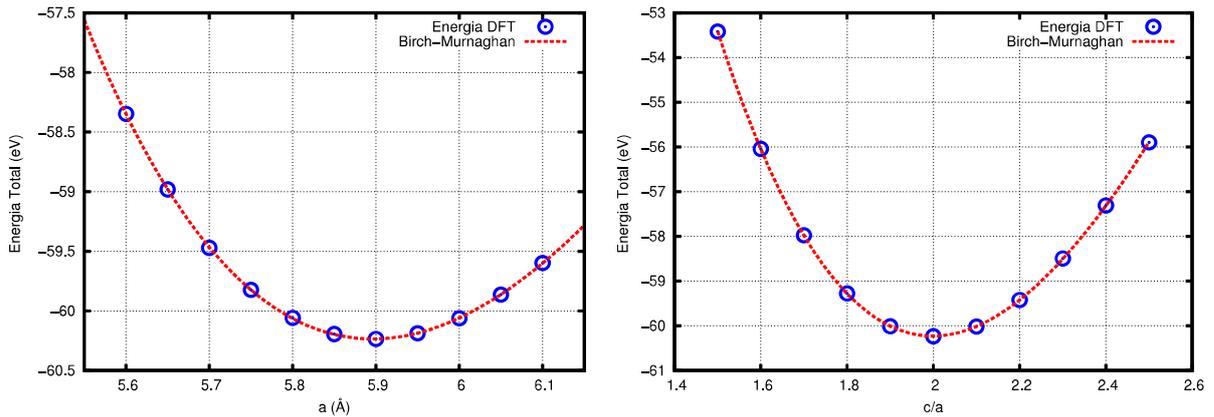


FIGURA 3.44 – Variação da energia total em função do parâmetro de rede a (*esquerda*) e em função da razão c/a (*direita*).

obtidos a partir do ajuste das energias calculadas, concentrados na tabela 3.25.

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\}. \quad (3.44)$$

Os gráficos na figura 3.44 evidenciam o resultado do ajuste dos dados de variação da energia total em função do parâmetro de rede, a partir da equação (3.44).

Como pode ser observado na tabela 3.25, os valores encontrados para os parâmetros de rede apresentaram desvio relativo menor que 2%, em relação aos valores experimentais apresentados por Madelung (MADELUNG, 2004). O mesmo acontece com o módulo de compressibilidade volumétrica, em relação ao valor experimental apresentado por Neuman apud Belhadj (BELHADJ *et al.*, 2004) – não foi encontrado nenhum valor de comparação para a primeira derivada do módulo de compressibilidade. Ainda, sobre os parâmetros de rede, tanto o parâmetro n , quanto a constante do deslocamento do ânion (u) apresentaram valor similar ao das outras referências, com desvio percentual baixo em relação aos valores esperados para a estrutura tetragonal não distorcida: $n = 1$ e $u = 1/4$.

3.5.2 Propriedades Eletrônicas

CÁLCULOS PBE

Os resultados dos cálculos para a DOS do CIS estão apresentados na figura 3.45. Esses gráficos trazem a informação da DOS parcial, que permite observar a contribuição de cada um dos orbitais específicos de cada átomo para a construção da DOS total. Assim, é possível observar que os estados de valência profundos, presentes em torno de -15 eV,

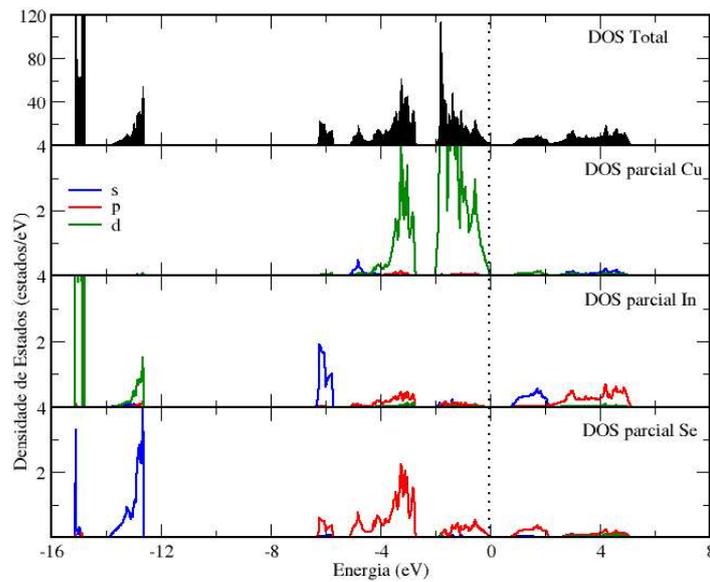


FIGURA 3.45 – Densidade de Estados total para o CIS e parciais para o Cu, In e Se, uso da parametrização PBE.

são gerados pelos orbitais $4d$ do In. Há, também, uma quantidade menor de estados localizados próximos a -13 eV, gerados pelos orbitais $4d$ do In e $5s$ do Se. Quanto aos estados de valência mais próximos da energia de Fermi (topo da banda de valência), estes são dominados por orbitais do Cu- $3d$, com uma leve participação de orbitais $4p$ do Se. Com relação aos estados de condução, dividem-se em duas bandas: a primeira até 2 eV, formada por estados In- $5s$ e Se- $4p$; a segunda, entre 2 e 5 eV, formada por orbitais In- $5p$ e Se- $4p$.

O gráfico da figura 3.46 apresenta uma comparação entre a densidade de estados e a estrutura de bandas para o CIS (a montagem dos gráficos de DOS e bandas é sempre feita descontando o valor calculado para a energia de Fermi de suas respectivas escalas de energia, de modo a transladar os gráficos, posicionando o topo da banda de valência no valor 0). Essa comparação tem o intuito de identificar a formação das bandas segundo a contribuição dos orbitais atômicos de cada um dos íons, de acordo com o que já foi discutido no parágrafo anterior.

TABELA 3.26 – Valores de *gap* de energia (em eV) calculados teoricamente para o CIS.

Referência	PBE	PBE+U	mBJ	mBJ+U
(GHOSH <i>et al.</i> , 2015)	0,748	-	1,234	-
(ZHANG <i>et al.</i> , 2013)	-0,29	0,08	0,46	0,97
Este trabalho	0,04	0,36	0,40	0,98

Como pode ser visto nos dados da tabela 3.26, o *gap* de energia entre o topo da

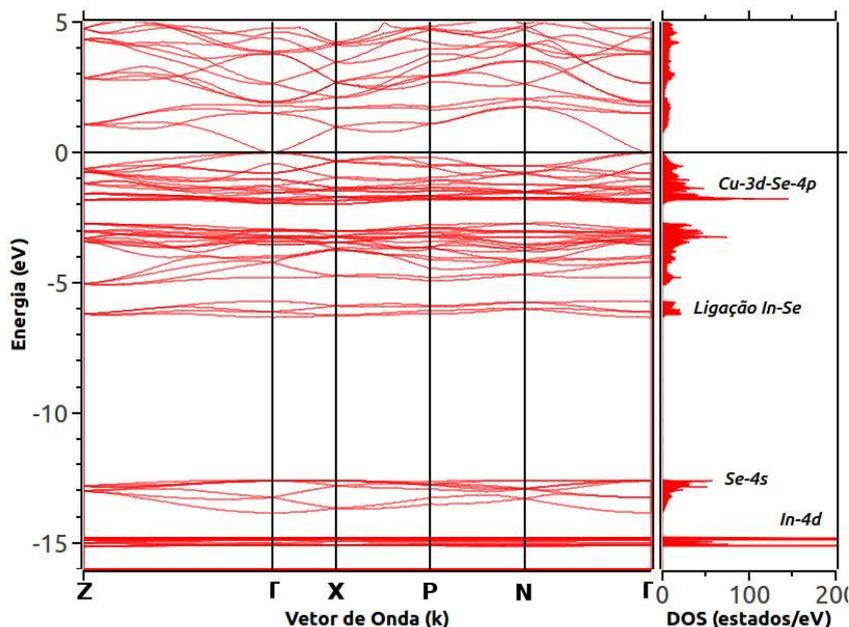


FIGURA 3.46 – Estrutura de bandas e densidade de estados para o CIS, calculadas pela parametrização PBE.

banda de valência e o fundo da banda de condução foi calculado como sendo 40 meV (sem considerar os efeitos causados pela interação spin-órbita), valor bem inferior ao esperado para este material (1 eV) – efeito já esperado para cálculos efetuados com base no DFT, a partir de funcionais de troca e correlação locais e semi-locais, principalmente quando esse método é aplicado ao tratamento da estrutura eletrônica de materiais com íons que apresentam camadas eletrônicas de valência d , ou f , parcialmente preenchidas (DUDAREV *et al.*, 1998). O problema dessa descrição está associado com uma modelagem inapropriada da intensa força repulsiva Coulombiana entre os elétrons $3d$ de íons metálicos de transição.

O nosso resultado é corroborado por outros encontrados na literatura [(BELHADJ *et al.*, 2004); (ZHAO; PERSSON, 2011); (ZHANG *et al.*, 2013)], que apresentam valores similares para a determinação do gap , através de cálculos com a parametrização PBE. Entretanto, Ghosh (GHOSH *et al.*, 2015) apresenta um valor para E_g bem acima do que é calculado por esses autores, o que leva a um estranhamento com relação a tal resultado.

Além do problema que acabou de ser descrito, como fica claro na figura 3.47 (que traz uma comparação entre a densidade de estados e a medida experimental da banda de valência por meio do XPS), o funcional PBE não apresenta resultados com descrição precisa para o posicionamento dos estados In- $4d$, medidos em torno de -17,5 eV. Quanto à previsão dos estados Se- $4s$ (calculados a -13 eV), e estados gerados pela hibridização entre os orbitais In- $5s$ e Se- $4p$ (calculados a -6 eV), o seu desvio em relação à medida experimental é pequeno (da ordem de 1 eV).

A fim de contornar as falhas discutidas acima, foi proposta a realização de cálculos

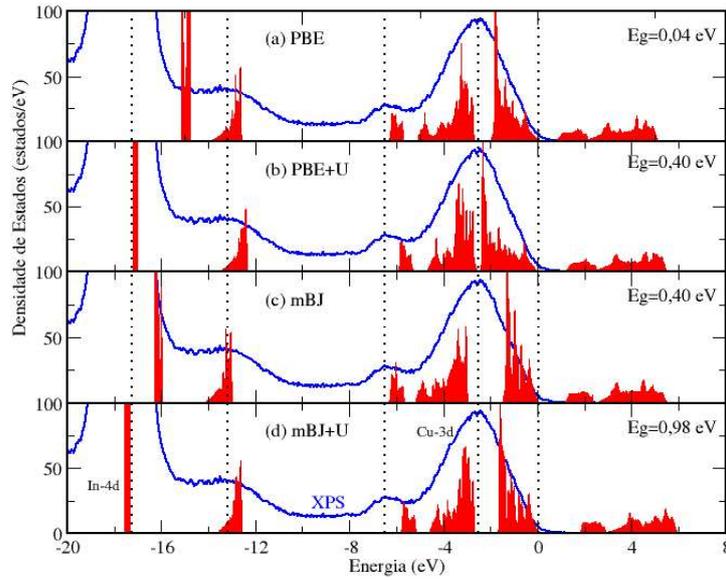


FIGURA 3.47 – Densidade de Estados calculada para o CIS com PBE, PBE+U, mBJ e mBJ+U: comparação com a medida de XPS para a banda de valência.

PBE+U, que permitem uma correção para a parametrização PBE. De maneira mais específica, a proposta consiste em corrigir a descrição da interação entre os elétrons através do modelo de Hubbard, que descreve a interação Coulombiana entre dois elétrons situados num mesmo sítio atômico a partir da inclusão do termo U . Caso haja apenas um elétron neste sítio, ou ele esteja vazio, se tem $U=0$. Esse modelo não trata a interação entre elétrons situados em sítios distintos.

O Hamiltoniano de Hubbard é escrito em função do operador criação de um elétron, com spin σ , no sítio j : $\hat{c}_{j\sigma}^\dagger$; de modo similar, o operador $\hat{c}_{j\sigma}$ causa a destruição de um elétron, com spin σ , no sítio j ; o operador número foi definido como: $\hat{n}_{j\sigma} = \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma}$. Por fim, o Hamiltoniano de Hubbard é expresso como (HUBBARD, 1963):

$$H = -t \sum_{\langle j,l \rangle \sigma} \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{l\sigma} + U \sum_j \hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow} - \mu \sum_j (\hat{n}_{j\uparrow} + \hat{n}_{j\downarrow}). \quad (3.45)$$

Nessa equação, o primeiro termo refere-se a energia cinética, que descreve a possibilidade de criação, ou aniquilação, de elétrons em determinados sítios j ou l , que sejam adjacentes; t representa um fator de escala de energia. O segundo termo é a energia de interação e o terceiro, o potencial químico (μ), que controla a ocupação de determinado sítio.

A correção PBE+U utilizada neste trabalho foi proposta por Dudarev (DUDAREV *et al.*, 1998), que parte de uma escrita mais realista para os elétrons $3d$ localizados em sítios de metais de transição, considerando-se a sua degenerescência. Assim, é proposta uma

expressão para a energia total baseada na matriz de ocupação de sítio:

$$E_{LSDA+U} = E_{LSDA} + \frac{(U - J)}{2} \sum_{\sigma} (n_{m,\sigma} - n_{m,\sigma}^2). \quad (3.46)$$

Aqui, $n_{m,\sigma}$ representa o número de ocupação do m -ésimo estado d .

Esse método foi utilizado para corrigir a descrição dos estados In-4*d* e Cu-3*d*, buscando uma melhor descrição da interação desses últimos com os estados que compõem o fundo da banda de condução (In-5*s* e Se-4*p*).

A figura 3.47 também apresenta os resultados para o cálculo da densidade de estados com a parametrização PBE+U. Ao comparar esse resultado com a medida experimental e com o cálculo PBE, é possível notar que os estados In-4*d* foram deslocados para a posição do pico experimental (utilizada $U=7,0$ eV). O deslocamento desses estados d do índio forçaram um reposicionamento dos estados Se-4*s* para energias menos negativas, afastando-os da posição mostrada na detecção experimental – provavelmente devido ao aumento da força de interação entre os estados In-4*d* e Se-4*s*. Com relação à correção nos estados Cu-3*d* (utilizada $U=6,5$ eV), essa promoveu um deslocamento dos estados no topo da banda de valência, empurrando-os para posições mais negativas e, assim, descrevendo melhor a medida experimental. O *gap* de energia aumentou para 360 meV, devido à interação dos estados 3*d* do cobre com o fundo da banda de condução.

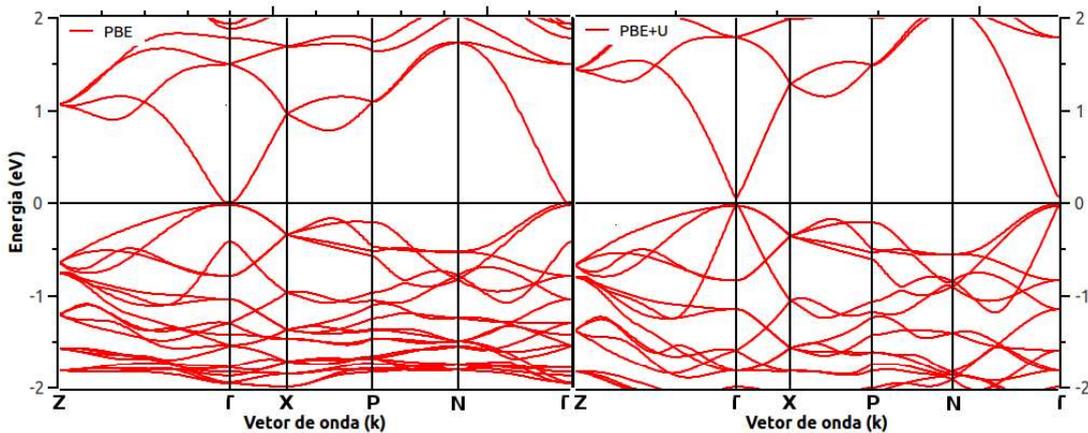


FIGURA 3.48 – Estruturas de bandas obtidas através de cálculos PBE e PBE+U.

A figura 3.48 traz uma comparação entre as bandas de energia calculadas por ambos os métodos (PBE e PBE+U). Essas imagens mostram as modificações das bandas na região do *gap* de energia. A análise dos resultados obtidos através do método PBE (gráfico da esquerda), no ponto Γ , mostra que há degenerescência em duas bandas, gerando o ponto de menor energia na região de valência (localizado a -0,021 eV) – essas bandas apresentam uma hibridização de estados Cu-*d* (mais intensos) e Se-*p*. Entretanto, esse ponto não é o topo da banda de valência, que pertence a essas mesmas bandas descritas acima, mas se

encontra ligeiramente deslocado do ponto Γ .

Outra observação a ser feita quanto aos resultados do cálculo PBE, ainda no ponto Γ , é que a próxima banda de valência, localizada a -0,418 eV, é formada por uma hibridização de estados In- s e Se- p , que é própria dos estados localizados no fundo da banda de condução. Por outro lado, a primeira banda de condução, localizada a 0,006 eV, é formada por uma hibridização dos estados Se- p e Cu- d (mais intensos), com característica própria do topo da banda de valência. Ou seja, como foi reportado por Zhang (ZHANG *et al.*, 2013), aqui também se observou a inversão na localização dessas duas bandas, denominadas Γ_{4v} & Γ_{5v} e Γ_{1c} .

Tendo adicionado a correção Hubbard U (parametrização PBE) aos elétrons d do cobre, chega-se ao gráfico apresentado à direita da figura 3.48. Aí, a primeira característica a ser observada é a modificação no *gap*; entretanto, esse não é o único efeito causado pelo aumento da interação dos elétrons d . Como é observado na DOS, o deslocamento dos estados d do cobre levam a um alargamento na parte superior da banda de valência (saindo de uma largura de 1,99 eV, no cálculos PBE, para um valor de 2,44 eV nos resultados PBE+U). Além disso, o ponto mais alto da banda de valência passa a estar localizado no ponto Γ , e é formada por estados Se- p e Cu- d . Ainda no ponto Γ , logo abaixo dessa banda, há a degenerescência de duas bandas, localizadas a -0,032 eV, com a mesma característica de formação que a banda descrita acima. A banda de condução mais baixa está localizada a 0,057 eV, formada por uma hibridização de estados In- s e Se- p . Isso mostra que o cálculo PBE+U corrigiu as posições das bandas Γ_{4v} & Γ_{5v} e Γ_{1c} .

CÁLCULOS mBJ

A fim de corrigir a descrição do *gap* de energia com o uso de um método que não apresente um alto custo computacional, como o GW (que usa o método das funções de Green), muitos autores vêm utilizando o funcional de troca mBJ [(ZHANG *et al.*, 2013); (KUMAR *et al.*, 2014); (GHOSH *et al.*, 2015)].

Essa parametrização foi pensada para reproduzir o potencial de troca exato gerado pelo Potencial Efetivo Optimizado (OEP). Tran (TRAN; BLAHA, 2009) comenta que esse potencial melhora os resultados dos *gaps* de energia obtidos através dos potenciais LDA e PBE. O intuito é, então, modificar o potencial proposto por Becke e Johnson (BJ) (BECKE; JOHNSON, 2006), utilizado em combinação com o potencial de correlação do LDA, que também subestima o *gap* de energia significativamente. A modificação, que leva à correção do *gap*, é escrita como:

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r}) = cv_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{\tau_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}}. \quad (3.47)$$

O termo v^{BR} refere-se ao potencial de Becke-Roussel, que foi escrito para modelar o potencial Coulombiano criado pela troca de buracos. ρ_σ representa a densidade eletrônica; τ_σ representa a densidade de energia cinética. A constante c foi determinada com uma dependência linear em relação a $\Delta\rho/\rho$, utilizando dois parâmetros de ajuste, α e β , e é expressa como:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho_\sigma(r')|}{\rho_\sigma(r')} d^3r \right)^{1/2}. \quad (3.48)$$

V_{cell} representa o volume da célula unitária.

O ajuste do gap será realizado, portanto, ao controlar as constantes α e β , ou, alternativamente, a constante c . No caso deste trabalho, se utilizou $c=1,34$ que retornou um *gap* de 400 meV. Dessa maneira, se calculou a DOS do CIS. Esse resultado está mostrado na figura 3.47, permitindo uma comparação direta com os resultados dos cálculos PBE e PBE+U. O cálculo mBJ leva a uma melhor descrição do estado In-4*d* (ainda distante da localização apontada pela medida experimental) e Se-4*s*, como também uma previsão razoável para a localização da ligação In-Se. Entretanto, a abertura do *gap* ocorre pelo custo da abertura de um *gap* que existe dentro dos estados que compõem o topo da banda de valência. Esse comportamento é contraditório em relação à medida experimental, que indica a concentração dos estados do topo da banda de valência em torno de 2,5 eV.

A fim de corrigir as falhas apresentadas pelos cálculos utilizando a parametrização mBJ, também foi proposta a inclusão da interação Coulombiana de Hubbard U nos estados In-4*d* (U=5,1 eV) e Cu-3*d* (U=6,5 eV). A DOS gerada pela inclusão dessa correção também está apresentada na figura 3.47. Aí, é possível observar que os estados In-4*d* foram corrigidos em relação à medida experimental; no entanto, os estados Se-4*s* são deslocados para energias menos negativas, da mesma maneira que aconteceu com os cálculos PBE+U.

O gráfico 3.47 também mostra que os estados Cu-3*d* (parte superior) foram deslocados para energias menores, o que gera uma concentração de estados mais próxima do máximo experimental. Em consequência disso, a banda de condução é deslocada para energias maiores, levando a um *gap* de 980 meV. Outra consequência da correção sobre os estados Cu-3*d* é que os estados In-Se também foram deslocados para energias maiores, saindo da posição em que são detectados experimentalmente.

Infelizmente, não foi possível obter resultados adicionais para a estrutura de bandas, ou propriedades ópticas, utilizando o potencial de troca mBJ. Para tal foram preponderantes as falhas durante a convergência dos cálculos específicos para a estrutura de bandas e função dielétrica – fomos forçados a efetuar esses recalculando a densidade eletrônica e as funções de onda.

3.5.3 Propriedades Ópticas

O objetivo desse estudo é obter uma forma para a função dielétrica do CIS, a partir da qual são deduzidas as propriedades ópticas do material, como: o índice de refração, coeficiente de extinção, absorvância, transmitância, reflectância, etc. O pacote VASP implementa esse cálculo a partir da determinação da parte imaginária da função dielétrica (ε_2), que considera as possíveis transições eletrônicas durante a interação desses com fótons a diferentes energias:

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c,\nu,\mathbf{k}} 2w_k \delta(\epsilon_{c,\mathbf{k}} - \epsilon_{\nu,\mathbf{k}} - \omega) \times \langle u_{c,\mathbf{k}+e_\alpha\mathbf{q}} | u_{\nu,\mathbf{k}} \rangle \langle u_{\nu,\mathbf{k}} | u_{c,\mathbf{k}+e_\beta\mathbf{q}} \rangle \quad (3.49)$$

A parte real da função dielétrica (ε_1) será obtida através de ε_2 , por meio da relação de Kramers-Kronig.

Os resultados apresentados aqui são referentes ao uso do método PBE+U; no entanto, foi utilizado um valor diferente para a correção U aplicada aos estados $3d$ do cobre, em relação aos cálculos efetuados na seção 3.5.2. A justificativa é simples: o uso do parâmetro U que levou ao melhor ajuste da medida experimental para a banda de valência na seção 3.5.2, não gera os melhores resultados para o cálculo de ε_1 e ε_2 . Por isso, aqui se optou por utilizar $U=12$ eV para a correção dos estados $3d$ do cobre, enquanto que se manteve $U=7$ eV para a correção dos estados $4d$ do índio.

O cálculo das propriedades ópticas depende diretamente da descrição correta dos estados na banda de valência e na banda de condução; afinal, as transições eletrônicas que envolvem fótons com energia entre as regiões do espectro infravermelho e ultravioleta são influenciados pelos estados eletrônicos nessas bandas de energia. A utilização de uma força de interação maior no sítio $3d$ do cobre foi necessária para que se pudesse gerar um deslocamento desses estados de modo a gerar os melhores resultados para a função dielétrica, embora isso não leve a uma melhoria na descrição do *gap* de energia, que passou de 360 a 400 meV.

O cálculo das propriedades ópticas depende diretamente da descrição correta dos estados no topo da banda de valência e banda de condução; afinal, as transições eletrônicas que envolvem fótons com energia entre as regiões do espectro infravermelho e ultravioleta são influenciados por essa região das bandas de energia. A utilização de uma força de interação maior no sítio $3d$ do cobre foi necessária para que se pudesse gerar um deslocamento desses estados de modo a gerar os melhores resultados para a função dielétrica, embora isso não leve a uma melhoria na descrição do *gap* de energia, que passou de 360 a 400 meV.

Uma vez que o *gap* de energia continuava sendo subestimado, optou-se por efetuar a operação tesoura, que consiste em adicionar um valor de energia a ε_2 , de modo que essa seja transladada e possa apresentar o valor correto para o *gap* – foram adicionados 640 meV a ε_2 . De posse dessa nova ε_2 , fez-se uma transformada de Kramers-Kronig para a obtenção de uma nova ε_1 . Os resultados dessas ações são apresentados na figura 3.49, que apresenta as partes real e imaginária para a função dielétrica, segundo as duas polarizações impostas pela simetria da rede cristalina. Nesse gráfico, podem ser observadas as principais transições ópticas, que estão relacionadas aos picos da parte imaginária da função dielétrica. A fim de identificá-las, utilizou-se a técnica da segunda derivada de ε_2 em relação à energia, uma vez que, nos pontos de alta simetria se tem $\nabla E_v=0$ e $\nabla E_c=0$ (sejam E_v e E_c as bandas de valência e condução, respectivamente (WOOTEN, 1972)), definindo o que é denominado pela matemática como ponto crítico (os mínimos da segunda derivada de ε_2 definem os máximos em ε_2 – esses resultados estão relacionados na tabela 3.27).

TABELA 3.27 – Energias para as transições ópticas no CIS cristalino.

$\mathbf{E} \parallel c$	$\mathbf{E} \perp c$
1,07	1,07
2,12	2,12
2,57	2,57
2,92	-
3,67	3,54
-	4,02/4,16
4,51/4,59	-
4,82	4,77
5,17	-
5,44	5,44

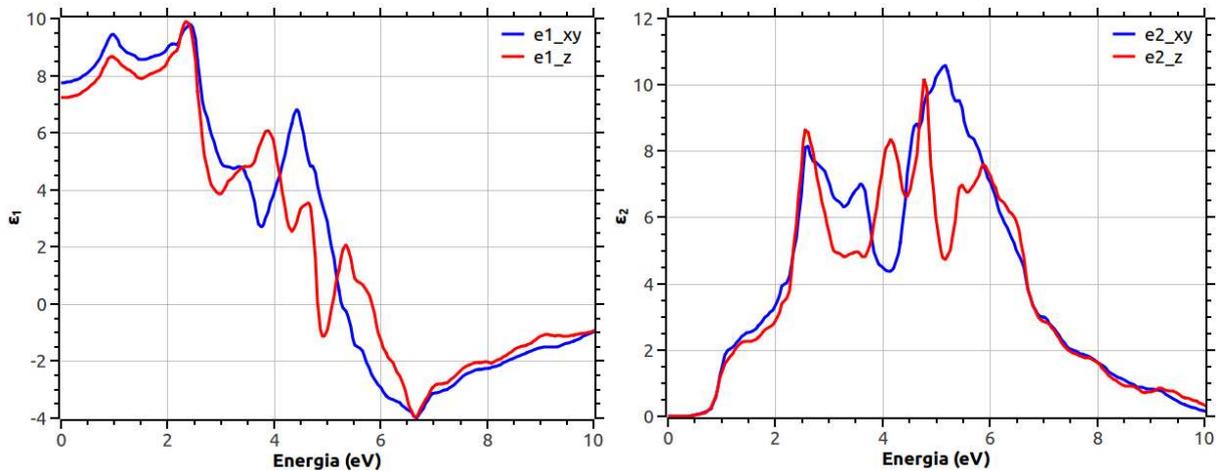


FIGURA 3.49 – Função dielétrica para o CIS: PBE+U+tesoura.

TABELA 3.28 – Constante dielétrica estática para o CIS.

Referência	$\varepsilon(0)$
(BELHADJ <i>et al.</i> , 2004)	7,644
(ZHAO; PERSSON, 2011)	8,113
Este trabalho	7,577

A figura 3.50 traz uma comparação entre os resultados dos cálculos PBE+U+tesoura e resultados experimentais da literatura. Os gráficos (a)-(d) mostram a comparação com os resultados de elipsometria para a função dielétrica de um cristal de CIS, medidos por Alonso (ALONSO *et al.*, 2001). Esses resultados mostram que os nossos resultados apresentam deslocamentos nos picos de transição, além de trazer mais detalhes. Todavia, o comportamento geral para a função dielétrica experimental é descrito, para ambas as polarizações. Quanto aos gráficos (e) e (f), a comparação é feita em relação aos resultados de Minoura (MINOURA *et al.*, 2013), que realizou medidas de elipsometria sobre filmes policristalinos de CIS. Para esses gráficos, o resultado experimental também tem seu comportamento geral descrito, só que as amplitudes para ε_2 , até 3 eV, estão mais altas que resultado experimental. Por outro lado, para ε_1 , entre 3 e 5 eV, os cálculos apresentam amplitude mais baixa que o resultado experimental.

Por fim, na figura 3.51, os nossos resultados foram comparados com outros cálculos computacionais. O gráfico da esquerda mostra a comparação com ε_2 , calculada por Zhao (ZHAO; PERSSON, 2011), utilizando o método *GW*. Os nossos resultados estão deslocados em relação aos desse autor, que mostra uma subida mais suave para ε_2 e um máximo a 3,2 eV (nosso máximo está localizado a 2,6 eV). Embora isso aconteça, o comportamento geral da parte imaginária da função dielétrica calculada aqui é bastante parecido com o resultado de Zhao (ZHAO; PERSSON, 2011), embora este autor tenha mostrado valores mais altos para ε_2 a partir de 5,7 eV.

Quanto à comparação entre os nossos resultados e aqueles apresentados por David (DAVID, 2015), obtidos com o uso dos códigos ABINIT e OPTIC, acontece um comportamento similar ao que foi discutido acima, pois seu resultado é parecido ao obtido por Zhao (ZHAO; PERSSON, 2011), com a diferença que ele está deslocado devido a subestimação do *gap*. Entretanto, os resultados de David (DAVID, 2015) apresentam mais detalhes referentes à transições em torno de 0,8 eV, além do deslocamento do primeiro pico mais intenso para 1,6 eV. No mais, ambas as comparações validam o nosso resultado.

A fim de testar a funcionalidade da função dielétrica calculada aqui, se resolveu compará-la com resultados experimentais medidos no próprio laboratório (espectroscopia óptica de transmissão e reflexão). Para tal, foi utilizado o mesmo procedimento descrito na seção 3.4.1, na qual se discutiu o processo de modelagem óptica a cinco meios. Ao

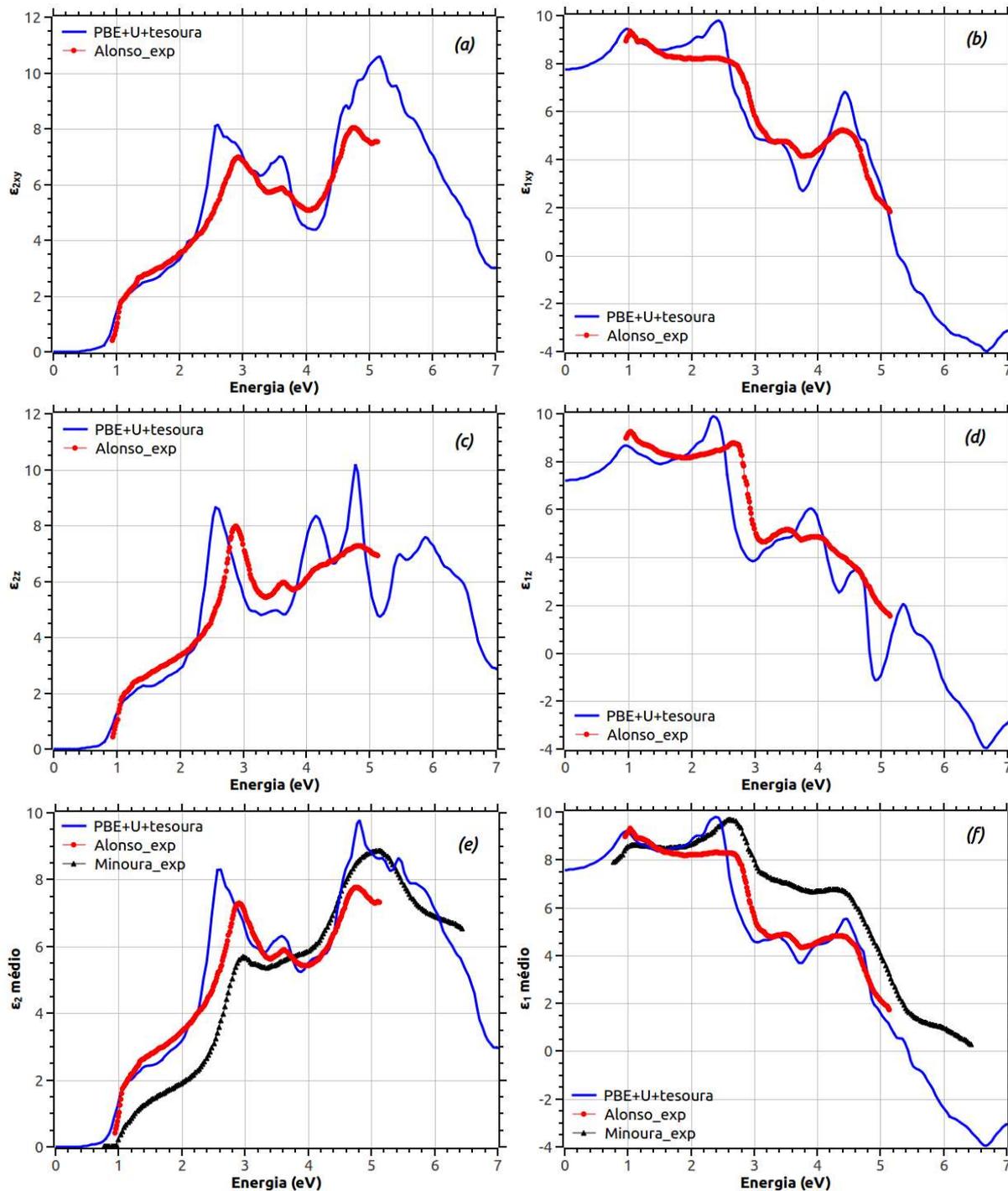


FIGURA 3.50 – Função dielétrica para o CIS: resultados obtidos por cálculos PBE+U e medidas experimentais [(ALONSO *et al.*, 2001); (MINOURA *et al.*, 2013)].

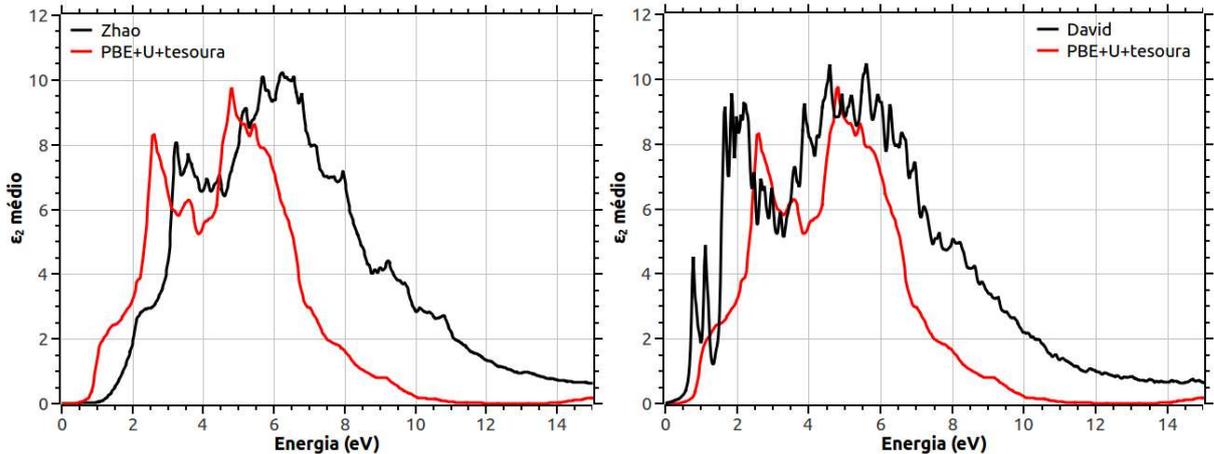


FIGURA 3.51 – Comparação entre os resultados PBE+U+tesoura para ε_2 com outros resultados teóricos para o CIS – Zhao (ZHAO; PERSSON, 2011) usando GW (*esquerda*); David (DAVID, 2015) utilizando LDA+U (*direita*).

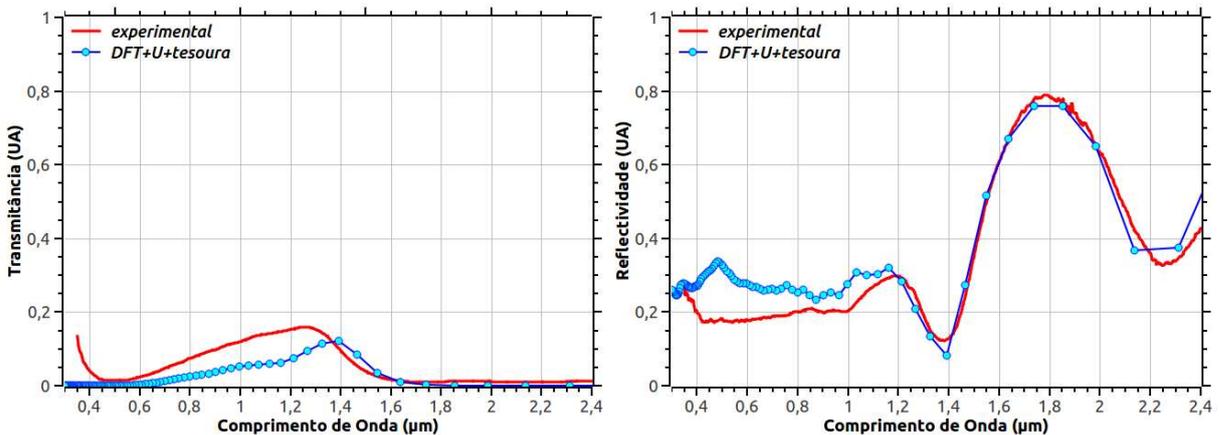


FIGURA 3.52 – Comparação da espectroscopia óptica construída a partir de cálculos PBE+U+tesoura com medidas experimentais para um sistema CIS+FTO+vidro.

repetir esse procedimento, se substituiu a modelagem da função dielétrica para o CIS que, em lugar do modelo de Tauc-Lorentz, utilizou os resultados para ε_1 e ε_2 obtidos pelo método PBE+U+tesoura. Dessa maneira, foram construídos os espectros de transmissão e reflexão para o CIS, que, comparados aos espectros experimentais, são apresentados pelos gráficos presentes à figura 3.52.

Os espectros apresentados pela figura 3.52 mostram que a transmitância é descrita com sucesso, embora o modelo preveja uma transmissão ligeiramente menor que a experimental (região entre 0,6 e 1,4 μm). Esse mesmo problema é observado na reflectância, cujo modelo prevê uma reflexão maior que a experimental no intervalo entre 0,4 e 1,2 μm . Além do problema em torno da descrição da função dielétrica para o CIS, no qual o modelo trata de um cristal perfeito, enquanto que as medidas são realizadas sobre filmes finos policristalinos, a divergência apontada acima também está sendo influenciada pela modelagem do FTO, cujo modelo prevê uma transmissão em torno de 7% menor na região

abordada na figura 3.52.

No mais, o modelo consegue descrever muito bem os padrões de interferência na reflectância – de maneira melhor que o feito através da modelagem clássica para a mesma amostra, apresentada na figura 3.18 – tendo-se utilizado a espessura de 460 nm para o filme 28-7-A (para a modelagem do FTO e do vidro, foram utilizados os mesmos parâmetros presentes à tabela 3.9). Com isso, é possível concluir que os cálculos da função dielétrica através do método PBE+U+tesoura geraram resultados confiáveis, ao menos no curto intervalo de energias correspondentes às medidas experimentais (0,5 a 3,5 eV).

3.5.4 Dinâmica de Rede

O estudo da dinâmica de rede cristalina foi realizada a partir de cálculos computacionais que se baseiam no Teoria Perturbativo do Funcional da Densidade (DFPT), implementado pelo código Quantum Espresso. A vantagem do DFPT é que não é necessário o uso de uma supercélula para a realização dos cálculos. A validação dos resultados é feita a partir da sua comparação com medidas experimentais, mais especificamente, resultados de espectroscopia Raman, que permite acessar os autovalores dos fônons (desde que estes possuam atividade Raman) no centro da primeira zona de Brillouin (ponto de alta simetria Γ).

O tratamento do cristal deve ser feito no âmbito da aproximação adiabática de Born-Oppenheimer, para a qual as propriedades da rede (íons) serão determinadas a partir da seguinte equação de Schrödinger:

$$\left(-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_I^2} + E(\mathbf{R}) \right) \Phi(\mathbf{R}) = \mathcal{E} \Phi(\mathbf{R}). \quad (3.50)$$

Nesta, \mathbf{R}_I refere-se ao I -ésimo íon, de massa M_I ; \mathcal{E} e $\Phi(\mathbf{R})$ são o autovalor e autovetor, respectivamente, do Hamiltoniano iônico. Por outro lado, $E(\mathbf{R})$ refere-se a energia do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes, movendo-se sob o potencial gerado pelos íons estáticos. Com isso, há uma dependência paramétrica entre as variáveis eletrônicas e as posições iônicas. Por fim, o Hamiltoniano da parte eletrônica (referido como H_{BO}) poderá ser escrito como:

$$H_{BO}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (3.51)$$

No qual, Z_I refere-se à carga do I -ésimo íon, enquanto que e , à carga do elétron.

Algumas propriedades interessantes para a dinâmica da rede cristalina podem ser derivadas das equações acima. A primeira delas refere-se à determinação da geometria de equilíbrio do sistema, que é dada pela condição de anulação das forças agindo sobre íons individuais. A segunda propriedade a determinar é a vibração da rede cristalina – cujas frequências são dadas pelos autovalores da matriz Hessiana de $E(\mathbf{R})$ e que podem ser encontradas a partir da equação secular (3.25):

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} - \omega^2 \right| = 0 \quad (3.52)$$

A construção da matriz Hessiana depende diretamente do conhecimento da densidade de carga eletrônica, $\rho_R(\mathbf{r})$. Além disso, essa matriz também depende da resposta linear de $\rho_R(\mathbf{r})$ em relação à distorção da geometria nuclear – $\partial \rho_R(\mathbf{r}) / \partial \mathbf{R}_I$. Assim, é necessário um método inicial para a determinação de $\rho_R(\mathbf{r})$, bem como da energia do estado fundamental – essas podem ser calculadas de maneira auto-consistente por meio do DFT, tendo-se, claro, definido uma forma para o funcional de troca e correlação.

Quanto à dependência linear da matriz Hessiana com a densidade eletrônica, é possível calculá-la a partir do DFPT. Por conseguinte, a resposta linear – $\partial \rho_R(\mathbf{r}) / \partial \mathbf{R}_I$ – pode ser avaliada a partir da linearização, com respeito a função de onda, densidade e variações de potencial, das seguintes equações, respectivamente: densidade de carga eletrônica, equação de Kohn-Sham e potencial efetivo (BARONI *et al.*, 2001). Assim, a densidade eletrônica pode ser escrita como:

$$\Delta \rho(\mathbf{r}) = 4Re \sum_{n=1}^{N/2} \psi_n^*(\mathbf{r}) \Delta \psi_n(\mathbf{r}). \quad (3.53)$$

A variação dos orbitais de Kohn-Sham, $\Delta \psi_n(\mathbf{r})$, pode ser obtida com o auxílio da correção de primeira ordem da teoria da perturbação. Além disso, as equações para a variação da densidade eletrônica (3.53), variação dos orbitais de Kohn-Sham e correção de primeira ordem para o potencial auto-consistente formam um conjunto de equações auto-consistentes para o sistema perturbado, e são análogas às equações de Kohn-Sham para o caso não-perturbado.

TABELA 3.29 – Representação irreduzível para os modos vibracionais da rede cristalina – comparação entre os resultados obtidos através do Método da Correlação e DFPT.

Método	Representação
DFPT	$12A' + 12A''$
Correlação	$A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 4B_2 + 7E$

TABELA 3.30 – Resultados de DFPT para os autovalores do modos vibracionais no CIS, suas respectivas simetrias e atividade.

Modo	Energia (cm ⁻¹)	Simetria	Atividade
1	0	A'	Acústico
2	0	A''	Acústico
3	0	A'	Acústico
4	54,7	A''	IR+Raman
5	59,3	A'	IR+Raman
6	67,9	A'	IR+Raman
7	69,3	A''	IR+Raman
8	71,0	A'	IR+Raman
9	82,6	A''	IR+Raman
10	149,6	A''	IR+Raman
11	153,2	A'	IR+Raman
12	167,7	A''	IR+Raman
13	178,05	A'	IR+Raman
14	178,06	A''	IR+Raman
15	187,8	A''	IR+Raman
16	194,4	A''	IR+Raman
17	199,2	A'	IR+Raman
18	200,9	A'	IR+Raman
19	205,8	A''	IR+Raman
20	210,5	A'	IR+Raman
21	214,9	A''	IR+Raman
22	217,3	A'	IR+Raman
23	222,7	A'	IR+Raman
24	282,4	A''	IR+Raman

Os cálculos no CIS encontraram uma simetria C_s , referente a um cristal monoclinico – foram calculados 24 graus de liberdade, conforme autovalores e simetria dos fônons apresentados na tabela 3.30. Essa determinação refere-se ao cristal de CIS com simetria menor que sua simetria real (D_{2d}), tetragonal; mesmo assim, os cálculos retornaram a quantidade correta de graus de liberdade para o cristal. O cálculo da representação irreduzível desses modos está inclusa na tabela 3.29, que deixa clara a divergência entre a representação calculada por DFPT e aquela determinada via Método da Correlação.

A fim de validar os nossos resultados, optou-se por compará-los com outros cálculos teóricos para os fônons no CIS, apresentados por Yu (YU *et al.*, 2016), que também utilizou DFPT, implementado pelo código ABINIT – tabela 3.31. Nessa, se pode observar que os nossos valores para os fônons apresentam acordo em relação à referência; entretanto, como não se sabe a quais modos eles se referem, a comparação fica um tanto quanto comprometida.

TABELA 3.31 – Comparação entre os resultados obtidos por DFPT com cálculos computacionais apresentados por Yu (YU *et al.*, 2016) para o CIS – todas as energias estão expressas em cm^{-1} .

Este trabalho	Modo	DFPT (YU <i>et al.</i> , 2016)	Modo (YU <i>et al.</i> , 2016)
54,7	A''	57	E(TO)
59,3	A'	57	E(LO)
67,9	A'	67	B ₂ (TO)
69,3	A''	68	B ₂ (LO)
71,0	A'	72	E(TO,LO)
82,6	A''	78	B ₁
149,6	A''	150	E(TO)
153,2	A'	150	E(LO)
167,7	A''	163	B ₁
178,05	A'	176	A ₁
178,06	A''	177	A ₂
187,8	A''	191	A ₂
194,4	A''	193	B ₂
199,2	A'	196	B ₂
200,9	A'	196	E(TO)
205,8	A''	204	E(LO)
210,5	A'	206	E(TO)
214,9	A''	208	E(LO)
217,3	A'	210	E(TO)
222,7	A'	216	E(LO)
282,4	A''	218	B ₁

O aperfeiçoamento desses resultados está ligada à convergência computacional, que será condicionada pelo parâmetro de quebra do ciclo auto-consistente. Por outro lado, diminuir esse parâmetro de quebra, ou mesmo tentar a melhoria de outros parâmetros, como a taxa de amostragem da malha no espaço k , ou a energia máxima para as integrações, requer maior esforço computacional, do qual não dispomos. Todas as tentativas de melhorar os resultados para os fônons no ponto Γ esbarraram nas limitações computacionais a qual temos acesso. Dessa forma, a melhoria deles fica como uma perspectiva deste trabalho.

3.6 Dispositivo Fotovoltaico

Esta seção se propõe a apresentar os resultados provenientes de medidas experimentais realizadas sobre o dispositivo fotovoltaico, montado a partir do empilhamento de filmes finos dos materiais descritos nas seções 2.1, 2.2, 3.2 e 3.4. Esses dispositivos apresentam a seguinte estrutura: janela/buffer/absorvedor/metal. Como já foi mencionado, o FTO

cumprir o papel de janela/eletrodo; o CIS é a camada absorvedora e o molibdênio foi utilizado como contato metálico. Com relação ao emprego da camada “buffer”, foram testados dois materiais distintos: IS e CdS. Essa metodologia justifica a subdivisão desta seção, como será visto a seguir.

O comportamento elétrico da junção foi avaliado através de medidas de tensão e corrente (IxV), para as quais se usou um osciloscópio e um gerador de sinais, conforme o esquema apresentado na figura 3.53. Nessa figura, R_C representa um resistor (aqui foi utilizado $R_C=10\text{ k}\Omega$) ligado em série com o dispositivo D . Essas medidas foram registradas para o dispositivo sem iluminação, como também iluminado por uma lâmpada halógena tipo H4, 12 V, com 60 W. Ainda, foram realizadas medidas da resistência elétrica através do dispositivo, como também da tensão entre seus terminais – ambos em função da iluminação. Para essas medidas, usamos um multímetro digital, cujas pontas de prova estavam conectadas às extremidades do dispositivo: FTO e CIS.

Se tentou fechar a célula, depositando Mo sobre o filme de CIS. Entretanto, foi observado que esse filme estava tocando o FTO, o que levou a um curto circuito no dispositivo. Sendo assim, optamos por não utilizar o molibdênio e todas as medidas realizadas se incumbiram de varrer o comportamento elétrico em pontos distintos sobre a superfície do CIS, o que permitiu notar uma não homogeneidade nos dispositivos. Mesmo tendo varrido diversos pontos, os resultados mostrados a seguir são representativos de apenas uma das medidas realizadas sobre cada amostra.

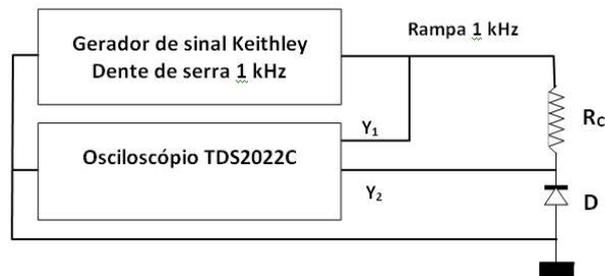


FIGURA 3.53 – Montagem experimental para as medidas elétricas.

O procedimento de preparo dos dispositivos levou em consideração que a espessura do CIS seria fixada entre 1,5 e 2,0 μm , controlada a partir do valor de carga depositado sobre os demais filmes (3,6 C). Para a amostra com empilhamento FTO/IS/CIS, apresentada pela figura 3.54 (amostra 10-2-A), o CIS apresenta 1,9 μm de espessura, entretanto essa medida não foi realizada para as demais amostras. Por conta disso, simplesmente será assumido que a espessura dos filmes de CIS, nas demais amostras, está em torno do valor encontrado para a amostra 10-2-A.

Quanto ao procedimento de crescimento dos filmes de CIS, se resolveu analisar o comportamento dos dispositivos em função da técnica utilizada para a eletrodeposição:

corrente contínua, ou corrente pulsada. Uma vez que o procedimento referente a eletrodeposição por corrente contínua foi apresentado na seção 3.2.1, aqui serão expostos os detalhes referentes à técnica pulsada. Esse procedimento seguiu a descrição feita por Dias (DIAS, 2015), tomando o ciclo de trabalho $\theta = t_{on}/(t_{on} + t_{off})=67\%$, e o tempo total $t_p = t_{on} + t_{off}=1$ s. Foi aplicado um potencial $\eta=-0,55$ V durante $t_{on}=0,67$ s, intercalado por um potencial $\eta=0,0$ V, aplicado durante $t_{off}=0,33$ s. Esse processo foi mantido durante cerca de 90 minutos, buscando a condição de carga depositada de 3,6 C. A solução de depósito e o tratamento térmico utilizados para o desenvolvimento desses filmes foram os mesmos descritos na seção 3.2.1.

A espessura dos filmes utilizados como “buffer” deve apresentar valor pequeno, a fim de evitar absorção intensa nessa camada e, conseqüentemente, perdas no espectro eletromagnético que chega à região de junção entre o “buffer” e a camada absorvedora. A fim de determinar uma espessura mais adequada, foram utilizados três valores distintos para o IS, tendo depositados os filmes com cargas iguais a 500, 300 e 150 mC, gerando espessuras estimadas, pela equação (3.10), de 180, 100 e 50 nm, respectivamente. O mesmo procedimento investigativo foi utilizado para o CdS, eletrodepositado com cargas de 1000, 600, 500, 400 e 300 mC, o que levou às espessuras estimadas de 387, 232, 193, 155 e 116 nm, respectivamente.

Para avaliar a característica semicondutora dos filmes, foram realizadas medidas de ponta quente sobre as amostras, permitindo uma avaliação qualitativa quanto à natureza (tipo n , ou p) dos portadores livres (mais detalhes acerca dessa técnica experimental podem ser encontrados no trabalho de Silva (SILVA, 2010)). Tendo submetido o CIS, IS e CdS a essa avaliação, se observou que as amostras de CIS apresentaram característica de semicondutor tipo p , enquanto que os filmes de IS e CdS, característica de semicondutor tipo n .

3.6.1 Junção CIS/IS

As imagens presentes à figura 3.54 mostram medidas de MEV para uma junção FTO/IS/CIS. A imagem à esquerda foi focada na região de intersecção entre os filmes de CIS, que pode ser notado posicionado como última camada (mais claro), e IS, mais escuro e com grãos de formato quase esférico. A imagem à direita da figura 3.54 apresenta o perfil do empilhamento dos filmes, a partir da qual se mediu a espessura de cada uma das camadas: FTO com 340 nm, IS com 540 nm e CIS com 1,9 μm .

A tabela 3.32 apresenta os resultados das medidas elétricas realizadas sobre o dispositivo. Em todos os casos, as amostras apresentam uma diminuição da resistência ao longo do dispositivo em função da iluminação do sistema. Essa varia um pouco, mas apresenta percentuais de queda que estão entre 20 e 48,5%, em relação ao valor medido inicialmente.

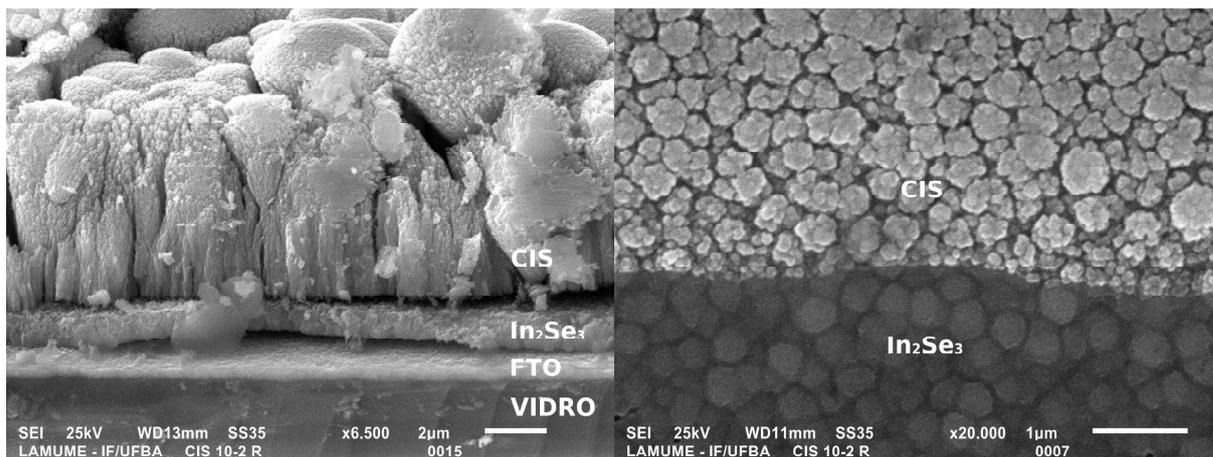


FIGURA 3.54 – Imagens de MEV para a interface CIS/IS (*esquerda*). Vista lateral do empilhamento de filmes (*direita*) – amostra 10-2-A

A resposta para esse fenômeno é simples: parte da luz (que possui energia maior que o *gap* do material) é absorvida e elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução. Estando nesse estado, os elétrons são denominados livres e contribuem para a passagem de corrente elétrica – por isso, a resistência do dispositivo diminui (numa óptica inversa, buracos também são gerados na banda de valência, e também contribuem para a corrente elétrica). Entretanto, curiosamente, as amostras CI-04 e CI-05 apresentam comportamento inverso, tendo a resistência aumentada com a iluminação do dispositivo. Esse efeito foi observado para diversos pontos medidos sobre o CIS.

Resultados animadores também são vistos nessa mesma tabela, ao se observar a coluna referente à geração de tensão entre os terminais do dispositivo. Todas as amostras apresentam uma tensão próxima a zero quando não estão iluminadas, mas esse valor sobe instantaneamente quando a lâmpada é ligada – como o efeito cessa imediatamente após a luz ser desligada, deduz-se que ele ocorre influenciado pela absorção da luz. Esse efeito é explicado pelo fato de que os pares buraco-elétron, gerados pela absorção de fótons na região de depleção, são separados graças ao campo elétrico aí gerado. O acúmulo dessas “cargas” nas camadas tipo *n* e *p* é, então, medida pelo voltímetro. Curiosamente, as amostras CI-04 e CI-05, que evidenciam diminuição na resistência com a iluminação, apresentaram-se dentre os mais altos valores encontrados para a tensão.

Nos resultados das medidas IxV, figura 3.55, é possível notar que esses apresentam um comportamento que lembra a resposta de tensão e corrente para um diodo, principalmente para a amostra CI-07, que revela um nível de zero de corrente bem definido e um aumento acentuado dessa para tensões positivas – para as tensões negativas também há uma corrente, mas com intensidade menor. Lembrando, essa amostra apresentou queda relativa na resistência de 48,5% e gerou uma tensão de 95,5 mV entre os terminais – melhor resultado geral entre todas as amostras. Um comportamento similar, porém menos acentuado,

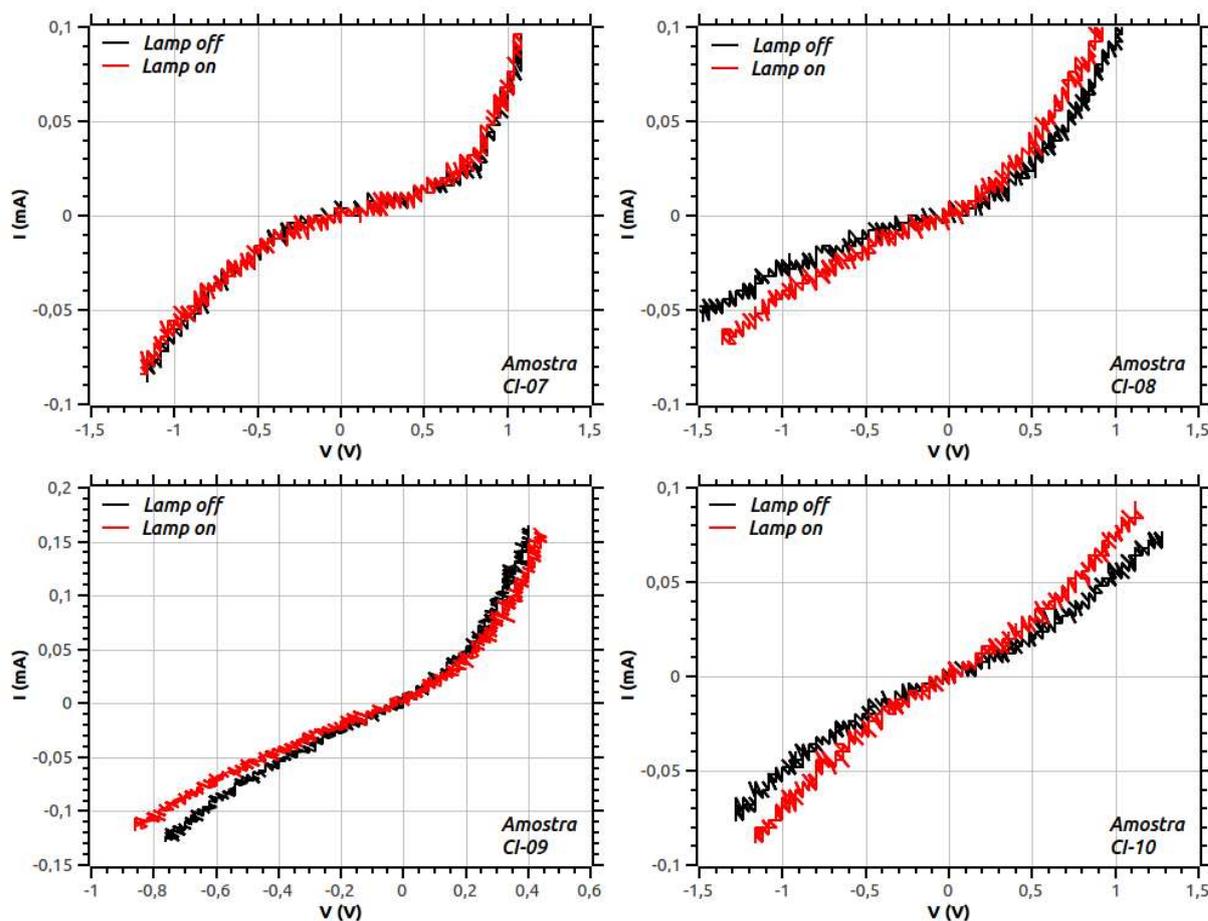


FIGURA 3.55 – Curvas IxV para a junção FTO/IS/CIS em função da iluminação.

é observado também na amostra CI-08, que foi desenvolvida com características similares à amostra CI-07. Quanto às amostras CI-09 e CI-10, suas curvas já apresentam desvio maior em relação a de um diodo e podem ser classificadas apenas como não-lineares.

Ao realizar as medidas IxV com as amostras submetidas à iluminação (curvas em vermelho nos gráficos da figura 3.55), esperava-se que as curvas fossem transladadas de modo a apresentarem uma corrente positiva para o ponto de tensão nula. Infelizmente, não foi isso que aconteceu, mesmo com a amostra que apresentou os melhores resultados (CI-07). Algumas curvas apresentaram um pequeno deslocamento em relação àquelas sem iluminação, na região de tensões maiores. Mesmo assim, a corrente à tensão zero permaneceu sendo nula.

3.6.2 Junção CIS/CdS

Aqui estão apresentadas as medidas sobre o dispositivo formado pelo empilhamento FTO/CdS/CIS. A tabela 3.33 traz os resultados das medidas da resistência através do dispositivo, mostrando que todas as amostras apresentam uma queda nessa, em função da iluminação. Outro ponto a ser observado é que as tensões geradas em função da iluminação

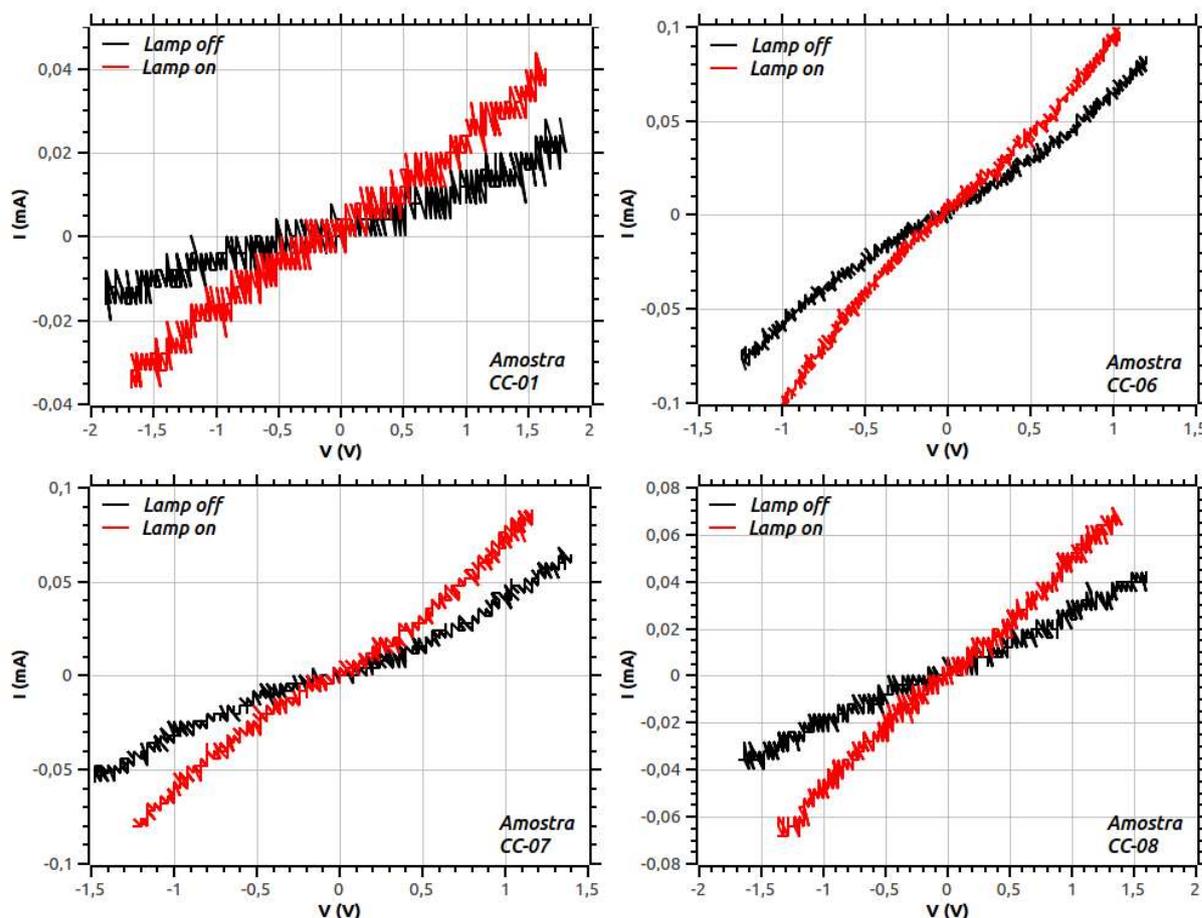
TABELA 3.32 – Medidas de resistência e tensão nos terminais dos dispositivos CIS/IS/FTO, em função da iluminação. Detalhes referentes ao procedimento de crescimento do dispositivo: técnica de eletrodeposição utilizada para o CIS; espessura do IS.

Amostra	Téc. Eletro. CIS	Espessura IS	Iluminação	R(k Ω)	$\Delta R\%$	V(mV)
CI-02	contínuo	100 nm	sem	207	27,5	0,1
			com	150		13,5
CI-03	pulsado	100 nm	sem	20	20	0,1
			com	16		1,5
CI-04	contínuo	180 nm	sem	700	-320	1,0
			com	300		103,0
CI-05	pulsado	180 nm	sem	850	-52,9	0,4
			com	1300		26,0
CI-07	contínuo	100 nm	sem	175	48,5	0,6
			com	90		95,5
CI-08	pulsado	100 nm	sem	510	70,5	0,1
			com	150		27,0
CI-09	contínuo	50 nm	sem	79	40,5	0,1
			com	47		1,0
CI-10	pulsado	50 nm	sem	35	34,2	0,2
			com	23		1,8

TABELA 3.33 – Medidas de resistência e tensão nos terminais dos dispositivos FTO/CdS/CIS em função da iluminação. Detalhes referentes ao procedimento de crescimento do dispositivo: técnica de eletrodeposição utilizada para o CIS; espessura do CdS.

Amostra	Téc. Eletro. CIS	Espessura CdS	Iluminação	R(k Ω)	$\Delta R\%$	V(mV)
CC-01	contínuo	387 nm	sem	330	70,3	0,1
			com	98		6,8
CC-02	pulsado	387 nm	sem	93	16,1	0,0
			com	78		0,4
CC-04	pulsado	232 nm	sem	3,2	12,5	0,1
			com	2,8		0,3
CC-06	contínuo	116 nm	sem	9,9	8,0	0,0
			com	9,1		0,6
CC-07	contínuo	193 nm	sem	44	47,7	0,1
			com	23		1,9
CC-08	contínuo	155 nm	sem	25	32,0	0,2
			com	17		1,2

são muito baixas, em relação ao empilhamento utilizando o In_2Se_3 . No entanto, a amostra CC-01 contraria o comportamento das demais e apresenta a maior tensão, assim como o fez em relação à queda na resistência. Mesmo assim, seu comportamento $I \times V$, apresentado

FIGURA 3.56 – Curvas $I \times V$ para a junção FTO/CdS/CIS em função da iluminação.

na figura 3.56, não descreve a curva característica de diodo.

As amostras CC-06, CC-08 e CC-07, nessa ordem, têm a espessura da camada de CdS diminuída; isso influenciou na melhoria em suas características elétricas (aumento razão de queda da resistência através da amostra e da tensão gerada pela iluminação). Por outro lado, observa-se que suas curvas $I \times V$ (figura 3.56) não apresentam evolução alguma. De fato, as curvas de tensão e corrente para todas as amostras apresentam apenas um comportamento não-linear. Além disso, da mesma forma que aconteceu com as amostras apresentadas na seção 3.6, sob iluminação, as curvas não apresentam uma modificação do nível de corrente à tensão zero.

3.6.3 Análise

Após investigações cuidadosas na estrutura morfológica dos dispositivos, percebeu-se que todos eles apresentavam buracos em sua estrutura – alguns desses puderam ser observados a “olho nu”; outros, com o auxílio de um microscópio óptico. As imagens de MEV apresentadas pela figura 3.57 mostram a análise dessas estruturas, que podem ser consideradas como grandes, levando-se em consideração que a magnificação das imagens

é de apenas 1000 vezes.

Sobre as imagens mencionadas acima, foi efetuada uma análise de EDS, a fim de identificar qual seria a fonte dessa imperfeição. Sendo assim, como pode ser notado no mapeamento de composição à direita da figura 3.57, observou-se que ambos os buracos são devidos ao crescimento do CIS, e não nos filmes de FTO, ou CdS. Embora aqui tenhamos apresentado esse tipo de análise apenas para um dispositivo utilizando CdS, os mesmos defeitos foram notados nos dispositivos que empregaram o IS.

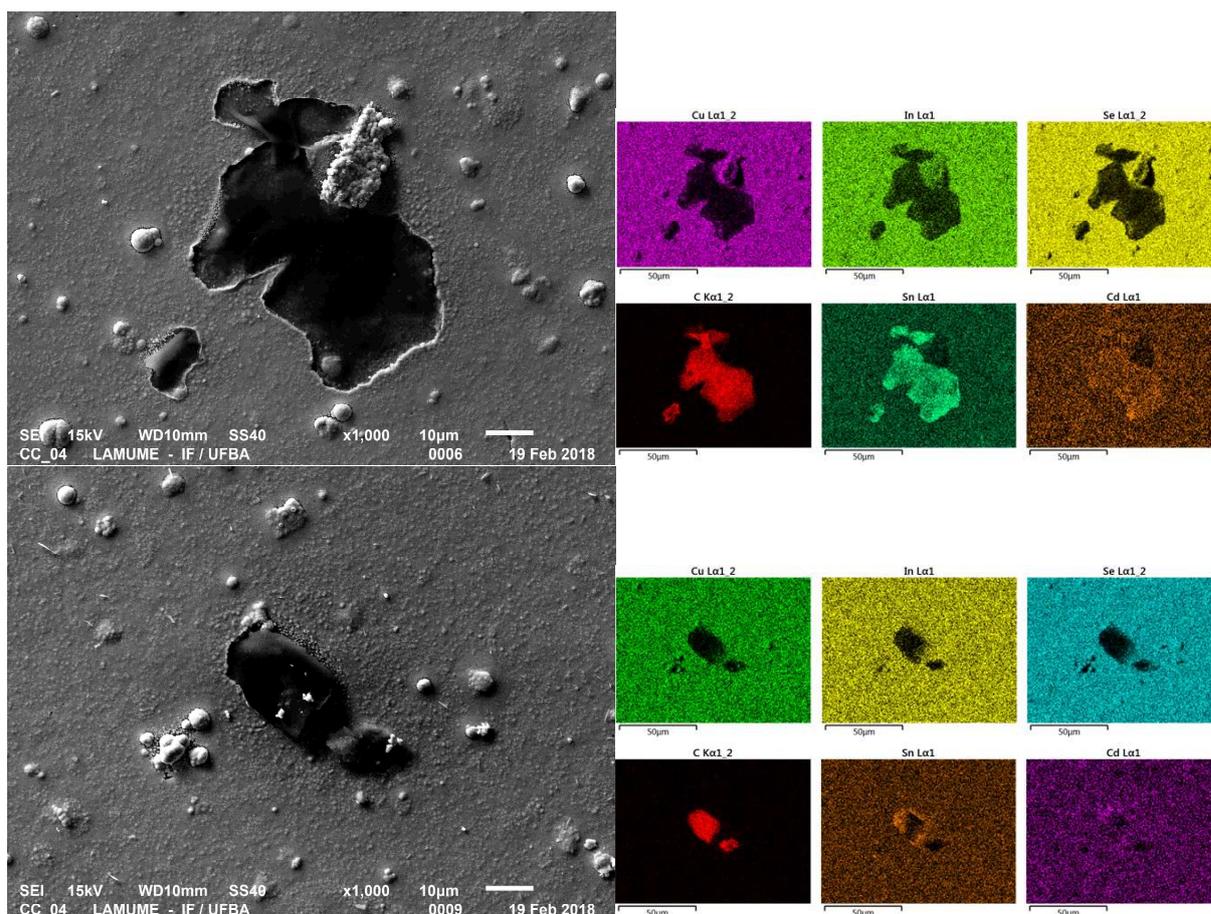


FIGURA 3.57 – Imagens de MEV enfatizando buracos na amostra CC-04 (*esquerda*). Mapeamento de composição realizado por EDS (*direita*).

A detecção desses buracos foi fato essencial para explicar diversas questões referentes ao comportamento dos dispositivos montados. A primeira questão é concernente ao depósito de molibdênio, que gerava um curto circuito. Sabendo da existência dos buracos, e dos filmes da camada “buffer” com espessura reduzida, os átomos de Mo, lançados em direção ao substrato contendo FTO/bufer/CIS, findavam-se encontrando com buracos, “furando” a segunda camada e se depositando sobre alguns pontos do FTO. Com isso, explica-se o curto circuito entre essas duas camadas.

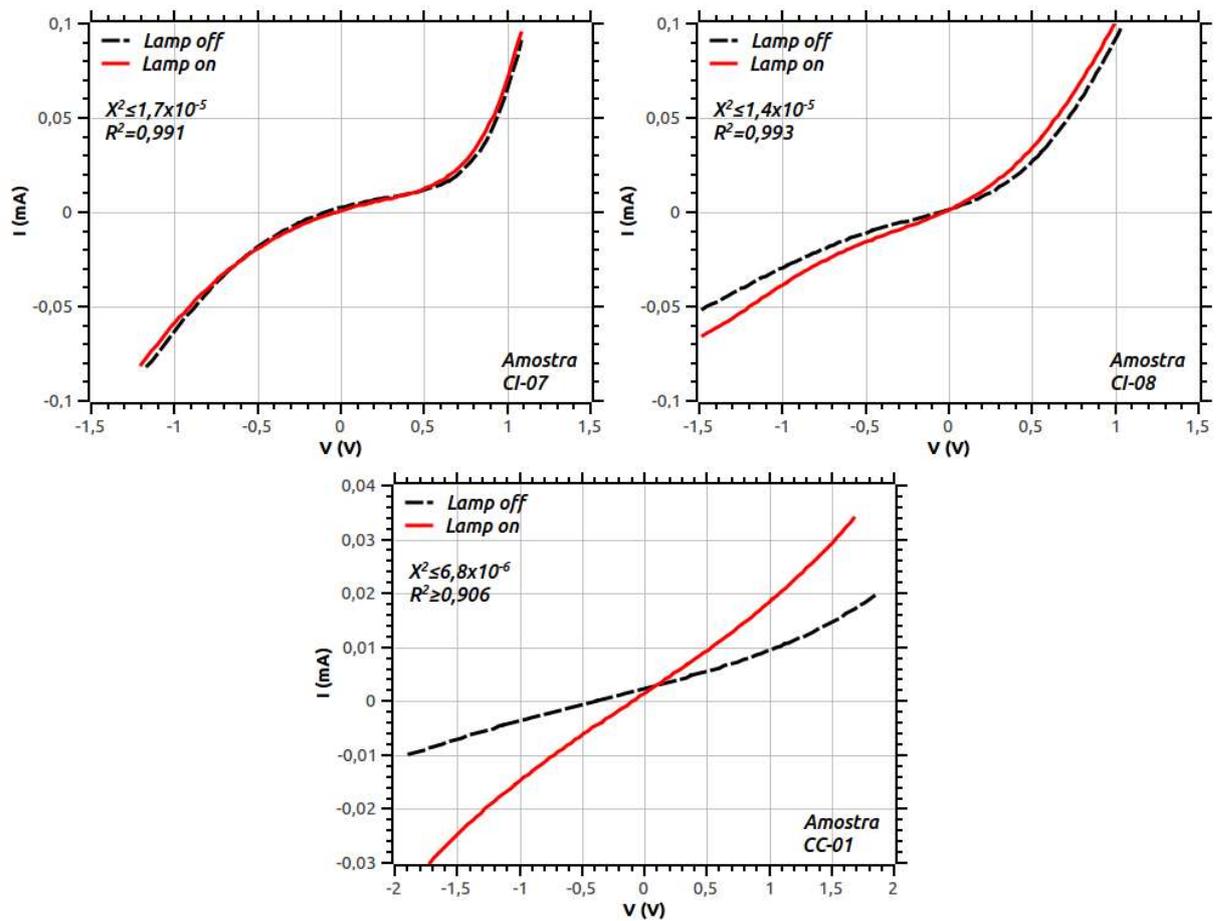
A segunda questão em torno dos buracos no filme de CIS é que o curto circuito gerado atua como um centro de recombinação para as cargas (buracos/elétrons) que foram

geradas pela absorção da luz, na região de depleção. Esse centro de recombinação diminui a corrente gerada pelo dispositivo, e pode explicar o fato de não se ter um nível de corrente não-nula para a tensão zero, durante a iluminação.

O mapeamento das anomalias na amostra CC-04 também evidenciou uma quantidade considerável de carbono (44 At% para imagem superior e 22 At% para a imagem inferior), depositado naturalmente sobre as amostras por não estarem condicionadas numa atmosfera completamente limpa. Entretanto, é bom ressaltar que esse carbono se concentrou especialmente na região dos buracos do filme de CIS. Uma hipótese é que esse carbono estivesse aí antes da deposição do CIS; nesse caso, o carbono é a fonte da não-aderência do CIS.

A partir das tabelas 3.32 e 3.33 é possível notar uma tendência de distinção entre os resultados obtidos para os dispositivos que empregaram o CIS desenvolvido a partir da eletrodeposição a corrente contínua, ou pulsada. Para um maior detalhamento da análise, a tabela 3.32 agrupa os resultados em função da espessura do IS; em cada grupo se confrontam os resultados para a eletrodeposição contínua, ou pulsada. Por grupo, os dados mostraram que a eletrodeposição pulsada do CIS levou a dispositivos que apresentaram menor tensão sob efeito da iluminação – as únicas amostras que quebram esse comportamento empregam o IS com espessura de 50 nm. Essa mesma tendência é observada para o emprego do CdS com espessura de 387 nm, tabela 3.33. Infelizmente não foram desenvolvidos dispositivos que empregassem o CIS crescido com a técnica da eletrodeposição pulsada para as demais espessuras adotadas para o CdS, o que inviabiliza a continuação dessa análise.

As curvas experimentais I_xV apresentadas nessa seção são muito ruidosas, o que se deve ao limite de conversão analógico-digital do osciloscópio empregado no registro das tensões sobre os elementos de circuito. A fim de tentar contornar o problema desse ruído e, assim, estabelecer uma comparação mais nítida entre as curvas registradas em função da iluminação, se resolveu ajustar as curvas experimentais a partir de uma função polinomial de grau 6. A priori, foram escolhidas as amostras que apresentaram melhores resultados, para cada um dos materiais utilizados como “buffer”. Tendo submetido essas ao ajuste polinomial, se obtiveram as curvas apresentadas na figura 3.58. Essas confirmaram o comportamento que já havia sido previsto através dos gráficos das figuras 3.55 e 3.56: a iluminação das amostras não leva a uma alteração do nível de corrente a tensão zero.

FIGURA 3.58 – Ajuste de curvas experimentais $I \times V$.

4 Conclusões e Perspectivas

4.1 CuInSe₂

- O processo de caracterização experimental dos filmes de CuInSe₂ indica que se conseguiu chegar a bons filmes policristalinos de CIS: composição atômica próxima da estequiometria, apresentando uma concentração de cobre ligeiramente abaixo do ideal – apresentam-se como um semicondutor tipo-*p*; alto grau de cristalinidade, com grãos que possuem uma média de diâmetro em torno de 32,7 nm; presença de defeitos (identificados através da espectroscopia Raman), entretanto com amplitude vibracional baixa em relação às vibrações características dos cristais de CIS; homogeneidade na morfologia da superfície, embora haja certa rugosidade; absorção alta na região do visível ($7 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$) e *gap* direto de energia de 1.0 eV.
- A perspectiva quanto ao processo de crescimento do CIS é tentar controlar melhor os parâmetros da eletrodeposição. Isso vai permitir o ajuste das quantidades de massa do índio, que se apresentou igual, ou menor que a massa do cobre para a maioria das amostras. É necessário, também, desenvolver as medidas elétricas que possam caracterizar esse material, lembrando que a dificuldade se encontra no fato do CIS estar depositado sobre o FTO, que possui uma característica altamente condutora. Além disso, há também a perspectiva de desenvolver o estudo experimental para a caracterização dos defeitos nesse material via espectroscopia de capacitância.
- Os estudos de nucleação e crescimento do CIS por eletrodeposição, utilizando o modelo clássico de nucleação, mostraram que a hipótese dos cristalitos com formato hemisférico é adequada para o caso do filme depositado sobre o eletrodo de carbono vítreo. Nesse caso, a nucleação do CIS é instantânea, como também se observou o acordo entre as variáveis de ajuste e as medidas experimentais para a densidade de sítios ativos e o coeficiente de difusão. Por outro lado, ao estudar o caso da deposição sobre o FTO, foram observadas algumas inconsistências entre o modelo e as medidas experimentais, o que mostra a necessidade de revisão para a hipótese da geometria dos núcleos.

- Os resultados teóricos, obtidos por DFT, foram realizados sobre uma estrutura cristalina perfeita, com parâmetros de rede $a=5,896 \text{ \AA}$ e $c=11,78 \text{ \AA}$, o que pode levar a divergências em relação aos resultados experimentais, pois esses tratam de uma amostra real, policristalina e defeituosa (embora esses não tenham sido caracterizados). Tendo essa limitação em mente, os resultados para a calcopirita, utilizando potencial de troca e correlação com a parametrização PBE, confirmam a característica de um material semiconductor de *gap* direto, com topo da banda de valência dominada pelos estados $3d$ do cobre e $\text{Se-}4p$ – essa região da banda de valência apresenta um pequeno *gap* dentro dela. Uma vez que o método evidenciou limitações para descrever a medida experimental da banda de valência, como também a subestimação do *gap* de energia, utilizou-se a correção da interação Coulombiana no sítio (U), como também o uso do potencial de troca mBJ e a composição mBJ+U. Dentre esses resultados, o que melhor descreveu o *gap* foi o método mBJ+U (conseguindo 0,98 eV); entretanto, não se conseguiu cálculos da estrutura de bandas, ou óptica com o potencial mBJ. Quanto à DOS que melhor ajustou a medida experimental para a banda de valência do CIS (através do XPS), essa foi gerada pelo método PBE+U. Além disso, os resultados dos cálculos PBE+U+tesoura geraram a função dielétrica que gerou excelentes resultados ao ajustar espectros ópticos experimentais.
- No que tange o desenvolvimento futuro de cálculos computacionais, há a perspectiva de se testar o método *GW* em outros aglomerados computacionais que permitam melhores recursos. O mesmo se aplica aos cálculos de dinâmica de rede com DFPT. Outra perspectiva é realizar o estudo de defeitos no CIS, para assim melhor entender o material que está sendo crescido no laboratório. E, também, continuar tentando os resultados via potenciais mBJ.

4.2 In_2Se_3

- O desenvolvimento de filmes de In_2Se_3 por eletrodeposição foi alcançado com sucesso. As amostras apresentam características predominantes da fase $\alpha\text{-H}$, mas com alguns traços, pouco intensos, das fases $\alpha\text{-R}$. Após essas amostras passarem pelo tratamento térmico, também aparecem traços característicos da fase β , embora a transição completa para a fase β ocorra apenas para a temperatura 473°C – confirmada aqui com uma medida realizada a 500°C . Também foi possível observar que o tratamento térmico impacta sobre as medidas de espectroscopia Raman, diminuindo a intensidade dos defeitos em relação às vibrações características do IS. Não houve influência sobre as medidas ópticas, a não ser pela melhoria na homogeneidade na superfície das amostras, que passou a ser mais plana, como ficou evidenciado pelo aumento do padrão de interferência.

- O processo de eletrodeposição obteve sucesso ao gerar filmes com composição próxima ao ideal e apresentou desvios pequenos, com até 4% em relação à estequiometria – claro, o recozimento também se incumbiu de promover o controle da concentração atômica. Esses filmes mostraram características de um semicondutor do tipo-*n*, com *gap* experimental direto (avaliado a partir das curvas de absorção) de 1,38 eV.

4.3 CdS

- Os resultados mostram que os melhores parâmetros para a eletrodeposição do CdS envolvem uma solução com temperatura controlada através de um banho termostático a 70°C, além de pH da solução de depósito em torno de 4 (nossas amostras foram crescidas com pH=4,3). Com isso, se conseguiu filmes policristalinos, homogêneos, trazendo características de um semicondutor do tipo-*n*, simetria hexagonal e com um percentual de enxofre ligeiramente maior (8%) que o cádmio, para as melhores amostras. De fato, se observou que a variação da composição dos filmes está mais ligada à acidez da solução, uma vez que essa controla a disponibilidade de enxofre.
- O tratamento térmico teve efeito sobre o controle da concentração atômica e sobre as medidas de espectroscopia Raman, que mostraram um aumento na intensidade do sinal característico do CdS. Entretanto, não foram observadas alterações nas medidas de DRX e espectroscopia óptica.
- A modelagem das medidas ópticas não obteve um ajuste tão preciso, mas, em geral, conseguiu descrever o comportamento dos filmes. Assim, se obteve um *gap* de energia de 2,1 eV (observado experimentalmente como 2,3 eV) para esse material.
- As perspectivas são de continuar os estudos das condições de eletrodeposição para essa amostra, em especial no que tange à temperatura da solução de depósito. Também é necessário desenvolver uma célula eletrolítica com vedação especial, uma vez que a solução de trabalho é aquosa e acaba gerando muitos vapores devido às temperaturas próximas à de ebulição da água.

4.4 FTO e Mo

- O FTO apresentou estrutura cristalina com forte distorção na relação de intensidade dos picos de difração do SnO₂, indicando uma alta dopagem por flúor. Além disso, a espectroscopia Raman confirmou as vibrações características do SnO₂. A concentração de portadores deste material foi de $1,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, levando a uma tran-

sição transmissor/refletor para o comprimento de onda de $1,56 \mu\text{m}$. Além disso, a resistividade do material foi determinada como $\rho=4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$.

- As perspectivas são de trabalhar com filmes de FTO um pouco menos espessos, a fim de evitar perdas por atenuação da radiação nessa camada. Quanto ao molibdênio, as perspectivas são de estudar o controle de pressão de argônio na câmara de sputtering e, assim, controlar melhor as propriedades de reflexão e resistividade desse material.
- O filme de molibdênio teve a sua refletividade estudada, demonstrando comportamento similar ao encontrado na literatura. Os resultados de DRX apontaram difração referente ao plano (200) sendo a mais intensa; o tamanho médio dos grãos foi calculado como $21,9 \text{ nm}$. Além disso, sua resistividade elétrica foi determinada, com a limitação do conhecimento preciso da espessura das amostras, pelo método de quatro pontas, com valores entre $(2,1 \pm 0,9) \times 10^{-3}$ e $(1,33 \pm 0,06) \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$.

4.5 Dispositivo

- Os materiais escolhidos para a montagem da célula fotovoltaica seguem as indicações apontadas na seção 2.1, com $E_{g_{CIS}}=1 \text{ eV}$, $E_{g_{CdS}}=2,3 \text{ eV}$, $E_{g_{IS}}=1,38 \text{ eV}$ e $E_{g_{FTO}}=3,6 \text{ eV}$. Além disso, seus índices de refração, determinados através do processo de modelagem para o comprimento de onda $\lambda=600 \text{ nm}$, são: $n_{CIS}=2,76$; $n_{CdS}=2,06$; $n_{IS}=2,33$; $n_{FTO}=1,89$; $n_{vidro}=1,46$. Infelizmente, não foi possível determinar as concentrações de portadores para os filmes eletrodepositados sobre o FTO, uma vez que o método de van der Pauw não gera resultados seguros para amostras sobre filmes com condutividade alta. O estudo do alinhamento de bandas também ficou comprometido, afinal não se teve acesso a medidas de XPS para as amostras de IS e CdS.
- Os dispositivos fotovoltaicos foram montados com sucesso, tendo utilizado o IS, ou CdS, como camada “buffer”. A caracterização elétrica desses dispositivos mostrou que eles são fotossensíveis e que sua iluminação gera o aumento dos portadores livres, contribuindo para a queda da resistência através desses. Ainda, para todos os casos, se observou a geração de uma tensão entre os terminais do dispositivo após tê-lo iluminado.
- As curvas $I \times V$ usando o IS como camada “buffer” mostraram a formação de uma junção $p-n$, levando a curvas com a característica de um diodo. Com relação às curvas $I \times V$ geradas pelos dispositivos usando o CdS como “buffer”, essas apresentaram um comportamento não-linear. Entretanto o seu aspecto não mostra característica de uma junção $p-n$. Para ambos os casos, após iluminar as células, se esperava que

as curvas apresentassem um aumento para a corrente à tensão zero, mas isso não foi observado.

- Uma vez que foram observados buracos no filme de CIS, a perspectiva é voltar ao estudo do CIS para tentar contornar tal falha, além do que já foi proposto como perspectivas de trabalho para essa camada. Com relação às perspectivas específicas para o CdS, também é necessário uma melhoria de suas características físicas a fim de se obter uma junção com o CIS característica de um diodo. Com isso, se espera um avanço dos resultados já apresentados neste trabalho.
- Como uma perspectiva geral, é necessário resolver todos os problemas tecnológicos relacionados aos filmes que compõem o dispositivo (FTO, CdS, IS, CIS, Mo), a saber: melhorar sua composição, homogeneidade, além de evitar as falhas (buracos) durante seu desenvolvimento. Espera-se que ao solucionar tais problemas seja possível alcançar uma junção $p-n$, mas também gerar um nível de tensão em função da iluminação do dispositivo.
- É necessário estudar o alinhamento das bandas de energia entre os materiais e determinar as densidades de portadores livres, a fim de ganhar conhecimento teórico acerca das duas montagens experimentais propostas aqui para o dispositivo fotovoltaico.

Referências

- MAGALHÃES, Éverton C. S. **Propriedades Ópticas de Filmes Finos de Dióxido de Estanho Puro e Dopado com Flúor**. Dissertação de Mestrado, 2006.
- AGRAWAL, P.; SACHDEVA, M.; SINGH, A.; SUTHAR, B.; BHARGAVA, A. Structural and optical properties of CdS thin films prepared by chemical bath deposition. In: PROCEEDINGS, A. C. (Ed.). [S.l.: s.n.], 2013. p. 165.
- ALONSO, M. I.; WAKITA, K.; PASCUAL, J.; GARRIGA, M.; YAMAMOTO, N. Optical functions and electronic structure of CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 , and CuGaS_2 . **Physical Review B**, v. 63, p. 075203, 2001.
- FALCÃO, V. D. **Fabricação de células solares de CdS/CdTe**. Dissertação de Mestrado, 2005.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and applications**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2001.
- BARONI, S.; GIRONCOLI, S. de; CORSO, A. D.; GIANNOZZI, P. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. **Reviews of Modern Physics**, v. 73, 2001.
- BECKE, A. D.; JOHNSON, E. R. A simple effective potential for exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, p. 221101, 2006.
- BELHADJ, M.; TADJER, A.; ABBAR, B.; BOUSAHLA, Z.; BOUHAFS, B.; AOURAG, H. Structural, electronic and optical calculations of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ternary chalcopyrites. **Physica Status Solidi**, v. 241, n. 11, p. 2516–2528, 2004.
- BERGSTRESSER, T. K.; COHEN, M. L. Electronic structure and optical properties of hexagonal CdSe, CdS, and ZnS. **Physical Review**, v. 164, n. 3, p. 692–698, 1967.
- BI, J.; AO, J.; JENG, M.-J.; YAO, L.; GAO, S.; SUN, G.; HE, Q.; ZHOU, Z.; SUN, Y.; XIAO, Y.-L.; CHANG, L.-B. Three-step vapor Se/ N_2 /vapor se reaction of electrodeposited Cu/In/Ga precursor for preparing CuInGaSe_2 thin films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 159, p. 352–361, 2017.
- BIRCH, F. Finite elastic strain of cubic crystals. **Physical Review**, v. 71, n. 11, p. 809–824, 1947.

- BISHT, H.; EUN, H. T.; MEHRTENS, A.; AEGERTER, M. A. Comparison of spray pyrolyzed FTO, ATO and ITO coatings for flat and bent glass substrates. **Thin Solid Films**, v. 351, p. 109–114, 1999.
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 50, p. 17953–17978, 1994.
- BÖER, K. W. **Handbook of the physics of thin-film solar cells**. Nova Iorque: Springer, 2013.
- BOURAIYOU, A.; AIDA, M.; MOSBAH, A.; ATTAF, N. Annealing time effect on the properties of CuInSe₂ grown by electrodeposition using two electrodes system. **Brazilian Journal of Physics**, v. 39, n. 3, p. 543–546, 2009.
- BRASIL. Relatório Síntese, **Balanco Energético Nacional 2013**: Ano base 2012. 2013.
- BRASIL. Relatório Síntese, **Balanco Energético Nacional 2017**: Ano base 2016. 2017.
- CALICCHIO, M. **Technological processes for CIGS based solar cells**. Tese de Doutorado, 2013.
- CANESTRARO, C. D. **Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: estudos de camadas ativas e eletrodos**. Tese de Doutorado, 2010.
- CANESTRARO, C. D.; OLIVEIRA, M. M.; VALASKI, R.; SILVA, M. V. da; DAVID, D. G.; PEPE, I.; SILVA, A. F. da; ROMAN, L. S.; PERSSON, C. Strong inter-conduction-band absorption in heavily fluorine doped tin oxide. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 1874–1879, 2008.
- CHAPARRO, J. M. **Estudo de filmes finos de In₂Se₃ por espectroscopia Raman**. Dissertação de mestrado, 2015.
- DAVID, D. G. F. Comunicação privada, **Cálculo da estrutura eletrônica do CIS com AbInit**. 2015.
- DAVID, D. G. F.; SILVA, M. V. S. da; CERQUEIRA, J. da C.; BARGIELA, P.; SILVA, T. S. da. Fabrication and characterization of transparent-conductive tin-oxide films obtained by spray pyrolysis for solar energy conversion: Proceedings of the 2014 international conference on energy and environment. In: **Energy and Environment**. [S.l.: s.n.], 2014. v. 24, p. 53–70.
- DEEPA, K.; VIJAYAKUMAR, K.; SUDHAKARTHA, C. Lattice vibrations of sequentially evaporated CuInSe₂ by Raman microspectrometry. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 15, p. 120–124, 2012.
- DIAS, A. do L. **Fabricação de filmes finos de CuInSe₂ por eletrodeposição pulsada para aplicação em células fotovoltaicas**. Dissertação de Mestrado, 2015.
- DONALDSON, J.; MOSER, W.; SIMPSON, W. The structure of the red modification of tin(ii)oxide. **Acta Crystallographica**, v. 16, p. A22–A22, 1963.

- DUDAREV, S. L.; BOTTON, G. A.; SAVRASOV, S. Y.; HUMPHREYS, C. J.; SUTTON, A. P. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. **Physical Review B**, v. 57, n. 3, p. 1505–1509, 1998.
- FATELEY, W. G.; MCDEVITT, N. T.; BENTLEY, F. F. Infrared and Raman selection rules for lattice vibrations: The correlation method. **Applied Spectroscopy**, v. 25, n. 2, p. 155–173, 1971.
- FERNANDES, J. A. de S. **Análise comparativa dos processos CBD e CSS de crescimento de filmes finos de CdS para fabricação de células solares de CdS/CdTe**. Tese de Doutorado, 2009.
- FONTANÉ, X.; IZQUIERDO-ROCA, V.; CALVO-BARRIO, L.; GARCIA, J. Álvarez; PÉREZ-RODRÍGUEZ, A.; MORANTE, J. R.; WITTE, W. In-depth resolved Raman scattering analysis of secondary phases in Cu-poor CuInSe₂ based thin films. **Applied Physics Letters**, v. 95, p. 121907, 2009.
- FREITAS, F. E. **Célula solar de SnO₂/TiO₂ preparada por spray-pirólise ativada com corante orgânico**. Dissertação de Mestrado, 2006.
- GHOSH, A.; THANGAVEL, R.; RAJAGOPALAN, M. Electronic and optical modeling of solar cell compound CuXY₂ (X=In, Ga, Al; Y=S, Se, Te): first-principles study via Tran-Blaha-modified Becke-Johnson exchange potential approach. **Journal of Material Science**, v. 50, p. 1710–1717, 2015.
- GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G. L.; COCCIONI, M.; DABO, I.; Dal Corso, A.; GIRONCOLI, S. de; FABRIS, S.; FRATESI, G.; GEBAUER, R.; GERSTMANN, U.; GOUGOUSSIS, C.; KOKALJ, A.; LAZZERI, M.; MARTIN-SAMOS, L.; MARZARI, N.; MAURI, F.; MAZZARELLO, R.; PAOLINI, S.; PASQUARELLO, A.; PAULATTO, L.; SBRACCIA, C.; SCANDOLO, S.; SCLAUZERO, G.; SEITSONEN, A. P.; SMOGUNOV, A.; UMARI, P.; WENTZCOVITCH, R. M. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 39, p. 395502 (19pp), 2009. Disponível em: <<http://www.quantum-espresso.org>>.
- GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: Como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639–647, 2013.
- GROOT, C. H. de; MOODERA, J. S. Growth and characterization of a novel In₂Se₃ structure. **Journal of Applied Physics**, v. 89, p. 4336–4340, 2001.
- GRZETA, B.; POPOVIC, S.; COWLAM, N.; CELUSTKA, B. Low-temperature X-Ray diffraction examination of In₂Se₃. **Journal of Applied Crystallography**, v. 24, p. 340–341, 1990.
- GUIZZETTI, G.; MELONI, F. Electronic properties of the random defect M₂^{III}X₃^{VI} semiconductors. **Il Nuovo Cimento**, v. 1D, n. 4, p. 503–518, 1982.
- GUNAWARDENA, G.; HILLS, G.; MONTENEGRO, I.; SCHARIFKER, B. Electrochemical nucleation: Part I. general considerations. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 138, p. 225–239, 1982.

- HANAWALT, J. D.; RINN, H. W.; FREVEL, L. K. Chemical analysis by X-Ray diffraction. **Industrial and Engineering Chemistry: Analytical Edition**, v. 10, p. 457–512, 1938.
- HUANG, C.-H.; CHENG, H.-L.; CHANG, W.-E.; HUANG, M. Y.; CHIEN, Y.-J. Investigations of sputtered mo layers on soda-lime glass substrates for CIGS solar cells. **Semiconductor Science and Technology**, v. 27, n. 11, p. 115020–115029, 2012.
- HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 276, n. 1365, p. 238–257, 1963.
- IKEDA, S.; KAMAI, R.; LEE, S. M.; YAGI, T.; HARADA, T.; MATSUMURA, M. A superstrate solar cell based on $\text{In}_2(\text{Se,S})_3$ and $\text{CuIn}(\text{Se,S})_2$ thin films fabricated by electrodeposition combined with annealing. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, p. 1446–1451, 2011.
- ILIEVA, M.; DIMOVA-MALINOVSKA, D.; RANGUELOV, B.; MARKOV, I. High temperature electrodeposition of cds thin films on conductive glass substrates. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 11, n. 49, p. 10025–10031, 1999.
- JAFFE, J. E.; ZUNGER, A. Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS_2 , CuGaS_2 , CuInS_2 , CuAlSe_2 , CuGaSe_2 , and CuInSe_2 . **Physical Review B**, v. 28, n. 10, p. 5822–5847, 1983.
- JASINSKI, J.; SWIDER, W.; WASHBURN, J.; LILIENTAL-WEBER, Z.; CHAIKEN, A.; NAUKA, K.; GIBSON, G. A.; YANG, C. C. Crystal structure of $\kappa\text{-In}_2\text{Se}_3$. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 23, p. 4356–4358, 2002.
- JELLISON-JR., G. E.; MODINE, F. A. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 3, p. 371–373, 1996.
- JUBAULT, M.; RIBEAUCOURT, L.; CHASSAING, E.; RENOU, G.; LINCOT, D.; DONSANTI, F. Optimization of molybdenum thin films for electrodeposited CIGS solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, p. S26–S31, 2011.
- KANG, S. H.; KIM, Y.-K.; CHOI, D.-S.; SUNG, Y.-E. Characterization of electrodeposited CuInSe_2 (CIS) film. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 4433–4438, 2006.
- KAWASHIMA, T.; ADACHI, S.; MIYAKE, H.; SUGIYAMA, K. Optical constants of CuGaSe_2 and CuInSe_2 . **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 9, p. 5202–5209, 1998.
- KEMELL, M.; RITALA, M.; SALONIEMI, H.; LESKELÄ, M.; SAJAVAARA, T.; RAUHALA, E. One-step electrodeposition of Cu_{2-x}Se and CuInSe_2 thin films by the induced co-deposition mechanism. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 147, n. 3, p. 1080–1087, 2000.
- KHALILOVA, K.; SHIM, Y.; HASANOV, I.; ASABA, R.; WAKITA, K.; MAMEDOV, N. Spectroscopic ellipsometry studies of as-prepared and annealed CdS:O thin films. **Physica Status Solidi C**, v. 12, n. 6, p. 592–595, 2015.

- KIM, N.-O.; KIM, H.-G.; LIM, H.-J.; LEE, C.-I.; JIN, M.-S.; YOON, C.-S.; KIM, W.-T. Electrical and optical properties of α -In₂Se₃ single crystals with an indium excess. **Journal of Korean Physical Society**, v. 38, n. 4, p. 405–408, 2001.
- KLEINFELD, M.; WIEMHÖFER, H.-D. Chemicals diffusion coefficients and stability of CuInS₂ and CuInSe₂ from polarization measurements with point electrodes. **Solid State Ionics**, v. 28-30, p. 1111–1115, 1988.
- KNIGHT, K. S. The crystal structures of CuInSe₂ and CuInTe₂. **Materials Research Bulletin**, v. 27, p. 161–167, 1992.
- KODIGALA, S. R. **Thin Films and Nanostructures: Cu(In_{1-x}Gax)Se₂ based thin film solar cells**. Burlington: Academic Press, 2010.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.
- KRESSE, G.; FURTHMULLER, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. **Computational Materials Science**, v. 6, p. 15–50, 1996.
- KRESSE, G.; FURTHMULLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical Review B**, v. 54, p. 11169, 1996.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. **Physical Review B**, v. 47, p. 558, 1993.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. **Physical Review B**, v. 49, p. 14251, 1994.
- KUMAR, S.; PANDEY, S.; AULUCK, S. Tran Blaha modified Becke-Johnson potential band structure including spin orbit interaction. **Advances in Optoelectronic Materials**, v. 2, p. 10–17, 2014.
- LADE, S.; UPLANE, M.; LOKHANDE, C. Studies on the electrodeposition of CdS films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 53, p. 239–242, 1998.
- LAMOURI, R.; SALMANI, E. M.; EZ-ZAHRAOUI, H.; BENYOUSSEF, A. Band-gap engineering of CdS, CdSe and ZnSe: First-principles calculations. In: IEEE (Ed.). [S.l.: s.n.], 2016.
- LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, p. 102–113, 1978.
- LAZARD. Relatório, **Lazard's levelized cost of energy analysis**: Versão 11.0. 2017.
- LEWANDOWSKA, R.; BACEWICZ, R.; FILIPOWICZ, J.; PASZKOWICZ, W. Raman scattering in α -In₂Se₃ crystals. **Materials Research Bulletin**, v. 36, p. 2577–2583, 2001.

- LI, J.; ZHAO, X.; XIA, D. Electrodeposition and characterization of CuInSe₂ thin films for solar cells. **Journal of of Wuhan University of Technology-Materials**, v. 22, n. 1, p. 140–143, 2007.
- LI, L.; MA, Y.; GAO, G.; WANG, W.; GUO, S.; YOU, J.; XIE, J. Fabrication and characterization of copper-indium-diselenide (CuInSe₂, CIS) thin film using one-step electro-deposition process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 658, p. 774–779, 2016.
- LI, Y.; SHAIKH, S. S.; MENEZES, S. Film growth mechanism for electrodeposited copper indium selenide compounds. **Thin Solid Films**, v. 524, p. 20–25, 2012.
- LIKFORMAN, P. A.; CARRÉ, D.; HILLEL, R. Structure cristalline du séléniure d'indium In₂Se₃. **Acta Crystallographica**, B34, p. 1–5, 1978.
- LIMA, F. A. de S. **Eletrodeposição de filmes finos de CdTe para aplicação em células solares fotovoltaicas**. Dissertação de Mestrado, 2010.
- LIMA, J. C. **Fabricação de filmes finos de SnO₂:F por spray pirólise**. Dissertação de Mestrado, 2013.
- LIU, F.; HUANG, C.; LAI, Y.; LI, Z. Z. J.; LIU, Y. Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ thin films by pulse electrodeposition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. L129–L133, 2011.
- LU, C.; ZHANG, L.; ZHANG, Y.; LIU, S.; LIU, G. Fabrication of CdS/CdSe bilayer thin films by chemical bath deposition and electrodeposition, and their photoelectrochemical properties. **Applied Surface Science**, v. 319, p. 278–284, 2014.
- LYU, D. Y.; LIN, T. Y.; CHANG, T. W.; LAN, S. M.; YANG, T. N.; CHIANG, C. C.; CHEN, C. L.; CHIANG, H. P. Structural and optical characterization of single-phase γ -In₂Se₃ films with room-temperature photoluminescence. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 499, p. 104–107, 2010.
- MADELUNG, O. **Semiconductors: Data handbook**. [S.l.]: Springer, 2004.
- MANHANINI, C. de S.; JUNIOR, H. R. P. Caracterização de filmes de Cu_{1-x}In_xSe₂ depositados por spray-pirólise. In: **I Encontro de Engenharia, Ciência de Materiais e Inovação do Estado do Rio de Janeiro**. [S.l.: s.n.], 2015. p. 119–125.
- MARSILLAC, S.; MANGALE, N.; GADE, V.; KHARE, S. Structural and electronic properties of β -In₂X₃ (X = O, S, Se, Te) using ab initio calculations. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 5679–5683, 2011.
- MASSACCESI, S.; SANCHEZ, S.; VEDEL, J. Electrodeposition of indium selenide In₂Se₃. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 412, p. 95–101, 1996.
- METIN, H.; ERAT, S.; DURMUS, S.; ARI, M. Annealing effect on CdS/SnO₂ films grown by chemical bath deposition. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 5076–5081, 2010.
- MINOURA, S.; KODERA, K.; MAEKAWA, T.; MIYAZAKI, K.; NIKI, S.; FUJIWARA, H. Dielectric function of Cu(In,Ga)Se₂-based polycrystalline materials. **Journal of Applied Physics**, v. 113, p. 63505, 2013.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillonin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, n. 12, p. 5188–5192, 1976.

MONSHI, A.; FOROUGH, M. R.; MONSHI, M. R. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. 2, p. 154–160, 2012.

MORKEL, M.; WEINHARDT, L.; LOHMÜLLER, B.; HESKE, C.; UMBACH, E.; RIEDL, W.; ZWEIGART, S.; KARG, F. Flat conduction-band alignment at the CdS/CuInSe₂ thin-film solar-cell heterojunction. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 27, p. 4482, 2001.

NARITA, N.; NAGAI, S.; SAITO, S.; NAKAO, K. Band structure of layered semiconductor α -In₂Se₃. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 60, n. 4, p. 1279–1285, 1991.

NINOMIYA, S.; ADACHI, S. Optical properties of wurtzite CdS. **Journal of Applied Physics**, v. 78, n. 2, p. 1183–1190, 1995.

NUSIMOVICI, M. A.; BIRMAN, J. L. Lattice dynamics of wurtzite: Cds. **Physical Review**, v. 156, n. 36, p. 925–938, 1967.

ODA, Y.; MATSUBAYASHI, M.; MINEMOTO, T.; TAKAKURA, H. Fabrication of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cell absorbers from electrodeposited bilayers. **Current Applied Physics**, v. 10, p. S146–S149, 2010.

OLIVEIRA, L. L. de. **Obtenção por Spin Coating de filmes finos do sistema Cu(In,Ga)(S,Se)₂ e caracterização microestrutural e de propriedades de interesse para utilização como camadas absorvedoras em células fotovoltaicas**. Dissertação de Mestrado, 2008.

OLIVEIRA, V. Comunicação privada, **Optimização de um sistema de pirólise de spray para a produção de filmes finos de SnO₂:F**. 2017.

OSAMURA, K.; MURAKAMI, Y.; TOMIIE, Y. Crystal structures of α - and β -indium selenide, In₂Se₃. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 21, p. 1848, 1966.

PALACIOS-PADRÓS, A.; CABALLERO-BRIONES, F.; SANZ, F. Enhancement in as-grown CuInSe₂ film microstructure by a three potential pulsed electrodeposition method. **Electrochemistry Communications**, v. 12, p. 1025–1029, 2010.

PARLAK, C.; ERYIGIT, R. Ab initio vibrational and dielectric properties of the chalcopyrite CuInSe₂. **Physical Review B**, v. 66, p. 165201, 2002.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, p. 5048, 1981.

PEREIRA, D. R. de O. **Construção e caracterização de célula solar tipo barreira Schottky CdTe/Al**. Dissertação de Mestrado, 2011.

- PEREIRA, E. B.; MARTINS, F. R.; ABREU, S. L. de; RÜTHER, R. **Atlas brasileiro de energia solar**. 2006.
- PEREZ-ALBUERNE, E. A.; TYAN, Y. S. Photovoltaic materials. **Science**, v. 208, p. 902–907, 1980.
- PFITZNER, A.; LUTZ, H. D. Redetermination of the crystal structure of γ -In₂Se₃ by twin crystal X-Ray method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 124, p. 305–308, 1996.
- POPOVIC, S.; TONEJC, A.; GRZETA-PLENKOVIC, B.; CELUSTKA, B.; TROJKO, R. Revised and new crystal data for indium selenides. **Journal of Applied Crystallography**, v. 12, p. 416–420, 1979.
- QU, J.-Y.; GUO, Z.-F.; PAN, K.; ZHANG, W.-W.; WANG, X.-J. Cu(In,Ga)Se₂ absorbers prepared by electrodeposition for low-cost thin-film solar cells. **Rare Metals**, v. 36, p. 729–736, 2017.
- RAKSHANI, A. E.; MAKDISI, Y.; RAMAZANIYAN, H. A. Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films. **Journal of Applied Physics**, v. 83, p. 1049–1057, 1998.
- REN, T.; YU, R.; ZHONG, M.; SHI, J.; LI, C. Microstructure evolution of CuInSe₂ thin films prepared by single-bath electrodeposition. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 95, p. 510–520, 2011.
- RIBEIRO, Y. H. L. **Estudo de fônons e propriedades ópticas em filmes finos de SnO₂ e TiO₂ por espectroscopia óptica a baixas temperaturas**. Dissertação de Mestrado, 2011.
- RINCÓN, C.; RAMÍREZ, F. J. Lattice vibrations of CuInSe₂ and CuGaSe₂ by Raman microspectrometry. **Journal of Applied Physics**, v. 72, n. 9, p. 4321–4324, 1992.
- SAIKIA, D.; PHUKAN, P. Fabrication and evaluation of CdS/PbS thin film solar cell by chemical bath deposition technique. **Thin Solid Films**, v. 562, p. 239–243, 2014.
- SAMANTILLEKE, A. P.; SAHAL, M.; ORTIZ, L.; CERQUEIRA, M. F.; MARÍ, B. Flexible CuInSe₂ photovoltaic cells fabricated by non-vacuum techniques. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 7272–7275, 2011.
- SAMPAIO, J. de S. Comunicação privada, **Ensaio sobre o crescimento de filmes finos de SnO₂ dopados por metais de transição**. 2017.
- SANTANA, R. J. **Desenvolvimento de filme fino de a-Si:H por pulverização catódica para aplicações fotovoltaicas**. Dissertação de Mestrado, 2011.
- SANTOS, E. S. dos. **Medida de condutividade de semicondutores à baixa temperatura**. Dissertação de Mestrado, 2009.
- SANTOS, T. N. dos. **Crescimento de filmes finos de SnO₂ e SnO₂:F por pirólise de spray e caracterização para aplicação em células solares**. Dissertação de Mestrado, 2015.

- SASIKALA, G.; DHANASEKARAN, R.; SUBRAMANIAN, C. Electrodeposition and optical characterisation of CdS thin films on ITO-coated glass. **Thin Solid Films**, v. 302, p. 71–76, 1997.
- SCHARIFKER, B.; HILLS, G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. **Electrochimica Acta**, v. 28, n. 7, p. 879–889, 1983.
- SCHARIFKER, B. R.; MOSTANY, J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. number density of active sites and nucleation rates per site. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 177, p. 13–23, 1984.
- SCHEER, R.; SCHOCK, H.-W. **Chalcogenide photovoltaics: physics, technologies, and thin film devices**. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- SCHMID, T.; SCHÄFER, N.; LEVCENKO, S.; RISSOM, T.; ABOU-RAS, D. Orientation-distribution mapping of polycrystalline materials by Raman microspectroscopy. **Scientific Reports**, v. 5, p. 18410, 2015.
- SCHULMEYER, T.; HUNGER, R.; KLEIN, A.; JAEGERMANN, W.; NIKI, S. Photoemission study and band alignment of the CuInSe₂ (001)/ CdS heterojunction. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 16, p. 3067, 2004.
- SCRAGG, J. J. **Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films for Photovoltaics: Synthesis and characterisation by electrochemical methods**. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
- SHAH, A.; TORRES, P.; TSCHARNER, R.; WYRSCH, N.; KEPPNER, H. Photovoltaic technology: the case for thin-film solar cells. **Science**, v. 285, p. 692–698, jul. 1999.
- SIEBENTRITT, S.; RAU, U. **Wide-Gap Chalcopyrite**. Berlin: Springer, 2006.
- SILVA, M. V. S. da. **Estudo de Filmes Finos de SnO₂ por Espectroscopia Infravermelha**. Dissertação de Mestrado, 2007.
- SILVA, M. V. S. da. **Estudo de filmes finos de CuInSe₂ para aplicação em células fotovoltaicas**. Tese de Doutorado, 2010.
- SOBOLEV, V. V.; SOBOLEV, V. V. Optical properties of imperfect In₂Se₃. **Semiconductors**, v. 37, n. 7, p. 757–762, 2003.
- TANINO, H.; MAEDA, T.; FUJIKAKE, H.; NAKANISHI, H.; ENDO, S.; IRIE, T. Raman spectra of CuInSe₂. **Physical Review B**, v. 45, n. 23, p. 13323–13330, 1992.
- TAO, X.; GU, Y. Crystalline-crystalline phase transformation in two-dimensional In₂Se₃ thin layers. **Nano Letters**, v. 13, p. 3501–3505, 2013.
- TAUNIER, S.; SICX-KURDI, J.; GRAND, P. P.; CHOMONT, A.; RAMDANI, O.; PARISSI, L.; PANHELEUX, P.; NAGHAVI, N.; HUBERT, C.; BEN-FARAH, M.; FAUVARQUE, J. P.; CONNOLLY, J.; ROUSSEL, O.; MOGENSEN, P.; MAHé, E.; GUILLEMOLES, J. F.; LINCOT, D.; O.KERREC. Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells and modules by electrodeposition. **Thin Solid Films**, v. 480–481, p. 526–531, 2005.

- THOMAS, B. **Formation and characterisation of indium selenide thin films by elemental evaporation**. Tese de doutorado, 1989.
- TRAJIC, J.; GILIC, M.; ROMCEVIC, N.; ROMCEVIC, M.; STANISIC, G.; HADZIC, B.; PETROVIC, M.; YAHIA, Y. Raman spectroscopy of optical properties in CdS thin films. **Science of Sintering**, v. 47, p. 145–152, 2015.
- TRAN, F.; BLAHA, P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. **Physical Review Letters**, v. 102, p. 226401, 2009.
- VALDÉS, M.; GOOSSENS, A.; VÁZQUEZ, M. Sulfurization of electrodeposited CuInSe₂-based solar cells. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, p. 860–865, 2011.
- VALDÉS, M.; VÁZQUEZ, M.; GOOSSENS, A. Electrodeposition of CuInSe₂ and In₂Se₃ on flat and nanoporous TiO₂ substrates. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 524–529, 2008.
- WANG, S.; HSU, C.; SHIOU, F.; HUANG, P.; WEN, D. Properties of the mo back contact for the formation of a thin-film photovoltaic absorber. **Journal of Electronic Materials**, v. 42, n. 1, p. 71–77, 2013.
- WEHR, G. **Desenvolvimento e comparação de células N⁺PN e N⁺PP⁺ em silício multicristalino**. Tese de Doutorado, 2011.
- WEI, S.-H.; ZHANG, S. B.; ZUNGER, A. First-principles calculation of band offsets, optical bowings, and defects in CdS, CdSe, CdTe, and their alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 3, p. 1304–1311, 2000.
- WENYI, L.; XUN, C.; QIULONG, C.; ZHIBIN, Z. Influence of growth process on the structural, optical and electrical properties of CBD-CdS films. **Materials Letters**, v. 59, p. 1–5, 2005.
- WESZKA, J.; DANIEL, P.; BURIAN, A.; BURIAN, A.; NGUYEN, A. Raman scattering in In₂Se₃ and InSe₂ amorphous films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 256, p. 98–104, 2000.
- WOOTEN, F. **Optical properties of solids**. Nova Iorque: Academic Press, 1972.
- WYCKOFF, R. W. G. **Crystal Structures: Molybdenum**. [S.l.: s.n.], 1963. 7–83 p.
- XU, Y.-N.; CHING, W. Y. Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals. **Physical Review B**, v. 48, n. 7, p. 4435–4451, 1993.
- YAMAMOTO, N. A. D. **Células solares orgânicas baseadas na estrutura heterojunção em bicamada e heterojunção de volume**. Tese de Doutorado, 2014.
- YEH, C.-Y.; LU, Z. W.; FROYEN, S.; ZUNGER, A. Zinc-blende–wurtzite polytypism in semiconductors. **Physical Review B**, v. 46, n. 16, p. 10086–10097, 1992.
- YU, Y.; ZHAO, G. D.; ZHENG, X. L.; WEI, Z. R. First-principle calculation of the dynamical and thermodynamic properties of CuInSe₂. **Chalcogenide Letters**, v. 13, n. 1, p. 15–25, 2016.

ZAKHAROV, O.; RUBIO, A.; BLASE, X.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Quasiparticle band structures of six II-VI compounds: ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, and CdTe. **Physical Review B**, v. 50, n. 15, p. 10780–10787, 1994.

ZAREBSKA, K.; SKOMPSKA, M. Electrodeposition of cds from acidic aqueous thiosulfate solution—investigation of the mechanism by electrochemical quartz microbalance technique. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 5731–5739, 2011.

ZELAYA-ANGEL, .; CASTILLO-ALVARADO, F. de L.; AVENDAILO-LOPEZ, J.; ESCAMILLA-ESQUIVEL, A.; CONTRERAS-PUENTE, G.; LOZADA-MORALES, R.; TORRES-DELGADOD, G. Raman studies in CdS thin films in the evolution from cubic to hexagonal phase. **Solid State Communications**, v. 104, n. 3, p. 161–166, 1997.

ZHANG, S. B.; WEI, S.-H.; ZUNGER, A.; KATAYAMA-YOSHIDA, H. Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor. **Physical Review B**, v. 57, n. 16, p. 9642–9656, 1998.

ZHANG, Y.; ZHANG, J.; GAO, W.; ABTEW, T. A.; WANG, Y.; ZHANG, P.; ZHANG, W. Near-edge band structures and band gaps of Cu-based semiconductors predicted by the modified Becke-Johnson potential plus an on-site coulomb U. **The Journal of Chemical Physics**, v. 139, p. 184706, 2013.

ZHAO, H.; PERSSON, C. Optical properties of Cu(In,Ga)Se₂ and Cu₂ZnSn(S,Se)₄. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 7508–7512, 2011.