

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Escola de Engenharia**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,  
Metalúrgica e de Materiais (PPGEM)**

**OBTENÇÃO POR *SPIN COATING* DE FILMES FINOS DO  
SISTEMA  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  E CARACTERIZAÇÃO  
MICROESTRUTURAL E DE PROPRIEDADES DE INTERESSE  
PARA UTILIZAÇÃO COMO CAMADAS ABSORVEDORAS EM  
CÉLULAS FOTOVOLTAICAS**

**Por**

**Leonardo Ladeira de Oliveira**

**Engenheiro de Materiais**

**Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia**

**Porto Alegre**

**2008**

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Escola de Engenharia**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,  
Metalúrgica e de Materiais (PPGEM)**

**OBTENÇÃO POR *SPIN COATING* DE FILMES FINOS DO  
SISTEMA  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  E CARACTERIZAÇÃO  
MICROESTRUTURAL E DE PROPRIEDADES DE INTERESSE  
PARA UTILIZAÇÃO COMO CAMADAS ABSORVEDORAS EM  
CÉLULAS FOTOVOLTAICAS**

**Por**

**Leonardo Ladeira de Oliveira**

**Engenheiro de Materiais**

Proposta de tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciências dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Prof<sup>a</sup>. Dra. Izete Zanesco

Prof<sup>a</sup>. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Prof. Dr. Paulo Fernando Papaléo Fichtner

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Juan Carda pela supervisão deste trabalho, e por sua hospitalidade, amizade, ensinamentos e paciência.

Ao Professor Carlos Pérez Bergmann por sua amizade e por todos os seus ensinamentos em todos esses anos de LACER.

Ao Professor João Marcos Hohemberger pela amizade e apoio.

À *Universitat Jaume I* e ao *Servei Central d'Instrumentació Científica*, onde os experimentos deste trabalho foram integralmente realizados, em especial a Lourdes Chiva, Javier Gómez, Maruxa Peiró, Cristina Zahonero e Manolo Sancho pelo companheirismo e inestimável ajuda na caracterização dos materiais..

A Milena Kita-Villarruel, Mari Paz Benet, Javier Rincón, Gustavo Rosales, Inma Núñez, Teodora Stoyanova, Carlos Gil, Salvador Ferrer e Ezequiel Navarro pela amizade e companheirismo.

A Teodor Todorov pela amizade, ensinamentos e conversas enriquecedoras tanto no campo acadêmico quanto no pessoal, sem as quais esse trabalho não seria possível.

A todos os colegas do LACER, em especial, Antônio Takimi e Álvaro N.C. Lima.

Aos amigos Felipe Nobre de Souza, Renato Bonadiman, Giovanni Rosa, Rafael Ramos, Felipe Hexsel e Rubens Camaratta.

De maneira geral, a todos os meus amigos e entes queridos.

E principalmente aos meus pais Raul Régis Bach de Oliveira e Eliane Ladeira de Oliveira, meu irmão Leandro Kelvarter de Oliveira e minha namorada Marcela Moreira de Souza por toda compreensão, apoio e motivação transmitidos.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	IV
SUMÁRIO.....	V
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
ÍNDICE DE TABELAS.....	XII
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XV
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA.....	4
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
4.1 DEMANDA DE ENERGIA E MEIO AMBIENTE.....	5
4.2 FONTES DE ENERGIA RENOVÁVEIS.....	8
4.3 TECNOLOGIA FOTOVOLTAICA E PERSPECTIVAS.....	9
4.3.1 Tecnologias de materiais cristalinos.....	12
4.3.1.1 Módulos de silício cristalino.....	12
4.3.1.2 Outros materiais cristalinos.....	12
4.3.2 Tecnologia de filmes finos.....	12
4.3.3 Tecnologias emergentes.....	13
4.4 CÉLULAS SOLARES DE CALCOPIRITA.....	13
4.5 PROPRIEDADES DAS CALCOPIRITAS.....	15
4.5.1 Estrutura e composição.....	15
4.5.2 Propriedades Óticas.....	17
4.6 MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO.....	19
4.6.1 Co-evaporação.....	20
4.6.2 Processo em duas etapas.....	21
4.6.3 Métodos de baixo custo.....	22

4.7	CALCOPIRITAS DE <i>GAP</i> AMPLO .....	22
4.7.1	Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> .....	22
4.7.2	Cu(In,Ga)S <sub>2</sub> .....	23
4.7.3	Cu(In,Ga)(Se,S) <sub>2</sub> .....	23
4.7.4	Gradientes de band <i>gaps</i> .....	23
4.8	CÁLCULO DE <i>BAND GAP</i> .....	24
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	27
5.1	MATERIAIS .....	28
5.2	MÉTODOS .....	28
5.2.1	Preparação das soluções .....	28
5.2.2	Deposição dos filmes.....	29
5.2.3	Sulfurização e/ou Selenização.....	30
5.2.4	Caracterização das amostras .....	33
5.2.4.1	Análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG)	33
5.2.4.2	Análise da composição cristalográfica .....	33
5.2.4.3	Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	34
5.2.4.4	Análise por espectroscopia UV/Vis.....	34
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
6.1	OBTENÇÃO DOS FILMES.....	35
6.2	TRATAMENTO DE SULFURAÇÃO E SELENIZAÇÃO .....	37
6.2.1	Fases presentes .....	37
6.2.2	Morfologia e homogeneidade dos filmes .....	41
6.2.2.1	Amostras ricas em cobre .....	41
6.2.2.2	Amostras deficientes em cobre.....	45
6.2.3	Caracterização dos <i>band gaps</i> .....	49

7	CONCLUSÕES.....	54
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	57
9	BIBLIOGRAFIA.....	58

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 4.1 - CONSUMO E FONTES DE ENERGIA (ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2005).....	5
FIGURA 4.2 - AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE CO <sub>2</sub> PARA DIFERENTES COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS (ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2005) .....	6
FIGURA 4.3 – PRODUÇÃO DE PETRÓLEO NOS EUA (VERDE) E NO MUNDO (VERMELHO E AZUL) (. LAHERRERE <i>ET AL</i> , 1998). .....	7
FIGURA 4.4 – IRRADIAÇÃO SOLAR MÉDIA SOBRE A SUPERFÍCIE DO GLOBO TERRESTRE (NASA, 2005).....	8
FIGURA 4.5 – O MERCADO MUNDIAL DE FOTOVOLTAICOS (GOETZBERGER, 2003).....	10
FIGURA 4.6 - CENÁRIO DO FORNECIMENTO DE ENERGIA PARA OS PRÓXIMOS ANOS (GRAßL, 2003). .....	11
FIGURA 4.7 – DESENVOLVIMENTO DAS CÉLULAS SOLARES DE FILMES FINOS (ZWEIBEL, 2000).....	13
FIGURA 4.8 – SECÇÃO TRANSVERSAL ESQUEMÁTICA DE UMA TÍPICA CÉLULA SOLAR DE CU(IN,GA)SE <sub>2</sub> (SHAFARMAN <i>ET AL.</i> , 2003). .....	15
FIGURA 4.9 – ESTRUTURA CRISTALINA DA CALCOPIRITA. AS SETAS E DIREÇÕES (IN E OUT) INDICAM O DESLOCAMENTO DOS ÂNIONS EM RELAÇÃO À ESTRUTURA TETRAGONAL (JAFFE, 1983).....	16
FIGURA 4.10 - ESQUEMA DE UMA PARTE DA FAMÍLIA DE COMPOSTOS DO TIPO DIAMANTE. NÚMEROS ROMANOS DÃO A VALÊNCIA DOS CÁTIOS E ÂNIONS. SÍMBOLOS À DIREITA SÃO OS GRUPOS ESPACIAIS. AS ESTRUTURAS À ESQUERDA SÃO (DE CIMA PARA BAIXO), A ESFALERITICA (DUAS CÉLULAS SÃO MOSTRADAS PARA UMA MELHOR COMPARAÇÃO), A CALCOPIRITICA E AS ESTANITICA. AQUI OS CÁTIOS SÃO GRANDES ESFERAS (A – PRETO, B - BRANCO, C - CINZA) E OS ÂNIONS SÃO REPRESENTADOS COMO PEQUENAS ESFERAS (SCHORR, 2007). .....	17
FIGURA 4.11 – DENSIDADE DE IRRADIAÇÃO ESPECTRAL DO SOL (HAUG, 2001).....	18

FIGURA 4.12 – GRÁFICO DA ENERGIA DE <i>BAND GAP</i> EM RELAÇÃO AO PARÂMETRO DE REDE DO SISTEMA $\text{Cu}(\text{In,Ga,Al})(\text{S,Se})_2$ (RAU <i>ET AL.</i> , 2003).	19
FIGURA 4.13 – CONFIGURAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM EQUIPAMENTO DE CO-EVAPORAÇÃO DE ELEMENTOS (SHAFARMAN <i>ET AL.</i> , 2003).	20
FIGURA 4.14 – FOTOMICROGRAFIA ILUSTRATIVA DA METODOLOGIA UTILIZADA PARA MEDIÇÃO DA ESPESSURA DOS FILMES.	24
FIGURA 4.15 – DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE <i>BAND GAP</i> . NO EXEMPLO SE ENCONTRA UM VALOR DE 1,45eV (SIROHI <i>ET AL.</i> , 1999).	26
FIGURA 5.1 - FLUXOGRAMA ILUSTRATIVO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL SEGUIDO NESTE TRABALHO.	27
FIGURA 5.2 – ETAPAS DO PROCESSO DE <i>SPIN-COATING</i> .	29
FIGURA 5.3 – ESQUEMA DO REATOR UTILIZADO NO PROCESSO DE SULFURIZAÇÃO E SELENIZAÇÃO.	31
FIGURA 5.4 – FILMES DEPOSITADOS POR <i>SPIN COATING</i> E TRATADOS COM PROCESSO DE SELENIZAÇÃO OU SULFURIZAÇÃO. (A) VIDRO SODOCÁLCICO; B) FILME DEPOSITADO POR <i>SPIN COATING</i> APÓS TRATAMENTO TÉRMICO AO AR; C) APÓS PROCESSO DE SULFURIZAÇÃO E D) APÓS PROCESSO DE SELENIZAÇÃO.	33
FIGURA 6.1 – ESPECTROS DAS ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (ATG) E TERMODIFERENCIAL (ATD) DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS PREPARADAS.	36
FIGURA 6.2 – DIFRATOGRAMA TÍPICO DO SISTEMA FILME X VIDRO TRATADO TERMICAMENTE A 390°C SOBRE A PLACA À PRESSÃO E TEMPERATURA AMBIENTE.	37
FIGURA 6.3 – DIFRATOGRAMA DOS FILMES CALCOPIRÍTICOS APÓS TRATAMENTO DE SULFURIZAÇÃO (GRUPO A) ( $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga} = 1,7$ ; $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}=0$ ).	38
FIGURA 6.4 - DIFRATOGRAMA DOS FILMES CALCOPIRÍTICOS COM ADIÇÃO DE GÁLIO À FORMULAÇÃO, APÓS TRATAMENTO DE SULFURIZAÇÃO (GRUPO B) ( $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga} = 1,7$ ; $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}=0,3$ ).	39

FIGURA 6.5 - DIFRATOGRAMA DOS FILMES CALCOPIRÍTICOS APÓS SELENIZAÇÃO OU DUPLO TRATAMENTO DE SULFURIZAÇÃO E SELENIZAÇÃO (GRUPO C) (CU/IN+GA = 0,92; GA/IN+GA=0). .....	40
FIGURA 6.6 – DIFRATOGRAMA DOS FILMES CALCOPIRÍTICOS COM ADIÇÃO DE GÁLIO À FORMULAÇÃO, APÓS SELENIZAÇÃO OU DUPLO TRATAMENTO DE SULFURIZAÇÃO E SELENIZAÇÃO (GRUPO D) (CU/IN+GA = 0,92; GA/IN+GA=0,3). .....	41
FIGURA 6.7 - FOTOMICROGRAFIA DOS FILMES CALCOPIRÍTICOS (GRUPO A) APÓS TRATAMENTO DE SULFURIZAÇÃO (CU/IN+GA = 1,7; GA/IN+GA=0). .....	42
FIGURA 6.8 – MICROANÁLISE POR EDS DAS REGIÕES INDICADAS NA FIGURA 6.7. ....	43
FIGURA 6.9 - FOTOMICROGRAFIA DOS FILMES CALCOPIRÍTICOS (GRUPO B) APÓS TRATAMENTO DE SULFURIZAÇÃO (CU/IN+GA = 1,7; GA/IN+GA=0,3). .....	44
FIGURA 6.10 –MICROANÁLISE POR EDS DAS REGIÕES INDICADAS NA FIGURA 6.9. ....	45
FIGURA 6.11 - FOTOMICROGRAFIA DOS FILMES CALCOPIRÍTICOS (GRUPO C) APÓS DUPLO TRATAMENTO DE SELENIZAÇÃO E SULFURIZAÇÃO (AMOSTRA C1) E APENAS SELENIZAÇÃO (AMOSTRA C2) (CU/IN+GA = 1,7; GA/IN+GA=0). .....	46
FIGURA 6.12 – MICROANÁLISE POR EDS DAS REGIÕES INDICADAS NA FIGURA 6.11. ....	47
FIGURA 6.13 - FOTOMICROGRAFIA DOS FILMES CALCOPIRÍTICOS (GRUPO D) APÓS DUPLO TRATAMENTO DE SELENIZAÇÃO E SULFURIZAÇÃO (AMOSTRA D1) E APENAS SELENIZAÇÃO (AMOSTRA D2) (CU/IN+GA = 1,7; GA/IN+GA=0,3).....	48
FIGURA 6.14 – MICROANÁLISE POR EDS DAS REGIÕES INDICADAS NA FIGURA 6.13. ....	49
FIGURA 6.15 – GRÁFICO DE $(Ah\nu)^2$ VERSUS A ENERGIA DO FÓTON $h\nu$ PARA OS FILMES CALCOPIRÍTICO DO GRUPO A (FORMULAÇÃO CU/IN+GA = 1,7; GA/IN+GA=0), APÓS TRATAMENTO DE SULFURIZAÇÃO. ....	50

FIGURA 6.16 - GRÁFICO DE $(Ah\nu)^2$ VERSUS A ENERGIA DO FÓTON $H\nu$ PARA FILMES CALCOPIRÍTICOS COM ADIÇÃO DE GÁLIO À FORMULAÇÃO, APÓS TRATAMENTO DE SULFURIZAÇÃO (GRUPO B) (CU/IN+GA = 1,7; GA/IN+GA=0,3). .....	51
FIGURA 6.17 – GRÁFICO DE $(Ah\nu)^2$ VERSUS A ENERGIA DO FÓTON $H\nu$ PARA OS FILMES CALCOPIRÍTICOS APÓS SELENIZAÇÃO OU DUPLO TRATAMENTO DE SULFURIZAÇÃO E SELENIZAÇÃO (GRUPO C) (CU/IN+GA = 0,92; GA/IN+GA=0). .....	52
FIGURA 6.18 – GRÁFICO DE $(Ah\nu)^2$ VERSUS A ENERGIA DO FÓTON $H\nu$ PARA OS FILMES CALCOPIRÍTICOS COM ADIÇÃO DE GÁLIO, APÓS SELENIZAÇÃO OU DUPLO TRATAMENTO DE SULFURIZAÇÃO E SELENIZAÇÃO (CU/IN+GA = 0,92; GA/IN+GA=0,3). .....	53

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 5.1 – PROPORÇÕES DE METAIS PRESENTES NAS SOLUÇÕES	29
TABELA 5.2 – RESUMO DAS AMOSTRAS OBTIDAS .....	32

## LISTA DE ABREVIACOES

**ATD** – Análise termodiferencial;

**ATG** – Análise termogravimétrica;

**DRX** – Difro de raios X;

**MEV** – Microscopia eletrônica de varredura;

**EDS** – Sonda de dispersão de energia.

**CIS** –  $\text{CuInSe}_2$ .

**CIGS** –  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ .

**CIGSS** –  $\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2$ .

## RESUMO

O presente trabalho investiga a obtenção de filmes finos de calcopiritas do sistema  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  com propriedades de interesse para utilização como camadas absorvedoras em células fotovoltaicas, através de um processo em duas etapas, utilizando a técnica de *spin coating* para deposição dos precursores. Para isso foram desenvolvidas quatro soluções precursoras com diferentes estequiometrias (rica e pobre em cobre, com e sem adição de gálio). Estas soluções foram então depositadas em substratos de vidro sodocálcico por *spin coating* e, em seguida, calcinadas a  $390^\circ\text{C}$  por 4 minutos. As etapas de deposição e tratamento térmico foram repetidas três vezes para cada amostra. Obtém-se então um filme de óxidos amorfos dos metais adicionados.

Após a tratamento térmico, as amostras foram submetidas a diferentes processos de sulfurização e/ou selenização, utilizando diferentes temperaturas ( $25$  a  $550^\circ\text{C}$ ,  $500$  a  $550^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ) e fontes de enxofre e selênio (S e Se). Algumas amostras sofreram ainda um processo de redução do filme depositado antes do seu tratamento em atmosfera de enxofre e/ou selênio.

Por difração de raios X, determinou-se que após os tratamentos todas as amostras apresentaram estruturas calcopiríticas do sistema  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  de diferentes composições, além de fases secundárias em menor quantidade, variando de acordo com a estequiometria da solução precursora e do tratamento utilizado. Entre as amostras ricas em cobre, as tratadas previamente em atmosfera redutora e as tratadas entre  $500$  e  $550^\circ\text{C}$  mostraram uma maior densificação do filme, além um maior tamanho de grão. Dentre as amostras deficientes em cobre, as amostras que sofreram tratamento de selenização e sulfurização apresentaram maior tamanho de grão.

Com as amostras preparadas foram obtidos *band gaps* entre  $1,18$  e  $1,67\text{eV}$ , utilizando para isso o sistema pentanário  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ .

## ABSTRACT

This work investigates the development of thin films of the chalcopyritic system  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  with properties of interest for use as absorber layers in photovoltaic cells, through a two-stage process, using the spin coating technique to deposit the precursors. For that, four precursor solutions with different stoichiometries (copper-rich and poor, with and without the addition of gallium) were developed. These solutions were then deposited on soda-lime glass substrates by spin coating, and then calcined at  $390^\circ\text{C}$  for 4 minutes. The deposition and calcination stages were repeated three times for each sample. After these stages, amorphous oxide thin films were obtained.

After thermal treatment, the samples were subjected to various sulfurization and/or selenization processes, using different temperatures ( $25$  to  $550^\circ\text{C}$ ,  $500$  to  $550^\circ\text{C}$ ) and sources of sulfur and selenium (S and Se). Some samples were also exposed to a reduction process prior to the treatment in atmosphere of sulfur and / or selenium.

By X-ray diffraction, it was determined that, after the treatment, all samples showed chalcopyritic structures of the system  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,S})_2$  with different compositions, in addition to secondary phases in small amounts, varying with the stoichiometry of the precursor solutions and the treatment. Among the copper-rich samples, the ones that were reduced and then treated between  $500$  and  $550^\circ\text{C}$  showed greater densification of the film, plus a larger size of grain. Among the copper-poor samples, the ones that suffered treatment of selenization and sulfurization had greater grain size.

With the prepared samples were obtained band gaps between  $1.18$  and  $1.67$  eV, using the pentanary system  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,S})_2$ .

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de tecnologias limpas como uma alternativa aos combustíveis fósseis se tornou uma das tarefas mais importantes da comunidade científica do século 21. Razão para isso, consonante com o Protocolo de Kyoto, é a necessidade de minimizar a poluição do ar, resultante do consumo de combustíveis fósseis, bem como manter os ciclos ecológicos dos biosistemas terrestres.

Entre a grande variedade de fontes de energia disponíveis, a fotovoltaica é a mais promissora como fonte de energia do futuro. Entretanto, o alto preço das células fotovoltaicas tem sido uma grande barreira para que os sistemas fotovoltaicos alcancem aplicações em grande escala. Entre as soluções para o problema está o desenvolvimento de células solares de filmes finos, o que economizaria tanto material quanto energia para produção dos módulos (HAMAKAWA, 2004).

Atualmente, tecnologias de filmes finos baseados em silício amorfo (a-Si), telureto de cádmio (CdTe) e calcopiritas múltiplas (Cu(InGa)(SSe)<sub>2</sub>, ou abreviadamente CIGSS), são os sistemas que estão na frente na corrida pela produção em grande escala (DEB, 2004).

Filmes policristalinos de ligas Cu(InGa)Se<sub>2</sub> produziram a maior eficiência entre as tecnologias de filmes finos. Células solares baseadas em CuInSe<sub>2</sub> alcançam uma eficiência de 12 a 15% mas estão limitadas por um *band gap* baixo. A adição de Ga e/ou S aumenta o *band gap* e a mobilidade dos elétrons no circuito. Comercialmente, dois processos são empregados na fabricação de módulos. A co-evaporação simultânea dos elementos para um substrato aquecido ou a deposição dos metais em um substrato por uma variedade de métodos, seguido pelo tratamento deste depósito em atmosfera de Se e/ou S, chamado usualmente de processo em duas etapas (HEGEDUS *et al.*, 2003).

No processo em duas etapas, o precursor metálico é usado para determinar a composição final do filme e garantir uniformidade espacial. Para deposição deste precursor, vários processos foram estudados em escala laboratorial, como

*sputtering*, eletrodeposição, aplicação de nanopartículas, entre outros (SHAFARMAN *et al.*, 2003).

Os três maiores desafios para a tecnologia baseada em calcopiritas são: 1) controlar a composição da liga ao longo do filme; 2) encontrar substitutos para o CdS presente nas junções; e 3) encontrar novas ligas e novos métodos de deposição para aumentar o *band gap* e a performance das ligas (HEGEDUS *et al.*, 2003).

*Spin coating* tem sido usado por várias décadas para aplicação de filmes finos. Um processo típico consiste em depositar uma pequena quantidade de um fluido no centro de um substrato e então girar este substrato a alta velocidade (tipicamente ~3000 RPM). A força centrípeta aplicada causa o espalhamento e, eventualmente, lança o excesso de fluido para fora do substrato, deixando um filme fino sobre sua superfície. A espessura final do filme e outras propriedades vão depender da natureza do fluido (viscosidade, taxa de secagem, tensão superficial, etc.) e dos parâmetros definidos para o processo (velocidade de rotação, aceleração, etc) (Columbia University, 2003).

Considerando que a técnica de *spin coating* é uma maneira barata e bastante versátil de obter filmes finos e a demanda cada vez maior de energias alternativas aos combustíveis fósseis, este trabalho insere-se no esforço da comunidade científica em busca de alternativas em termos de materiais para a produção de células solares, investigando a obtenção por *spin coating* de filmes finos de estrutura calcopirítica como camadas absorvedoras de radiação.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de filmes finos de calcopiritas do sistema  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  através de um processo em duas etapas – deposição dos precursores seguida da calcogenização destes -, utilizando para isso a técnica de *spin coating* para deposição, seguida pelo tratamento dos filmes depositados em atmosfera de enxofre e/ou selênio. Investigaram-se os efeitos de diferentes estequiometrias e tratamentos térmicos em nível de estrutura e propriedades dos filmes obtidos.

De maneira específica, o trabalho objetivou:

- Elaborar soluções precursoras utilizando sais dos metais de interesse;
- Depositar estas soluções utilizando a técnica de *spin coating*, de maneira a formar um filme contínuo sobre um substrato de vidro sodocálcico;
- Submeter estes filmes depositados por *spin coating* a diferentes tratamentos de sulfurização e/ou selenização;
- Determinar, por difração de raios X, as fases presentes nos filmes obtidos após os tratamentos, bem como correlacionar estas com as diferentes estequiometrias;
- Avaliar a microestrutura e composição dos filmes obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e com espectrômetro de dispersão de energia (EDS) quanto ao tamanho de grão e homogeneidade do filme.
- Avaliar, por espectroscopia UV-Vis, as propriedades óticas dos filmes, traçando um paralelo entre estas e as diferentes microestruturas e variáveis processuais.

### **3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA**

A investigação científica realizada neste trabalho apresenta limitações quanto à sua interpretação. Entre estas, destacam-se:

- I) A medida da temperatura de tratamento térmico foi feita pelo controlador da resistência da placa. Não foi levada em consideração qualquer diferença entre a temperatura das resistências e a temperatura real do substrato.
- II) Foram utilizados alguns reagentes de grau comercial. Não foi avaliado o efeito nas reações de impurezas presentes nos produtos utilizados;
- III) Não foi avaliada a homogeneidade na concentração de enxofre e selênio dentro do reator.
- IV) As curvas de temperatura praticadas no tratamento térmico promoveram aquecimentos/resfriamentos que podem variar dependendo do tamanho do forno e suas características construtivas.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 DEMANDA DE ENERGIA E MEIO AMBIENTE

Hoje em dia, o ritmo da contaminação ambiental e exaustão dos recursos não-renováveis do nosso planeta são alarmantes, sem precedentes em nossa história. O aquecimento global já não é uma hipótese. O desaparecimento de espécies é um problema diário e a crise energética e econômica devido ao déficit de combustíveis fósseis é considerada inevitável em um futuro bastante próximo. Quais são as razões desses problemas e como evitá-los?

A civilização se desenvolve em um ritmo recorde. Usa-se quantidades de energia bastante superiores ao passado. Isto, em princípio, não representaria um problema se durante os últimos 200 anos a industrialização não tivesse utilizado quase que exclusivamente combustíveis fósseis para satisfazer suas necessidades energéticas (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2005), como sugere a Figura 4.1, o que resulta num quantidade crescente de emissões gasosas (Figura 4.2)

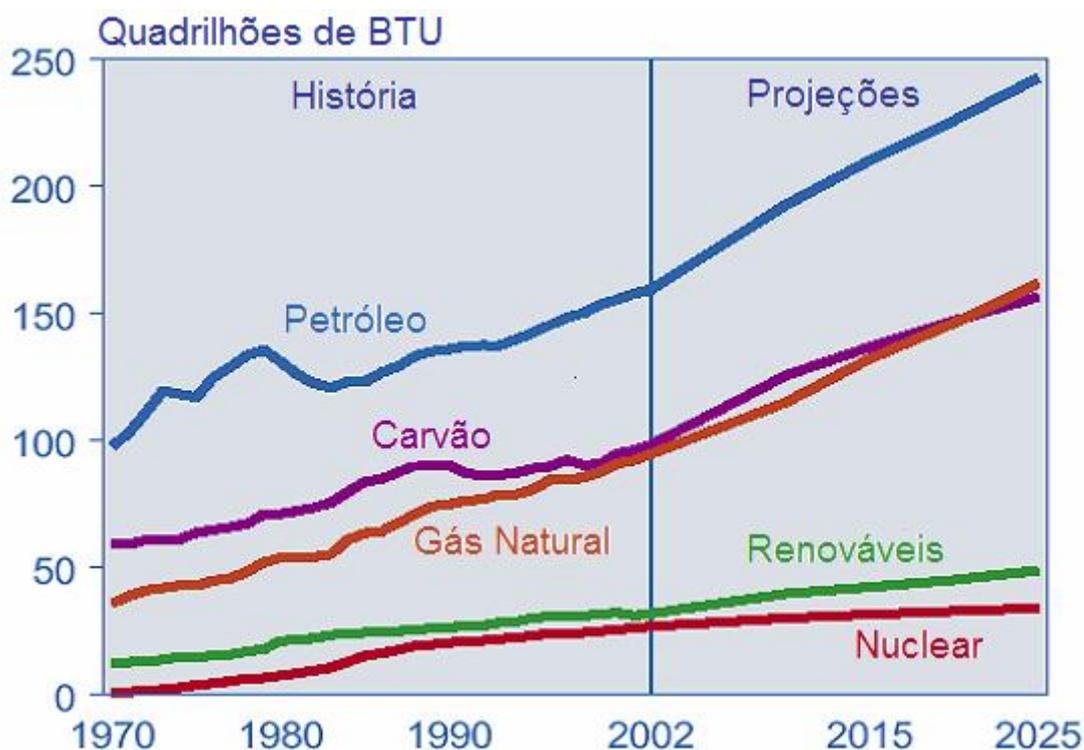
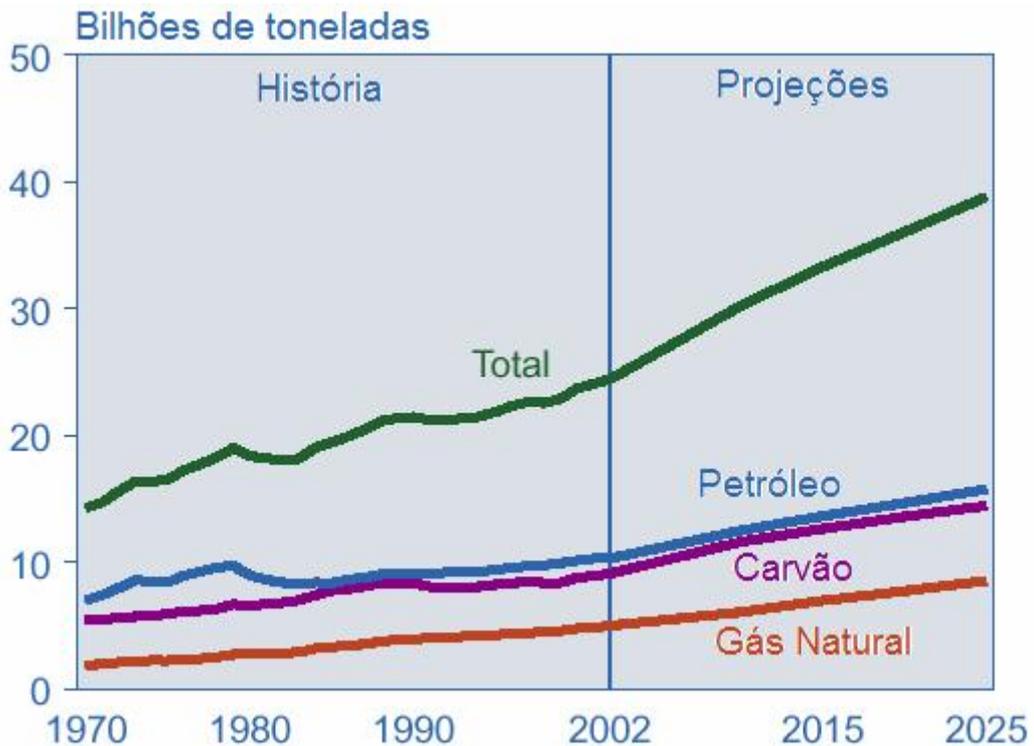


Figura 4.1 - Consumo e fontes de energia (ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2005)



**Figura 4.2 - Aumento da concentração de CO<sub>2</sub> para diferentes combustíveis fósseis (ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2005)**

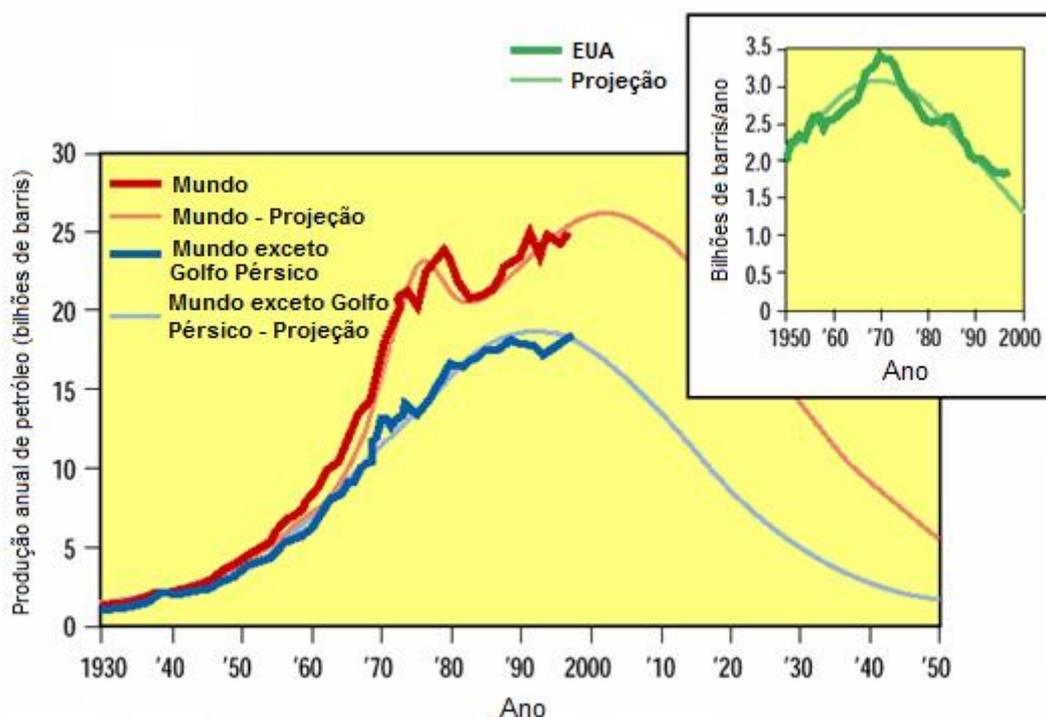
A Comissão Mundial de Meio Ambiente e Desenvolvimento das Nações Unidas (*World Commission of Environment and Development - WCED*) define que o desenvolvimento é dito sustentável quando “supre adequadamente as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras em suprir suas próprias necessidades” (WORLD COMMISSION OF ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT, 1987).

Atualmente, a economia, estimulada pelas leis do mercado, se opõe a este princípio. Ao longo de um dia, consome-se recursos não-renováveis cuja formação levou milhares de anos. Considera-se que, a este passo, o petróleo e o gás natural estarão esgotados em algumas décadas, seguidos pelo carvão, um século depois.

A emissão proveniente de combustíveis fósseis, como CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, cinzas, etc., possuem múltiplos efeitos negativos ao meio ambiente. O CO<sub>2</sub> ocupa a primeira posição na lista de gases responsáveis efeito estufa, segundo o Protocolo de Kyoto, indicando a produção de energia e a queima de combustíveis fósseis

como as principais fontes emissoras. A emissão global cresceu 10000 vezes nos últimos séculos. Até o ano de 2020, a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera irá dobrar (Figura 4.2), provocando um aquecimento global de 1,5 até 4°C, assim como uma subida do nível do mar de aproximadamente 1 m (BOYLE, 1996).

Além do mais, o esgotamento do petróleo provocará uma enorme crise econômica a um prazo bastante curto (10 ou 20 anos). Segundo P. G. Romero, quando a produção de qualquer produto alcança seu ponto máximo, a crise no setor é inevitável (ROMERO, 2004). A Figura 4.3 mostra a curva de produção de petróleo dos EUA que alcançou seu máximo em 1970 e foi seguida por uma grande crise no setor petrolífero durante esta década. Na época, as reservas do Golfo Pérsico ainda estavam disponíveis. No caso da produção mundial, quando esta alcançar seu apogeu, a alta no preço do petróleo provocará uma crise na economia mundial.

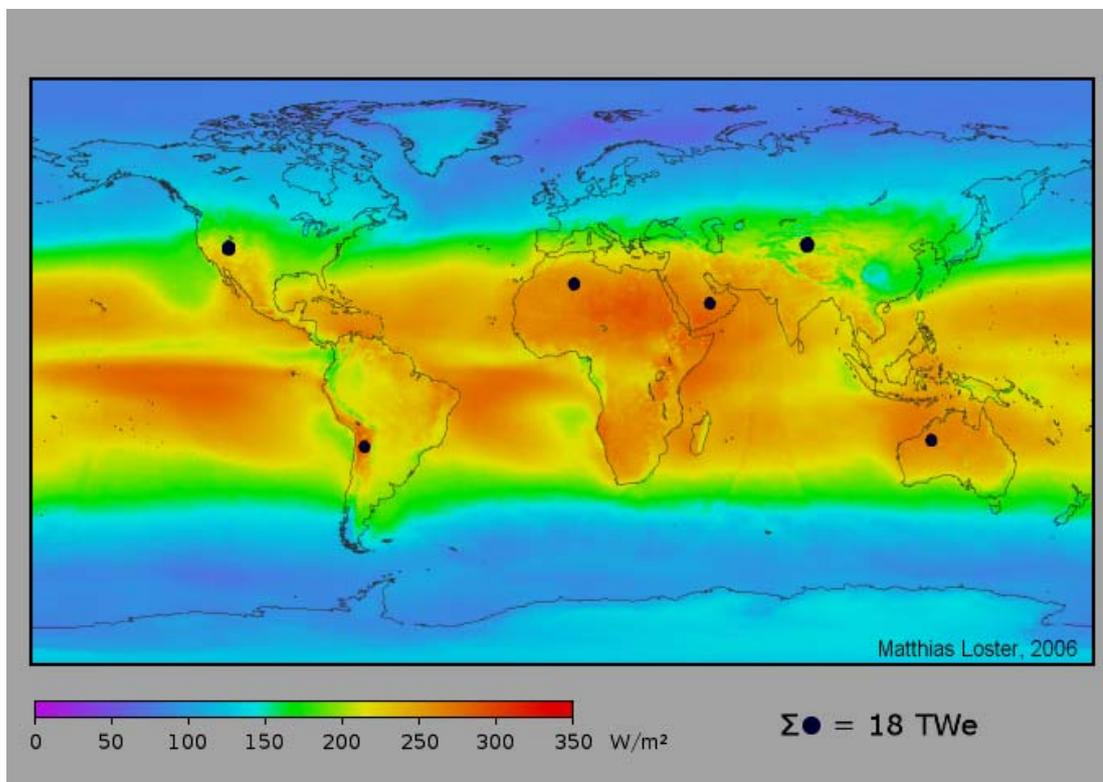


**Figura 4.3 – Produção de petróleo nos EUA (verde) e no mundo (vermelho e azul) (. LAHERRERE *et al*, 1998).**

Um grande passo para a redução das emissões de CO<sub>2</sub> é a substituição dos combustíveis fósseis por fontes de energia alternativas, renováveis e de baixo impacto ambiental.

## 4.2 FONTES DE ENERGIA RENOVÁVEIS

O sol é a origem de quase todas as fontes de energia utilizadas na terra. A energia eólica utiliza o vento provocado pelos efeitos climáticos causados pela radiação solar e rotação da terra. A biomassa é formada através da fotossíntese. Os combustíveis fósseis por sua vez são o produto de biomassa antiga, formados ao longo de centenas de milhões de anos (NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, 2006).



**Figura 4.4 – Irradiação solar média sobre a superfície do globo terrestre (NASA, 2005).**

A energia fotovoltaica e térmica solar é a de mais fácil implantação e manutenção, e ao mesmo tempo, com menor impacto ambiental entre as fontes de energia renovável. Os conversores eólicos produzem contaminação visual e acústica além de pôr em perigo a vida dos pássaros das zonas próximas. A biomassa produz

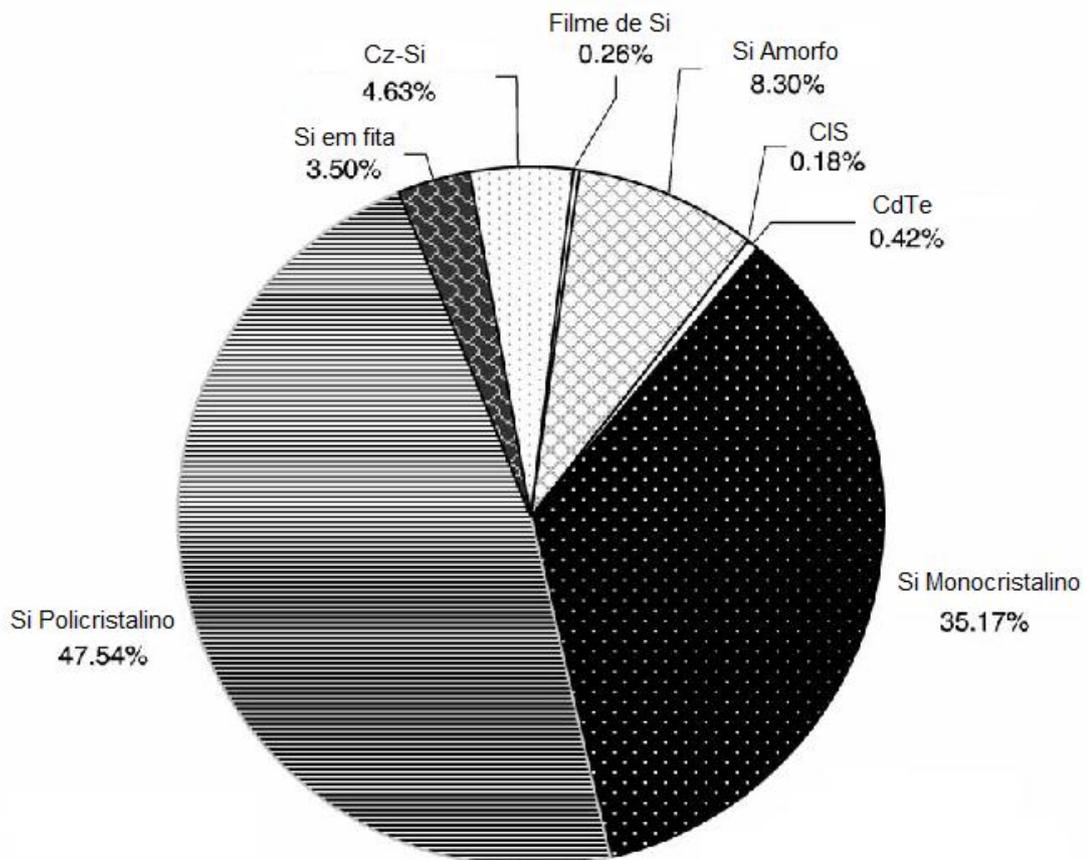
emissão de CO<sub>2</sub> como os combustíveis fósseis e sua utilização demanda um processo trabalhoso. As instalações fotovoltaicas não necessitam manutenção especial e seu impacto é mínimo. Além do mais, elas podem ser integradas a muitas estruturas do cotidiano humano, como telhados, paredes, estradas, etc.

A energia solar tem capacidade suficiente para satisfazer as necessidades da civilização. A quantidade de energia gerada por todas as fontes de energia não-renováveis do planeta é equivalente a menos de 1% da energia solar que chega à Terra em um ano. Somente uma pequena parte do deserto do Saara coberto com painéis solares poderia fornecer toda a energia que é consumida no planeta hoje atualmente (UNITED NATIONS, 2006).

### **4.3 TECNOLOGIA FOTOVOLTAICA E PERSPECTIVAS**

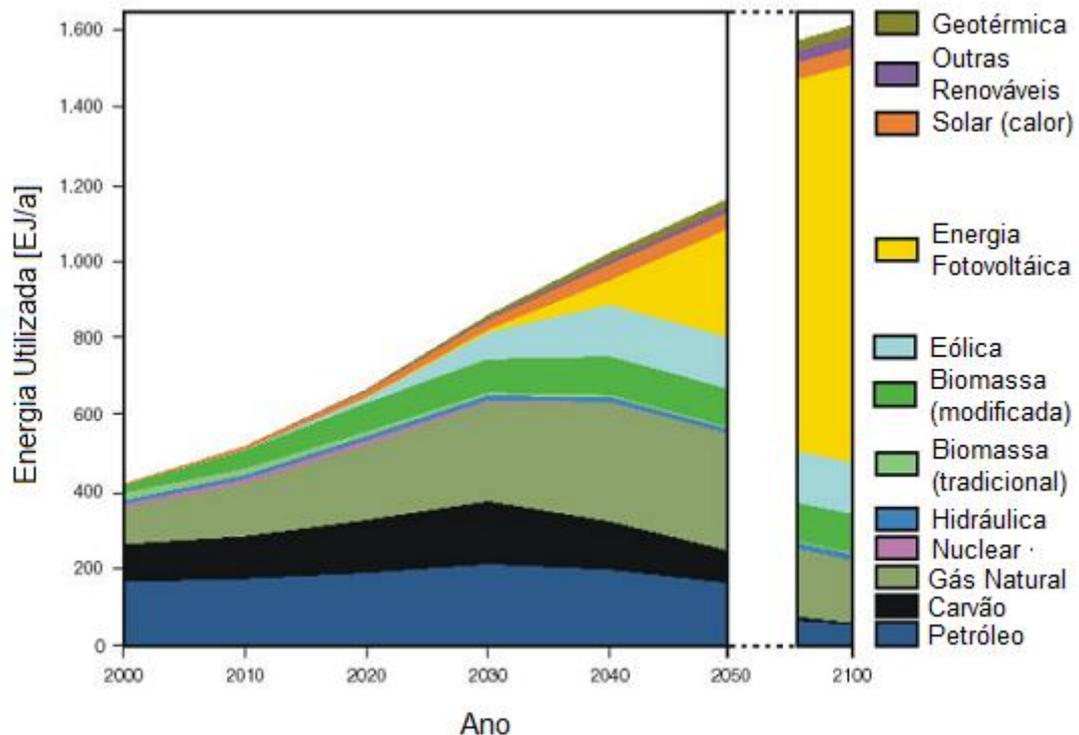
Apesar de o efeito fotovoltaico haver sido descoberto em 1839 por Bequerel, a primeira célula fotovoltaica de uso prático foi criada nos Estados Unidos, nos anos 50 e depois desenvolvida para utilização nos programas espaciais. Hoje há várias tecnologias para produzir módulos fotovoltaicos. Algumas delas já são comercializadas (Figura 4.5), mas quase todas têm algo em comum – o alto custo. Aumentar a eficiência das células reduzindo seu custo é um importante objetivo para a indústria de fotovoltaicos.

O aumento no interesse pelas tecnologias fotovoltaicas como uma tecnologia confiável de energia, que não somente é inextinguível como também ambientalmente amigável, é causada pela procura por substitutas às fontes de energia fóssil, o aumento das necessidades da população em países em desenvolvimento, bem como o crescimento da consciência ambiental em todo o mundo.



**Figura 4.5 – O mercado mundial de fotovoltaicos (GOETZBERGER, 2003).**

A Figura 4.6 mostra um exemplo de um cenário onde os fotovoltaicos (área amarela) desempenham um papel importante no setor energético. Sua importância passa a ser significativa em cerca de 2030, e já com 20% do mercado em 2050 e sendo a principal fonte de energia ao final do século. Entretanto, para que valha a pena, é preciso que o custo dos fotovoltaicos se reduza, e seja comparável aos demais.



**Figura 4.6 - Cenário do fornecimento de energia para os próximos anos (GRABL, 2003).**

É possível observar por este cenário que o tempo é uma variável importante no campo da energia. Em outras palavras, a transição de uma fonte de energia para outra leva muito tempo (entre 50 e 100 anos). Da mesma maneira, para que os fotovoltaicos substituam uma parte significativa das fontes convencionais de energia serão necessários pelo menos 30 anos de desenvolvimento. Este desenvolvimento só será possível através de uma contínua introdução de novas tecnologias por parte da pesquisa fundamental (WALDAU, 2004).

O alto preço das células de silício, tecnologia dominante até o momento, é uma barreira à aplicação massiva destas. É por isso que novos tipos de células estão sendo investigados intensamente pela comunidade científica. As células de  $\text{Cu(In,Ga)S(Se)}_2$  são uma opção interessante para produção em grande escala devido ao seu baixo custo e alta eficiência.

### 4.3.1 Tecnologias de materiais cristalinos

#### 4.3.1.1 Módulos de silício cristalino

Atualmente, o mercado fotovoltaico está dominado (quase 90%) pelos módulos de silício mono e policristalino. Sua eficiência varia entre 14 e 17%. O silício é um material abundante e muito adequado para aplicação em grande escala do ponto de vista ambiental. O principal impedimento para isso é o alto preço das lâminas de silício cristalino. Sua fabricação requer materiais de altíssima pureza e possui um processamento complexo, desenvolvido pela indústria eletrônica. Como consequência, esta tecnologia já madura tem um potencial de redução de preço muito baixo.

Muitas linhas de pesquisa têm como objetivo reduzir a espessura das lâminas, ou substituir-las por filmes finos cristalinos, mas até agora não se conseguiu realizar um procedimento com melhor viabilidade econômica e prática que o método tradicional.

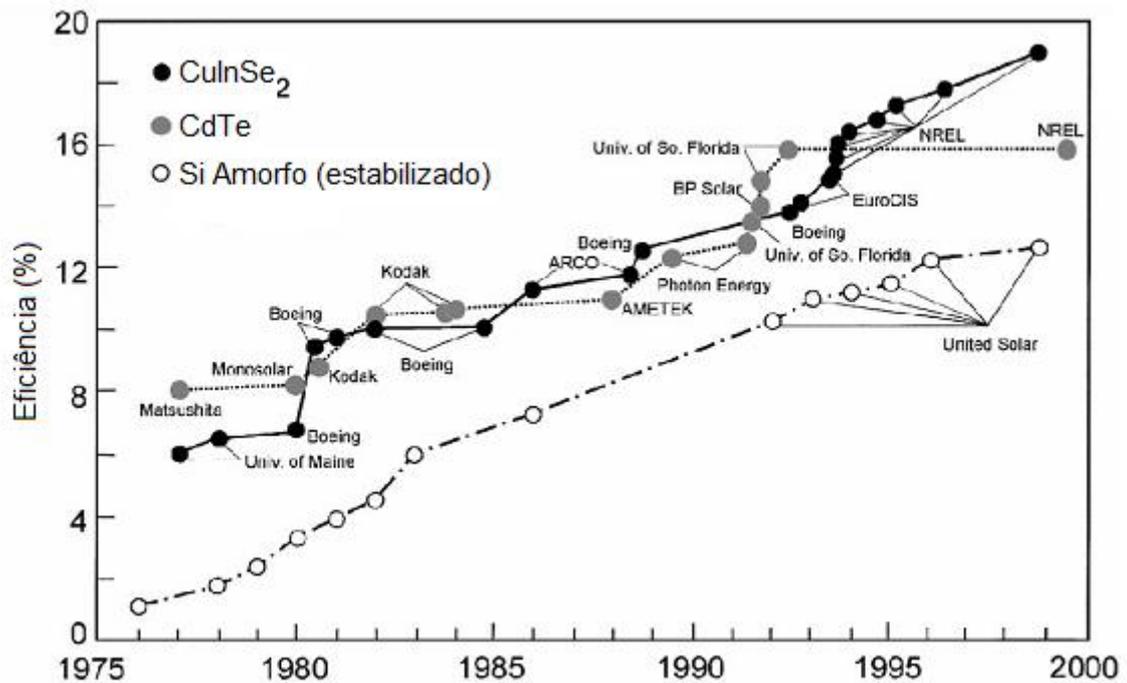
#### 4.3.1.2 Outros materiais cristalinos

Maiores eficiências (alcançando até 30%) são obtidas com materiais como GaAs e GaInP epitaxialmente depositados sobre cápsulas de germânio cristalino. O preço destes dispositivos é muito maior que o das células de silício e o seu uso se limita a sistemas concentradores e aplicações espaciais.

### 4.3.2 Tecnologia de filmes finos

A possibilidade de utilizar filmes finos para módulos fotovoltaicos é muito atrativa pela enorme economia de material e simplificação do processo de fabricação.

Os primeiros módulos comerciais de filmes finos foram os de silício amorfo. Este material é, ainda hoje, muito popular, apesar de sua baixa eficiência (ao redor de 7%) e instabilidade sob radiação. Outros módulos, como os baseados em CdTe ou no grupo  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$  (CIGSS) têm maior eficiência e estabilidade, sendo bastante promissores (Figura 4.7).



**Figura 4.7 – Desenvolvimento das células solares de filmes finos (ZWEIBEL, 2000).**

Apesar do insignificante consumo de materiais ativos, o custo destas tecnologias segue elevado, pois se utilizam técnicas de deposição como CVD, PVD, *sputtering*, etc. que necessitam equipamentos de alto vácuo. Atualmente se está buscando métodos alternativos de deposição, mas até o momento nenhum deles consegue alcançar a eficiência das técnicas de alto vácuo (ZWEIBEL, 2000).

#### 4.3.3 Tecnologias emergentes

Durante a última década, novos conceitos para o desenvolvimento de células fotovoltaicas à base de materiais nanocristalinos, polímeros, fulerenos e compósitos têm atraído a muitos pesquisadores.

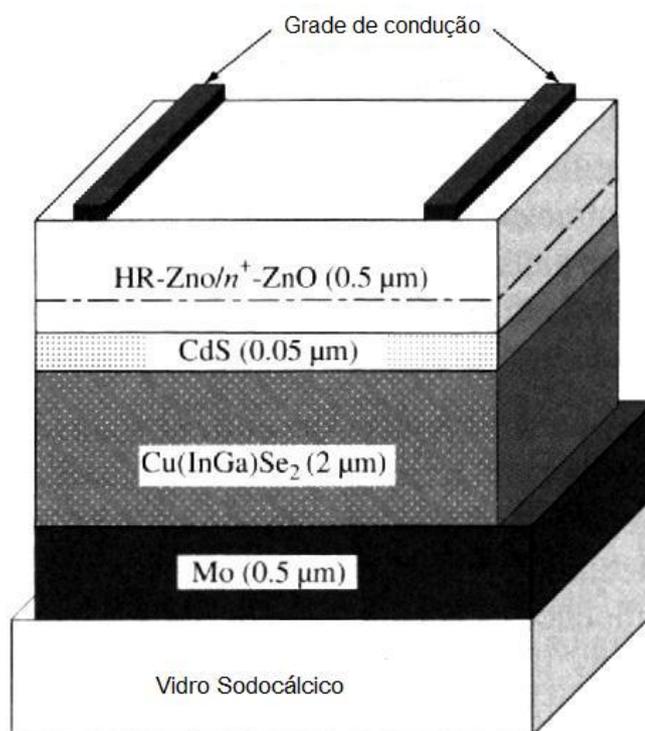
#### 4.4 CÉLULAS SOLARES DE CALCOPIRITA

Módulos solares baseados em calcopiritas combinam as vantagens da tecnologia de filmes finos com a eficiência e estabilidade das células convencionais de silício (JASENEK, 2001). Assim, se acredita que os módulos baseados em calcopiritas podem ocupar grande parte do mercado de fotovoltaicos uma vez que comece a ser produzidos em grande escala. Em escala laboratorial (< 1 cm<sup>2</sup>),

dispositivos de filmes finos alcançam uma eficiência de quase 20% (ZWEIBEL, 2000), comparável às células de silício policristalino. Este tipo de célula também é promissor para uso na indústria aeroespacial, uma vez que podem ser feitos módulos leves em substratos flexíveis (BRÉMAUD, 2007)

Apesar de serem fabricadas em vários grupos de diferentes partes do mundo, e com distintas tecnologias de processamento e composições, todas as células possuem a mesma estrutura básica composta por uma camada de estrutura calcopirítica e uma de estrutura esfalerítica (usualmente CdS) depositadas sobre um substrato recoberto com Mo.

A Figura 4.8 mostra esquematicamente a secção transversal de uma célula solar típica. Esta estrutura utiliza um substrato de vidro sodocálcico recoberto por uma camada de Mo obtida por *sputtering*, que serve de contato. Após a deposição da camada absorvedora de  $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ , no caso, a junção é formada por uma camada de CdS depositada por banho químico, de uma espessura menor ou igual a  $0,5 \mu\text{m}$ . Então, uma camada de ZnO de alta resistência (HR) e uma de ZnO, dopado de alta condutividade são depositadas, usualmente por *sputtering* ou CVD. Finalmente, uma grade para condução da corrente completa a estrutura (SHAFARMAN *et al.*, 2003).



**Figura 4.8 – Seção transversal esquemática de uma típica célula solar de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (SHAFARMAN *et al.*, 2003).**

## 4.5 PROPRIEDADES DAS CALCOPIRITAS

### 4.5.1 Estrutura e composição

Calcopiritas são semicondutores do tipo  $A^I B^{III} X_2^{VI}$ , onde  $A = Cu, Ag$ ;  $B = Al, Ga, In, Tl$ ; e  $X = S, Se, Te$ ; com estrutura tetragonal (Figura 4.9). Nesta estrutura, cada átomo está rodeado por 4 outros átomos dispostos nos vértices de um tetraedro regular. Esta rede pode ser vista como duas sub-redes CFC que se interpenetram. Uma característica importante de todas as estruturas tetraédricas é que cada átomo pode ser retratado como fazendo quatro ligações e, portanto, requer quatro elétrons de valência.

Uma vasta gama de estruturas tetraédricas pode ser obtida considerando a regra de que o número médio de valência elétrons por átomo é quatro (Figura 4.10). Em compostos múltiplos as duas subestruturas são preenchidas com cátions e ânions, respectivamente. Compostos binários têm fórmula  $A^N B^{8-N}$  ( $N=1; 2; 3$ ). Os representantes mais conhecidos são do tipo  $A^{II} B^{VI}$  ( $N=2$ ;  $A = Zn, Cd, Hg$ ;  $B = S, Se,$

Te), que cristalizam na estrutura cúbica do tipo esfalerita ou hexagonal, do tipo wurzita.

Para compostos ternários, a fórmula é  $A^{N-1}B^{N+1}X_2^{8-N}$  (ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2005). Seus representantes mais importantes são o grupo supracitado  $A^I B^{III} X_N^{VI}$  ( $N=2$ ;  $A = Cu, Ag$ ;  $B = Al, Ga, In$ ;  $X = S, Se, Te$ ). A substituição do metal nos compostos II - VI por dois metais (I e III) dobra a distância de repetição da célula unitária cúbica inicial (por definição, na direção de  $z$ ), com uma distorção tetragonal  $\eta = c/2a \neq 1$  devido às diferentes interações entre a A - X e B - X resultando em diferentes comprimentos de ligação ( $RAX \neq RBX$ ) e ângulos de ligação. Isto leva a um deslocamento dos ânions do seu local ideal por uma quantidade  $|u - 1/4|$  (onde  $u$  é a coordenada  $x$  do ânion). Os parâmetros  $\eta$  e  $u$  são chamados de graus de liberdade estruturais da estrutura calcopirítica (JAFFE, 1983). Assim, assumindo que todos os compostos calcopiríticos ternários são completamente miscíveis entre si (HERGERT, 2006), é possível obter uma enorme gama de propriedades através do ajuste da composição química do material (JAFFE, 1983).

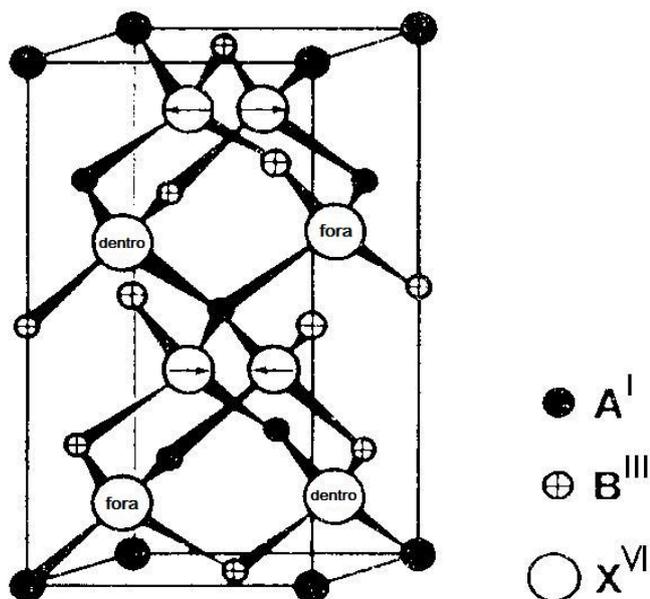


Figura 4.9 – Estrutura cristalina da calcopirita. As setas e direções (in e out) indicam o deslocamento dos ânions em relação à estrutura tetragonal (JAFFE, 1983).

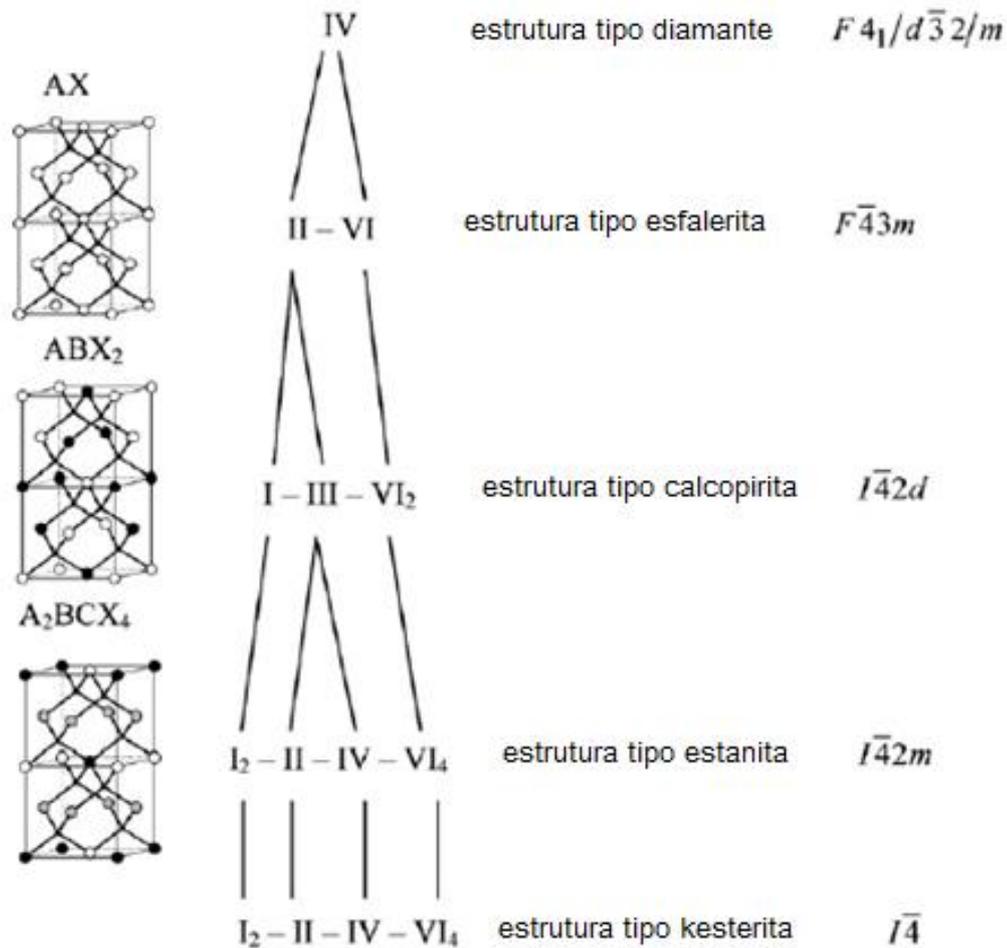
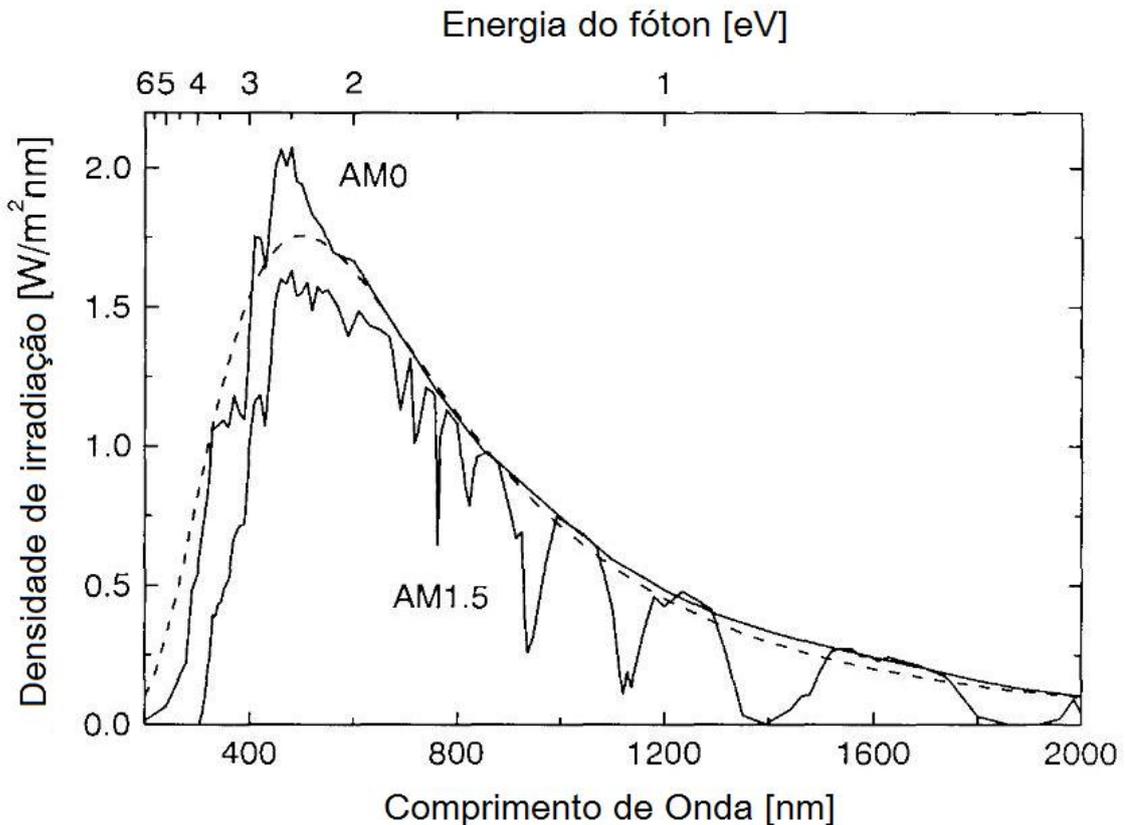


Figura 4.10 - Esquema de uma parte da família de compostos do tipo diamante. Números romanos dão a valência dos cátions e ânions. Símbolos à direita são os grupos espaciais. As estruturas à esquerda são (de cima para baixo), a esfalerítica (duas células são mostradas para uma melhor comparação), a calcopirítica e as estanita. Aqui os cátions são grandes esferas (A – preto, B -branco, C - cinza) e os ânions são representados como pequenas esferas (SCHORR, 2007).

#### 4.5.2 Propriedades Óticas e Elétricas

Devido aos graus de liberdade, tanto químicos quanto estruturais, as calcopiritas possuem uma gama riquíssima de propriedades físico-químicas, entre as quais o seu *band gap*. É esse amplo *range* de *band gaps* somado a absorção ótica, que é uma das maiores entre os semicondutores conhecidos, tornam as calcopiritas tão interessantes à indústria de fotovoltaicos.

A densidade de irradiância espectral do sol é apresentada na Figura 4.11. AM significa *Air Mass* (massa de ar) e AM0 corresponde à irradiação do sol sem nenhuma absorção da atmosfera. AM1 corresponde à irradiação na linha do equador com o sol a 90° e AM1.5 com uma inclinação de 48,2° em relação a posição perpendicular do sol, que passa por um caminho maior através da atmosfera (NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, 2007).



**Figura 4.11 – Densidade de irradiação espectral do sol (Haug, 2001).**

Cálculos teóricos indicam que o *band gap* ideal para camadas absorvedoras é de 1,4 eV para um espectro solar de AM1.5. Contudo, a curva de *performance* máxima é bastante larga, e *band gaps* de todo o range entre 1.0 e 1.8 eV são considerados adequados para a conversão de energia solar (HAUG, 2001). Estudos indicam que a utilização de um gradiente de *band gaps* pode aumentar a eficiência de um dispositivo fotovoltaico (RAFAT *et al.*, 1998). Segundo a Figura 4.12, no caso do sistema  $\text{Cu}(\text{In,Ga,Al})(\text{Se,S})_2$ , é possível obter um *range* de 1,0 até 3,45 eV através da mudança das razões entre In, Ga e Al, e entre S e Se.

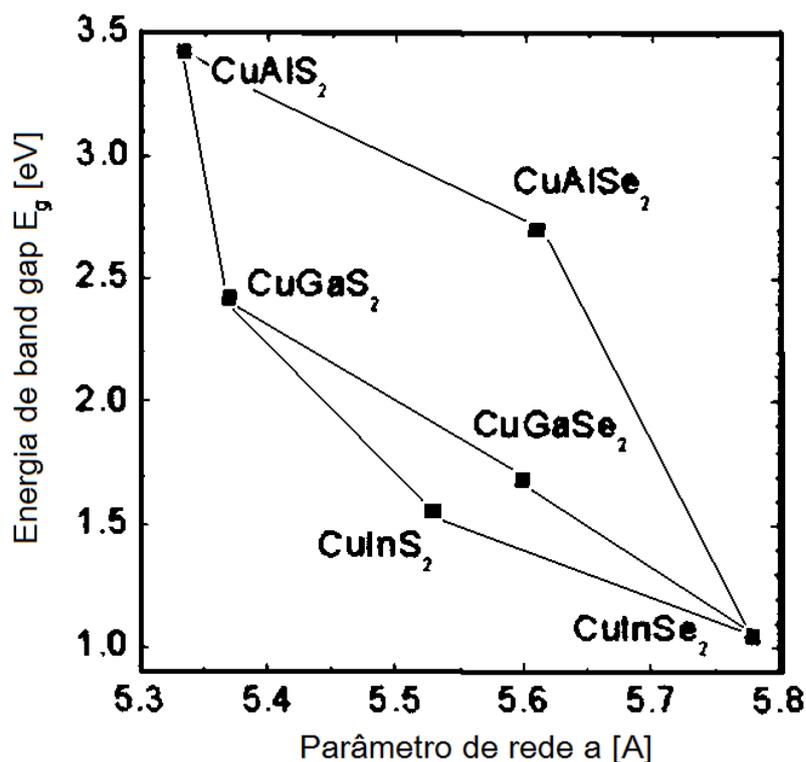


Figura 4.12 – Gráfico da energia de *band gap* em relação ao parâmetro de rede do sistema  $\text{Cu}(\text{In,Ga,Al})(\text{S,Se})_2$  (RAU *et al.*, 2003).

Somadas as suas interessantes propriedades óticas, as calcopiritas possuem a vantagem de poderem apresentar-se como semicondutores tanto do tipo  $p$  quanto do tipo  $n$ , de acordo com a sua composição. Noufi *et al.* (1984) estudaram esta propriedade das calcopiritas, chegando às seguintes conclusões: (i) Composições ricas em Cu sempre resultam em semicondutores do tipo  $p$ . (ii) Composições deficientes em Cu podem ser do tipo  $p$  ou tipo  $n$ . Isso se obtém pelo controle da pressão de Se no tratamento térmico. Com o uso de altas pressões de Se, materiais do tipo  $p$  são obtidos, enquanto baixas pressões de Se resultam em materiais do tipo  $n$ .

#### 4.6 MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO

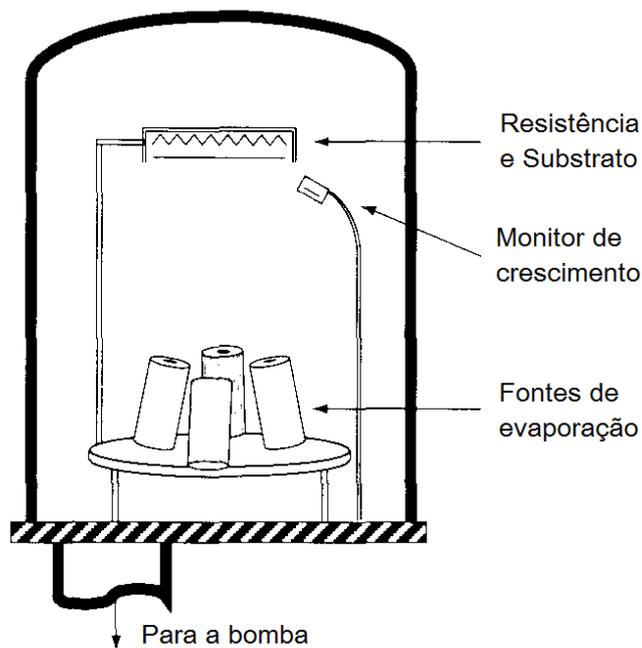
Uma grande variedade de métodos de filmes finos tem sido utilizada na deposição de filmes de calcopirita. Rockett *et al.* (1991) fizeram uma detalhada análise das opções de deposição dos precursores e dos tratamentos com Se e S possíveis. O que determina se um método é o não comercialmente viável para a

fabricação de módulos é sua capacidade de depositar a baixas temperaturas, a uma taxa relativamente alta, mantendo bom rendimento, reprodutibilidade e composição constante (SHAFARMAN *et al.*, 2003).

Dentre estes métodos, os mais promissores para a fabricação de módulos em nível comercial podem ser divididos em duas vias básicas, ambas usadas para obter módulos de alta eficiência e já com plantas-piloto ativas: co-evaporação e deposição simultâneas de todos os elementos em uma câmara de alto vácuo, com um único crescimento dos cristais, ou um processo em duas etapas, com a deposição dos metais seguida da reação para formação do composto (SHAFARMAN *et al.*, 2003).

#### 4.6.1 Co-evaporação

Este método foi utilizado para obter as células de maior eficiência já conseguida com camadas absorvedoras de calcopirita (MATTOX, 1998). O processo consiste em uma câmara de vácuo onde se evaporam os elementos em células de efusão de Knudsen que posteriormente se depositam em um substrato aquecido. Temperaturas típicas para a evaporação dos metais estão entre 1000 e 1400°C, e entre 300 e 350°C para Se e S (SHAFARMAN *et al.*, 2003). A Figura 4.13 apresenta esquematicamente um sistema de co-evaporação em escala laboratorial.



**Figura 4.13 – Configuração esquemática de um equipamento de co-evaporação de elementos (SHAFARMAN *et al.*, 2003).**

A composição e a taxa de crescimento do filme são determinadas simplesmente pela distribuição do fluxo e pela taxa de efusão de cada uma das fontes, que podem ser variadas durante a deposição para mudar a composição do filme ao longo da espessura, o que pode ser usado para um ajuste do *band gap*. Essa mudança das concentrações relativas de In, Ga, S e Se pode aumentar a eficiência de dispositivos fotovoltaicos, como já citado acima.

#### 4.6.2 Processo em duas etapas

Este tipo de processo possui muitas variações, tanto na deposição dos precursores quanto na sulfurização/selenização. Em linhas gerais, se pode dizer que um processo em duas etapas consiste de uma primeira etapa de deposição dos precursores metálicos seguida da calcogenização desses precursores para formação da calcopirita.

Muitas técnicas foram estudadas para a deposição dos precursores metálicos, como *sputtering* (GRINDLE *et al.*, 1979), eletrodeposição (KAPUR *et al.*, 1987), deposição por fase líquida (TAKENOSHITA, 1986), tratamento térmico via laser (LAUDE *et al.*, 1986) e aplicação de nanopartículas (SCHULZ, 1997). Precursores contendo Se elementar (KNOWLES *et al.*, 1988) e selenetos binários (NADENAU *et al.*, 1995) também foram estudados, e da mesma forma que os anteriores, necessitam uma etapa de reação após a deposição.

Estes filmes precursores usualmente são expostos a atmosfera de S (KAIGAWA *et al.*, 2007) e Se (KAELIN *et al.*, 2003) elementares para a formação de compostos  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ . Também são utilizados  $H_2S$  (NAKADA *et al.*, 1997) e  $H_2Se$  (NAGOYA *et al.*, 2001), que possuem a vantagem de poderem ser aplicados a pressão atmosférica, mas devido à sua alta toxicidade, necessitam um cuidado extra na sua utilização. Existe ainda um terceiro tipo de etapa de reação consistindo de um tratamento térmico das camadas, no caso de que o Se esteja presente já nas camadas depositadas (HALGAND *et al.*, 2005).

### 4.6.3 Métodos de baixo custo

São, em geral, processos em duas etapas assim designados, pois as técnicas de deposição utilizadas não necessitam equipamentos caros ou técnicas refinadas. Muitos trabalhos utilizando estas técnicas vêm sendo publicados, na tentativa de baixar o custo total dos dispositivos fotovoltaicos. Entre elas estão a *spray pyrolysis* (WENG *et al.*, 1993; BECK *et al.*, 1996; HOLLINGSWORTH *et al.*, 2003; OJA *et al.*, 2005), eletrodeposição (KAPUR *et al.*, 1987; TAUNIER *et al.*, 2005; BHATTACHARYA *et al.*, 2000) e deposição de nanopartículas (KAELIN *et al.*, 2005; KAPUR *et al.*, 2003).

Até agora, os métodos de baixo custo não conseguiram filmes com a mesma qualidade e células com eficiência tão elevadas quanto outros métodos de deposição. Na maioria dos casos, os métodos de baixo custo apresentam problemas tanto com adesão do filme ao substrato quanto com a densificação do filme. Ainda assim, eficiências tão altas quanto 13,6% (KAELIN *et al.*, 2005) e 15,4% (BHATTACHARYA *et al.*, 2000) foram obtidas por deposição de nanopartículas e eletrodeposição, respectivamente.

## 4.7 CALCOPIRITAS DE GAP AMPLO

A influência dos materiais com *band gaps* amplos no uso em células solares vem sendo bastante estudada nos últimos anos. Especificamente para o sistema  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ , se pode obter *band gaps* que variam desde 1,04 eV para  $\text{CuInSe}_2$  até 2,4 eV  $\text{CuGaS}_2$  (Figura 4.12). As linhas de pesquisa mais comuns são: (i)  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ; (ii)  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$  e ainda (iii)  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ .

### 4.7.1 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

Os *band gaps* deste sistema pode variar de 1,04 eV a 1,68 eV, de  $\text{CuInSe}_2$  a  $\text{CuGaSe}_2$ , respectivamente (RAU *et al.*, 2003). Ainda assim, esse ajuste de *band gap* é limitado por uma degradação das propriedades elétricas quando valores superiores a 1,3 eV ( $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) \sim 0,3$ ) são alcançados (SHAFARMAN *et al.*, 1996; RAU *et al.*, 2001). Um estudo demonstra que quando aplicado por um processo em duas etapas, todo o Ga adicionado se acumula junto à camada de Mo, formando

uma estrutura  $\text{CuInSe}_2/\text{CuGaSe}_2$ , e a camada se comporta como uma de  $\text{CuInSe}_2$ . Apesar de não alterar o *band gap*, nem a voltagem de operação do dispositivo, a adição de uma pequena quantidade de Ga aumenta a adesão entre a camada absorvedora e a camada de Mo e diminui o número de defeitos na estrutura, melhorando o desempenho da célula (Jensen, 1993).

#### 4.7.2 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$

Apresenta *band gaps* de 1,5 a 2,4 eV (RAU *et al.*, 2003). Diferentemente dos filmes selenizados, os filmes com enxofre não podem ter uma composição total deficiente em Cu.  $\text{CuInS}_2$  deficiente em Cu apresenta uma condutividade extremamente baixa, o que o torna pouco utilizável como material absorvedor de radiações (WALTER *et al.*, 1992). Da mesma forma que os compostos com selênio, quando aplicados por processos em duas etapas, o Ga tende a migrar e depositar-se junto à camada de Mo (HENGEL *et al.*, 2000).

#### 4.7.3 $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$

Uma possível maneira de superar as desvantagens das calcopiritas ternárias é utilizar todo o sistema pentanário  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ . Isto poderia causar a compensação mútua de inconveniências de estruturas como  $\text{CuGaSe}_2$  (muita densidade de carga) e  $\text{CuInS}_2$  (baixa condutividade quando em deficiência de Cu) (RAU *et al.*, 2003). Devido à possibilidade de se conseguir *band gaps* de maior valor, as calcopiritas pentanárias sofrem uma menor degradação devido à radiação, além de possuírem uma maior voltagem, o que é desejado para utilização em série. A perda de eficiência devido à temperatura também é menor para materiais com *band gaps* maiores, pois possuem menor coeficiente térmico (SIEBENTRITT, 2002).

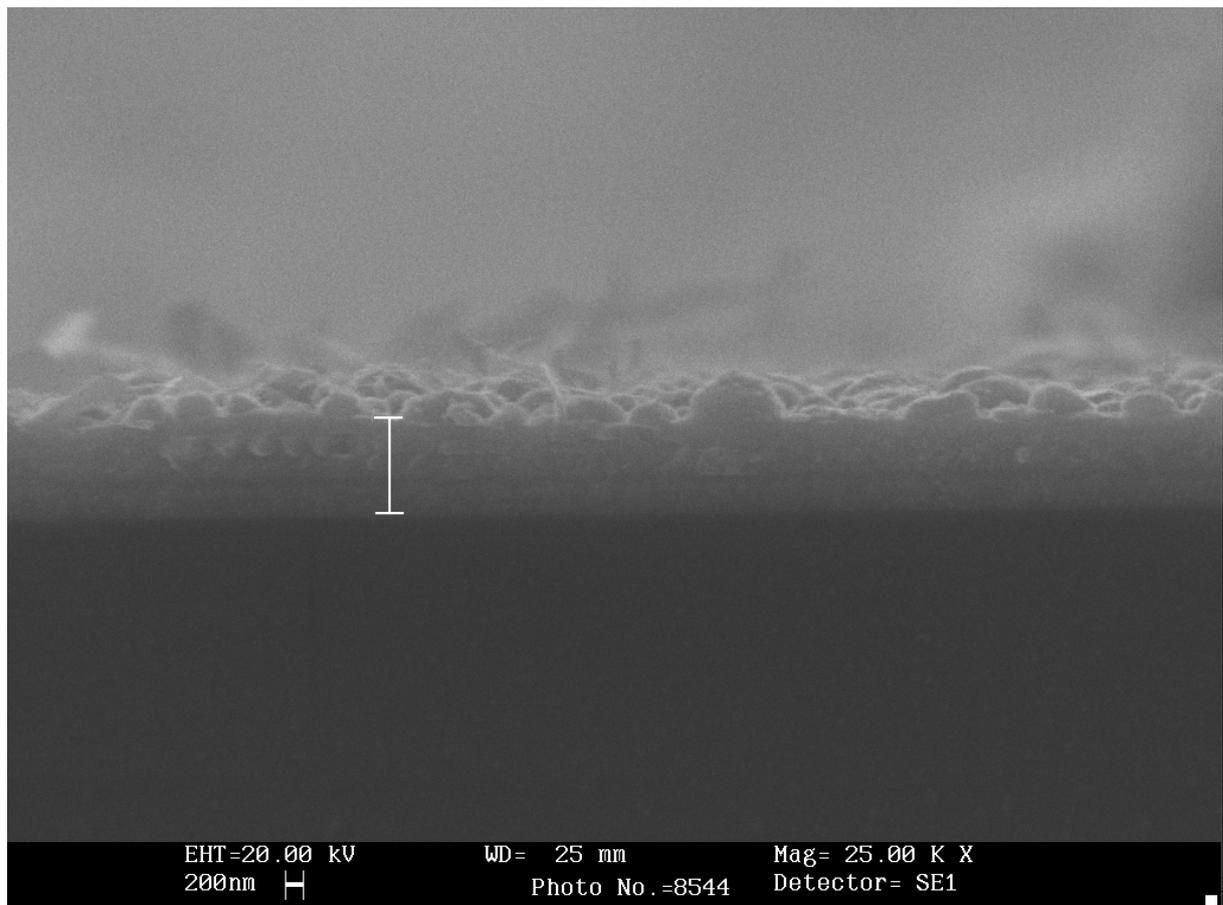
#### 4.7.4 Gradientes de *band gaps*

Uma interessante propriedade do sistema  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$  é a possibilidade de desenvolver estruturas com gradientes de *band gaps* de maneira a otimizar as propriedades elétricas do dispositivo final. Estes gradientes podem ser obtidos tanto por co-evaporação quanto em processos de selenização/sulfurização (Rau *et al.*, 2003). É possível obter um *band gap* mais alto para aumentar a voltagem, e outro

mais baixo, para melhorar a absorção, separando energeticamente os mecanismos de recombinação e geração de corrente (DULLWEBER *et al.*, 2001).

#### 4.8 DETERMINAÇÃO DE *BAND GAP*

O coeficiente de absorção e o *band gap* destes materiais são determinados utilizando o espectro de absorbância, obtido via espectroscopia UV-Vis, além da espessura do filme, obtida por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 4.14 apresenta uma fotomicrografia típica utilizada para medir a espessura dos filmes.



**Figura 4.14 – Fotomicrografia ilustrativa da metodologia utilizada para medição da espessura dos filmes.**

De posse do espectro de absorbância, o coeficiente de absorção se obtém através da Equação 4.1.

$$\alpha = \frac{A}{l}$$

Equação 4.1

onde  $A$  é absorvância e  $l$  é a espessura do filme (KRUNKS *et al.*, 1999).

O coeficiente de absorção se relaciona com a energia do fóton  $h\nu$  através da Equação 4.2 proposta por Tauc.

$$\alpha h\nu = k(h\nu - E_G)^{1/2}$$

Equação 4.2

onde  $k$  é constante,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência de radiação e  $E_G$  é a energia do *band gap*.

O *band gap* pode ser estimado pela extrapolação do trecho linear da curva  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  até que esta intercepte o eixo da energia do fóton  $h\nu$ . Um exemplo do método é mostrado na Figura 4.15 (KRUNKS *et al.*, 1999; SIROHI *et al.*, 1999).

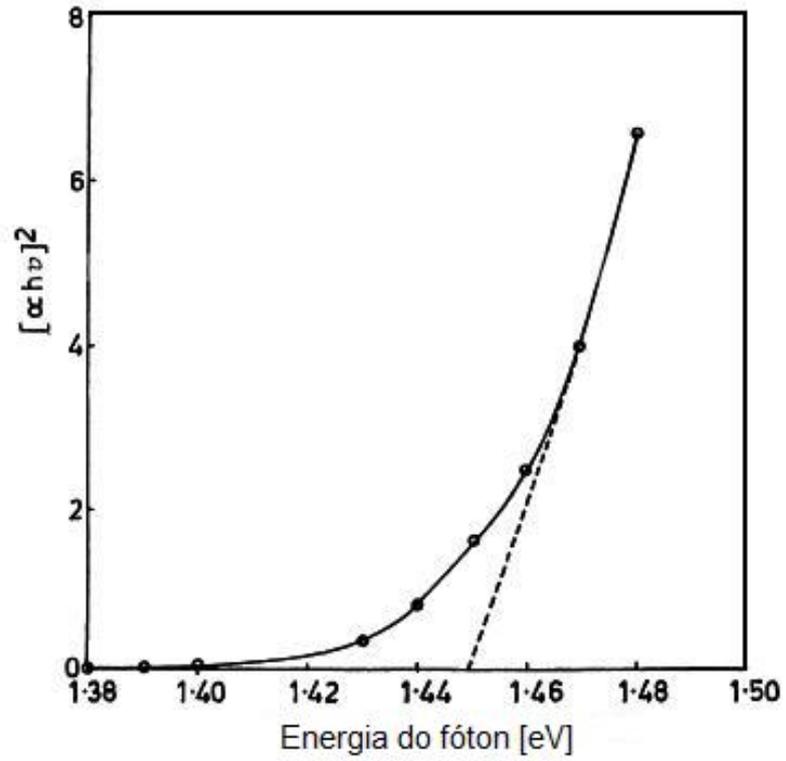


Figura 4.15 – Determinação da energia de *band gap*. No exemplo se encontra um valor de 1,45eV (SIROHI *et al.*, 1999).

## 5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 5.1 apresenta a metodologia adotada neste trabalho para obtenção e caracterização de filmes finos com estrutura calcopirítica.

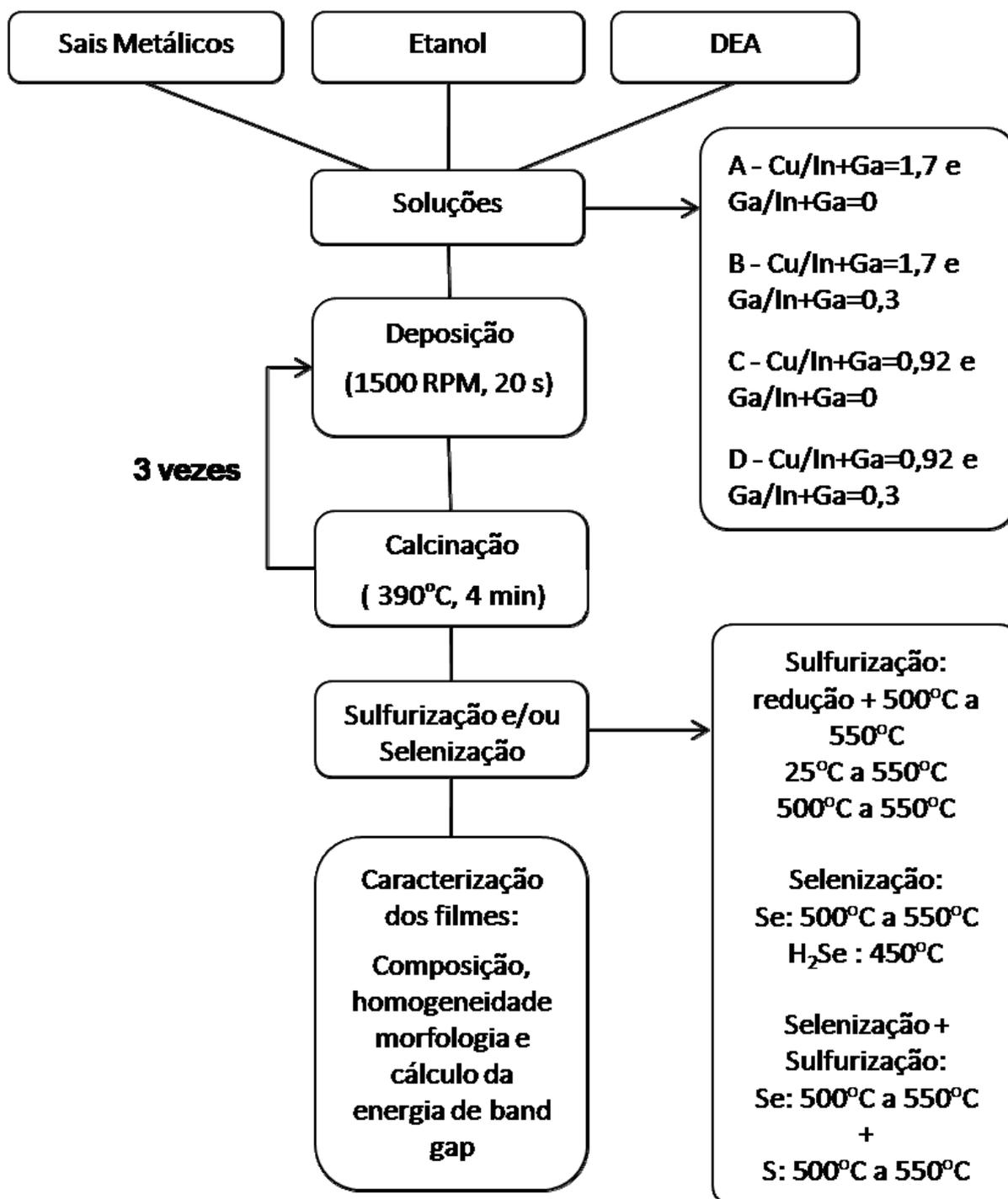


Figura 5.1 - Fluxograma ilustrativo do procedimento experimental seguido neste trabalho.

## 5.1 MATERIAIS

Os seguintes produtos químicos foram utilizados neste trabalho:

- Acetato de cobre III monohidratado (98%, Aldrich)
- Acetato de Índio III (99,99%, Aldrich)
- Acetilacetonato de gálio III (99,99%, Aldrich)
- Dietanolamina (*p.a.*, Flucka)
- Álcool etílico (Abs., Scharlau)
- Enxofre (99,5%, J. T. Baker)
- Selênio (99,5%, Merck)

Os sais foram utilizados como precursores para fornecer os cátions de interesse (Cu, In e Ga). O álcool etílico foi utilizado como solvente e a dietanolamina como complexante dos metais. O enxofre e o selênio foram utilizados no reator para sulfurização e selenização dos filmes calcinados.

## 5.2 MÉTODOS

### 5.2.1 Preparação das soluções

As soluções precursoras foram preparadas em base alcoólica, com a dietanolamina (DEA) complexando os metais cobre, índio e gálio, quando presentes. Para a preparação das soluções, 3 mmols do complexante DEA foram dissolvidos em 1,2 g de etanol, onde posteriormente foram adicionados acetato de cobre III, acetato de índio III e, em alguns casos, acetilacetonato de gálio III, de acordo com as proporções apresentadas na Tabela 5.1, mantendo a quantidade de metais do grupo III fixa (0,666 mmols). Em geral, composições ricas em cobre apresentam elevada condutividade elétrica. Em contrapartida, compostos sulfurizados deficientes em cobre apresentam baixa condutividade (RAU *et al.*, 2003). Assim, decidiu-se utilizar uma proporção rica em cobre ( $Cu/(In+Ga)=1,7$ ) para compostos sulfurizados, e uma composição pobre em cobre ( $Cu/(In+Ga)=0,92$ ) para compostos selenizados e sulfurizados + selenizados. A proporção de gálio a ser adicionada foi fixada em 0,3 devido a vários estudos que afirmam que para quantidades maiores que esta se observa uma degradação das propriedades eletrônicas (RAU *et al.*, 2003; MARSILLAC *et al.*, 2002; HALGAND *et al.*, 2004). Após, as soluções foram homogeneizadas por 24 horas em agitador magnético, a 60 RPM e 70°C.

Tabela 5.1 – Formulações selecionadas para a obtenção de filmes por *spin coating*.

	Cu/In+Ga	Ga/In+Ga
A	1,7	-
B	1,7	0,3
C	0,92	-
D	0,92	0,3

### 5.2.2 Deposição dos filmes

Após a homogeneização das soluções, estas foram depositadas em substratos de vidro sodocálcico de 25x25x2 mm<sup>3</sup> utilizando a técnica de *spin-coating*, descrita na Figura 5.2.

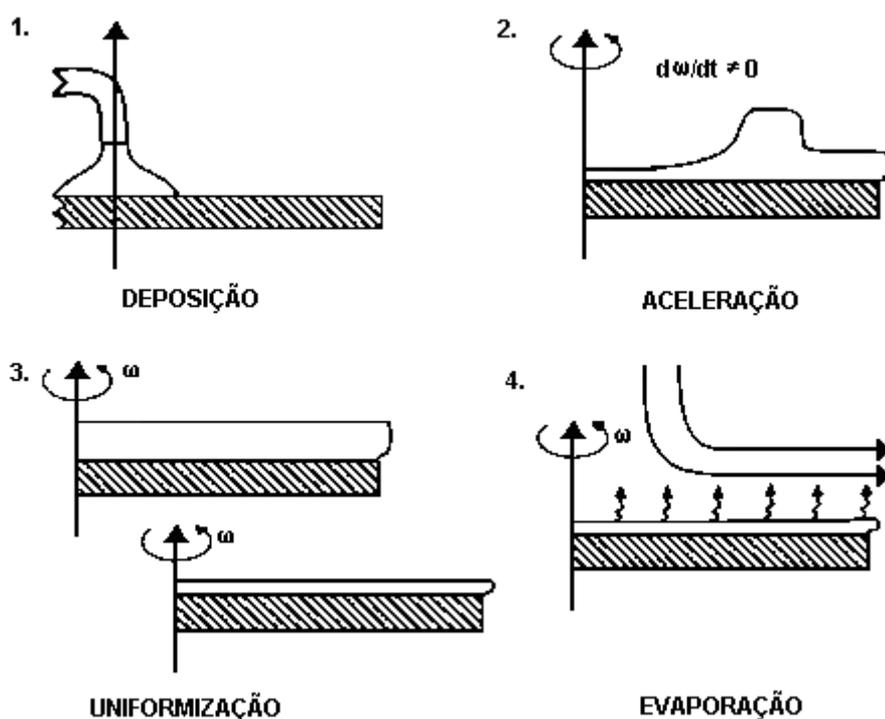


Figura 5.2 – Etapas do processo de *spin-coating*.

A primeira etapa consiste na aplicação da solução sobre o substrato. A segunda etapa é a de aceleração até a velocidade desejada. Na terceira etapa, o substrato está girando a uma velocidade constante e os mecanismos de fluidos viscosos dominam o processo de formação da camada. Por último, ainda com velocidade constante, a evaporação dos solventes toma parte no processo até a

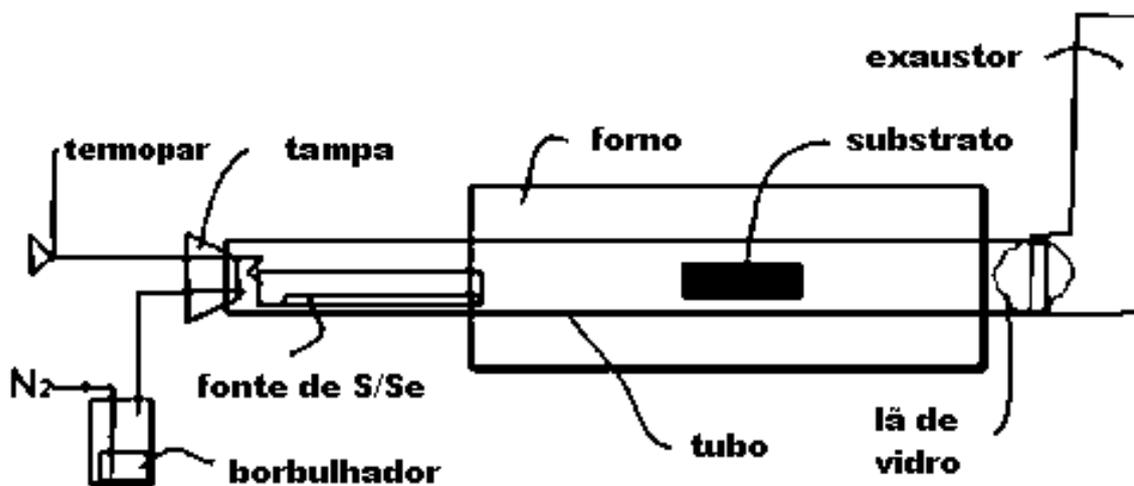
solidificação da camada. Algumas vezes é necessária uma etapa de tratamento térmico posterior, para completar a deposição.

Para a deposição foi utilizado um *spin-coater* da marca Chemat Technology, modelo KW-4A. Foi empregada uma velocidade angular de 1500 RPM durante 20 segundos. Após, os filmes foram calcinados em uma placa metálica a 390°C por 4 minutos para evaporação total do solvente e queima da matéria orgânica remanescente.

Estas etapas de deposição e tratamento térmico foram repetidas três vezes para cada amostra, de modo a obter uma otimização da homogeneidade e espessura da camada obtida. Foram depositadas, para efeito de testes, até 6 camadas sem que ocorresse o rompimento destas.

### 5.2.3 Sulfurização e/ou Selenização

Os processos de sulfurização e selenização foram executados segundo metodologia descrita detalhadamente em Todorov *et al.* (2006). Foi utilizado um tubo de vidro de boro-silício inserido em um forno tubular da marca Carbolite como reator. A fonte de enxofre e selênio consiste em um tubo de alumínio cujo controle de temperatura é independente do forno. A entrada do tubo é vedada com uma tampa de borracha, e a saída com lã de vidro, para que os gases possam ser captados pelo exaustor. Um esquema ilustrativo desse reator está representado na Figura 5.3.



**Figura 5.3 – Esquema do reator utilizado no processo de sulfurização e selenização.**

No reator foi injetado  $N_2$  com 5% de  $H_2$ , a um volume aproximado de 0,5 L/min. Tipicamente, a fonte de S/Se foi carregada com 2 g de enxofre ou selênio elementar, que foram aquecidos a  $200^\circ C$  e  $550^\circ C$  respectivamente.

As amostras sulfurizadas foram submetidas à temperatura final de  $550^\circ C$  durante 10 minutos, com uma taxa de aquecimento de  $50^\circ C/min$ , partindo da temperatura ambiente ou após serem mantidas a  $500^\circ C$  por 2 minutos. Algumas amostras sulfurizadas foram submetidas a um processo de redução anterior ao de sulfurização, que consistiu em manter as amostras por 5 minutos a  $500^\circ C$  apenas ao  $N_2$ , sem a presença de enxofre.

As amostras selenizadas foram mantidas a  $500^\circ C$  por 2 minutos e logo aquecidas a uma taxa de  $50^\circ C/min$  até  $550^\circ C$ , onde foram conservadas por 10 minutos.

No caso das amostras que foram sulfurizadas e selenizadas, estas foram submetidas primeiramente ao tratamento de selenização, e logo ao de sulfurização. A Tabela 5.2 sumariza os diferentes tratamentos realizados nas diferentes amostras:

**Tabela 5.2 – Identificação da amostras de acordo com o processamento praticado.**

	<b>Cu/(In+Ga)</b>	<b>Ga/(In+Ga)</b>	<b>Tratamento com</b>	<b>Detalhes</b>
A1	1,7	-	S	Redução / 500°C a 550°C
A2	1,7	-	S	25°C a 550°C
A3	1,7	-	S	500°C a 550°C
B1	1,7	0,3	S	Redução / 500°C a 550°C
B2	1,7	0,3	S	25°C a 550°C
B3	1,7	0,3	S	500°C a 550°C
C1	0,92	-	Se / S	500°C a 550°C / 500°C a 550°C
C2	0,92	-	Se	500°C a 550°C
D1	0,92	0,3	Se / S	500°C a 550°C / 500°C a 550°C
D2	0,92	0,3	Se	500°C a 550°C

A Figura 5.4 mostra fotos do (A) corpo-de-prova – vidrosodocálcico; e do produto de cada etapa de processamento: (B) após a deposição da solução por *spin coating* e tratamento térmico ao ar - o filme demonstra uma tonalidade marrom transparente ou semitransparente; (C) após o tratamento em atmosfera de enxofre e/ou (D) selênio, os filmes adquirem uma coloração cinza escura.

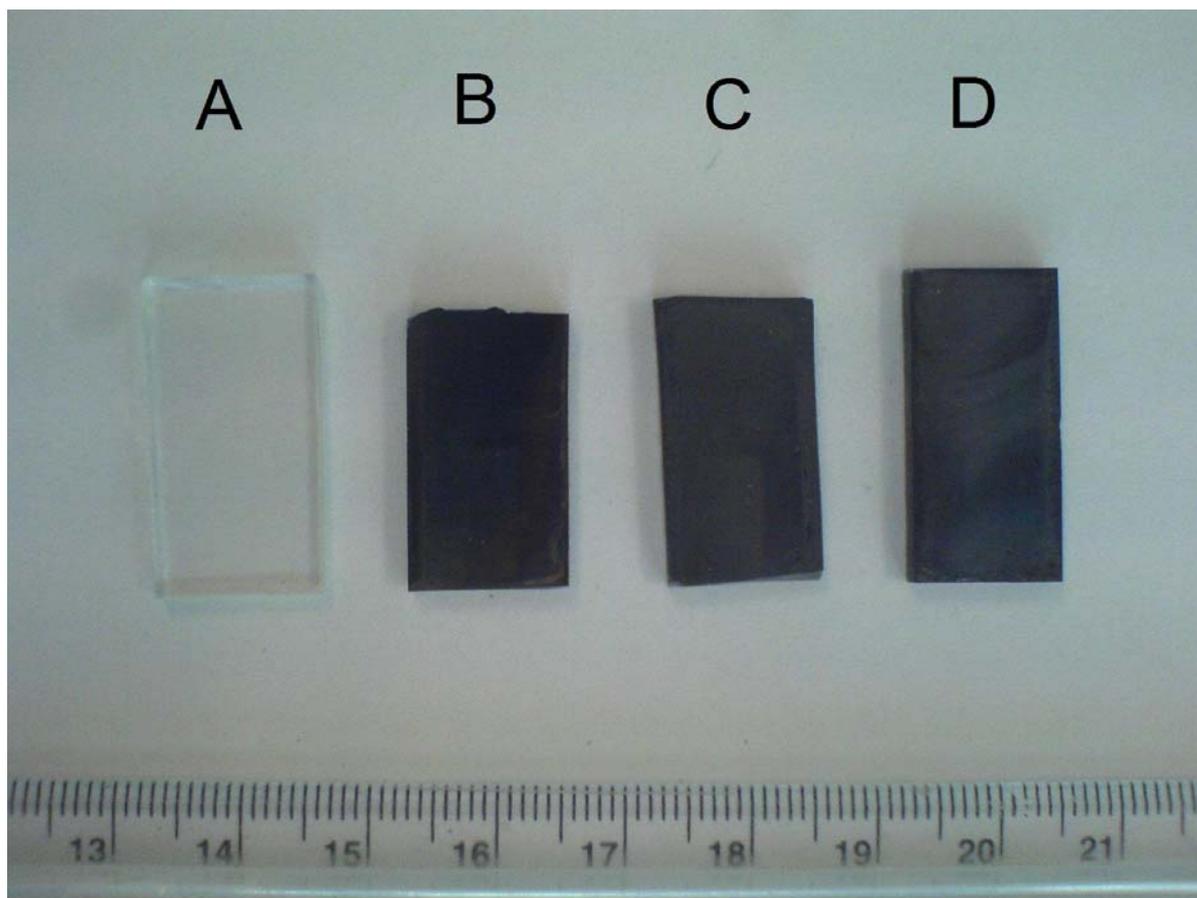


Figura 5.4 – Filmes depositados por *spin coating* e tratados com processo de selenização ou sulfurização. (A) Vidro sodocálcico; B) filme depositado por *spin coating* após tratamento térmico ao ar; C) após processo de sulfurização e D) após processo de selenização.

#### 5.2.4 Caracterização das amostras

##### 5.2.4.1 *Análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG)*

A análise termogravimétrica e termodiferencial dos pós obtidos por secagem (temperatura ambiente por 1 hora) das soluções precursoras foram utilizadas para determinar as temperaturas de eliminação da parte orgânica presente. Para isso foi utilizado um equipamento Mettler-Toledo modelo TGA/SDTA851e/LF/1600 usando cadinhos de platina. A taxa de aquecimento foi de 5°C/min sob fluxo de ar.

##### 5.2.4.2 *Análise da composição cristalográfica*

A estrutura cristalina dos filmes obtidos foi verificada através de difração de raios X, utilizando um difratômetro de raios X marca Siemens modelo D5000D. O

difratômetro utiliza um tubo de raios X com alvo de Cu. Foi feita uma varredura de 15° até 80°C, a um passo de 0,05° e tempo por passo de 1s.

#### **5.2.4.3 *Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)***

A morfologia, homogeneidade e composição elementar dos filmes foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico Leica Leo 440, equipado com um espectrômetro de dispersão de energia (EDS), utilizando os seguintes parâmetros de operação: voltagem de aceleração de 20 kV, tempo de medida de 100 s, distância de operação de 25 mm e taxa de contagem de 1,2 kcps. A espessura dos filmes foi estimada através de micrografias das secções transversais dos filmes.

#### **5.2.4.4 *Análise por espectroscopia UV/Vis***

A absorbância e transmitância ótica das amostras foram estudadas utilizando um espectrofotômetro Cary 500 UV-Vis-NIR. Foram feitas medidas de 400 nm até 1100 nm usando um substrato de vidro sodocálcico não-depositado como referência. Os dados de absorção foram manipulados matematicamente para determinação da energia de *band gap*  $E_g$ .

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 OBTENÇÃO DOS FILMES

Soluções contendo apenas cobre e índio apresentaram como característica uma total dissolução de uma quantidade maior de sais metálicos com apenas 2 mmols de DEA. Com a adição de acetilacetonato de gálio, foi necessário subir essa quantidade a 3 mmol para a total dissolução. Isso acarretou numa quantidade maior de matéria orgânica a ser eliminada durante o tratamento térmico dos filmes.

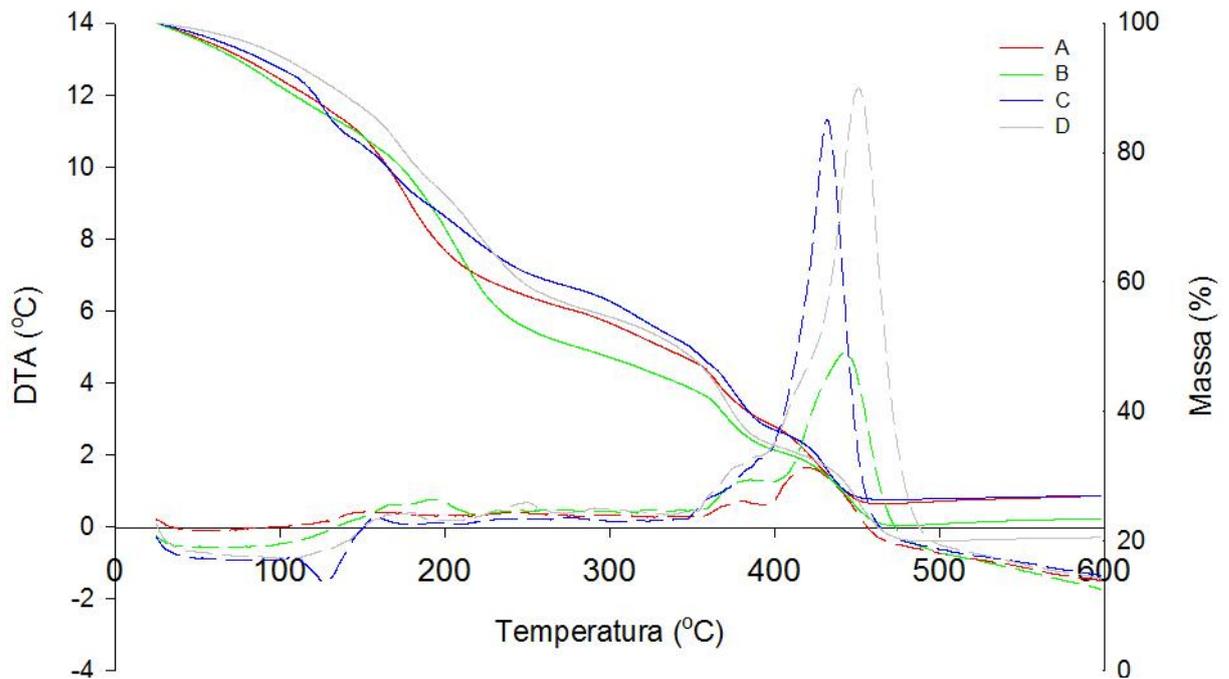
Durante tratamento térmico, os filmes sobre o substrato de vidro sodocálcico passam por duas transformações, aproximadamente a 250°C e a 350°C, ambas evidenciadas pela mudança de cor dos filmes, de negro para transparente.

Filmes calcinados a temperaturas mais baixas mostraram maior tendência a delaminar durante o tratamento térmico da segunda ou terceira camada. Após alguns testes preliminares, a temperatura de 390°C foi definida como mais apropriada para tratamento térmico dos filmes, possibilitando a deposição de três ou mais camadas sem delaminar. Esta delaminação dos filmes calcinados a baixa temperatura pode ser devido a diferenças de coeficiente de expansão térmica entre o vidro e o filme, assim como tratamento térmico insuficiente deste filme (zonas negras).

As análises térmicas ATG e ATD das quatro soluções precursoras preparadas, apresentadas na Figura 6.1, fornecem alguns subsídios importantes para o entendimento dos fenômenos atuantes durante o tratamento térmico dos filmes depositados. As soluções não apresentam grandes diferenças quanto à perda de massa, com uma perda lenta e gradual da massa até aproximadamente 450°C.

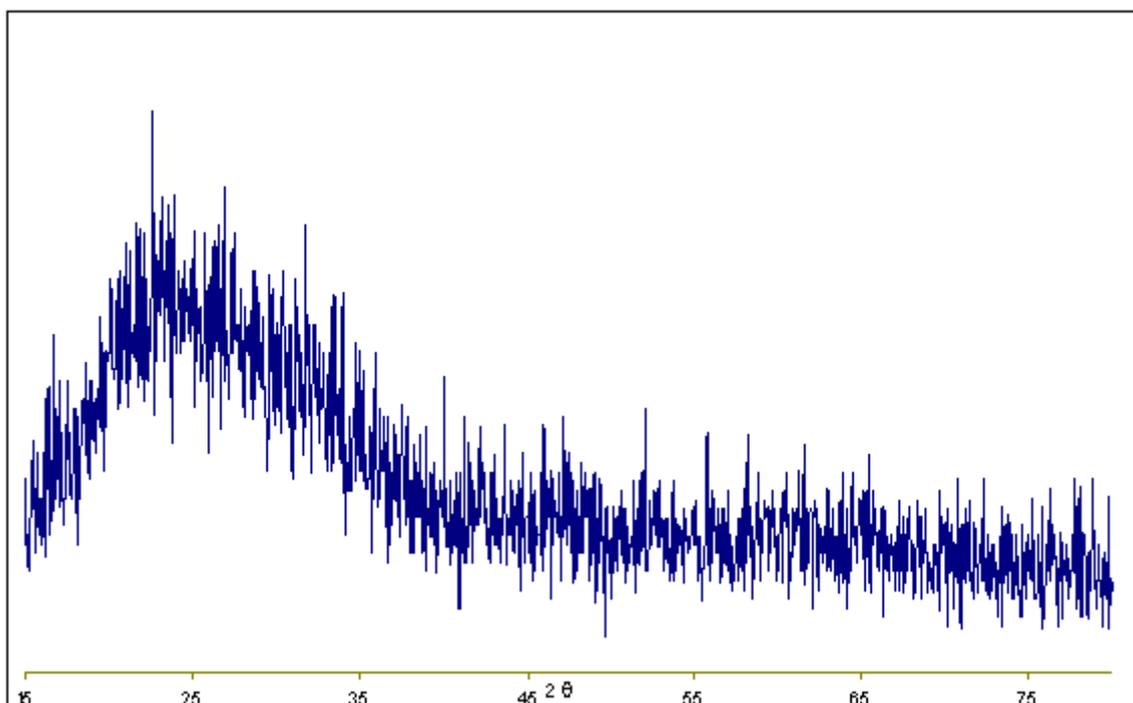
Pelos espectros da análise termodiferencial (ATD), pode-se observar que as soluções ricas em cobre são menos exotérmicas, apresentando dois picos bem definidos, a 380°C e 430°C. Para as soluções deficientes em cobre, o segundo pico é bastante mais exotérmico, sobrepondo-se ao primeiro pico, que se apresenta como uma assimetria no pico mais intenso. É possível observar ainda que a adição de gálio às soluções desloca o pico exotérmico cerca de 20°C para a direita. Esse

pico exotérmico parece estar relacionado com a transformação que se evidencia visualmente a 350°C. Esta diferença entre a temperatura observada e a temperatura medida na análise de ATD pode ser explicada pelo fato de a análise avaliar a queima de certo volume de material sintetizado, diferente do que na forma de um filme sobre uma superfície exposta diretamente ao meio.



**Figura 6.1 – Espectros das análises termogravimétricas (ATG) e termodiferencial (ATD) das soluções precursoras preparadas.**

Após tratamento térmico, as camadas apresentavam-se transparentes ou semitransparentes de tonalidade marrom. Por difração de raios X (Figura 6.2) e análise por EDS, foi possível constatar que as camadas obtidas eram formadas por óxidos metálicos amorfos (baixa cristalinidade).



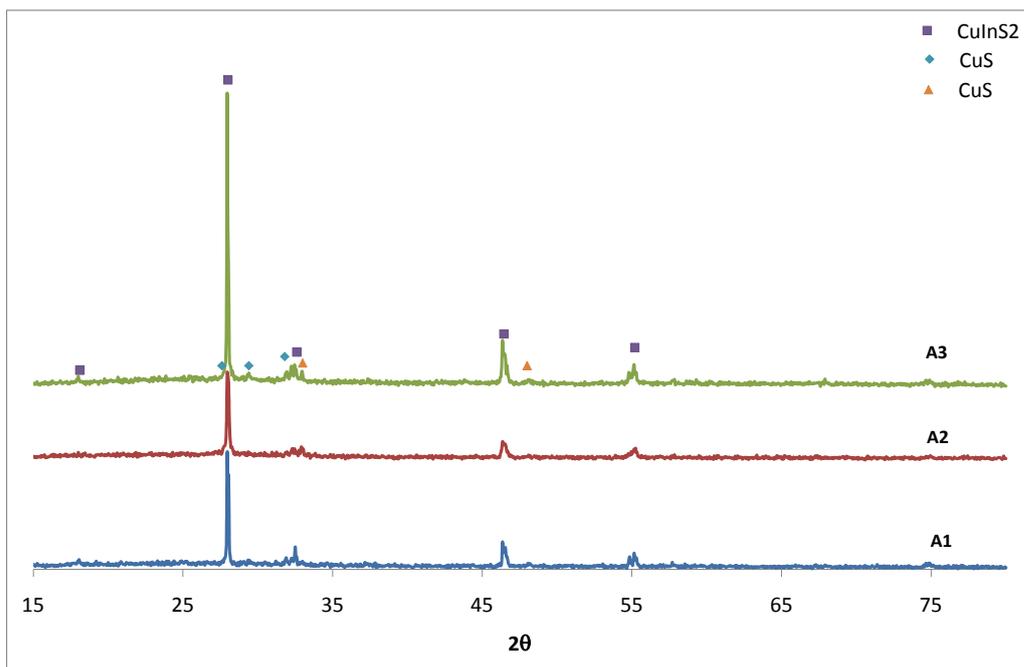
**Figura 6.2 – Difratoograma típico do sistema filme X vidro tratado termicamente a 390°C sobre a placa à pressão e temperatura ambiente.**

## **6.2 TRATAMENTO DE SULFURAÇÃO E SELENIZAÇÃO**

Os tratamentos térmicos sob atmosferas de enxofre e selênio levaram a modificações na microestrutura dos filmes. As fases cristalinas formadas, bem como homogeneidade na microestrutura, são a seguir analisadas.

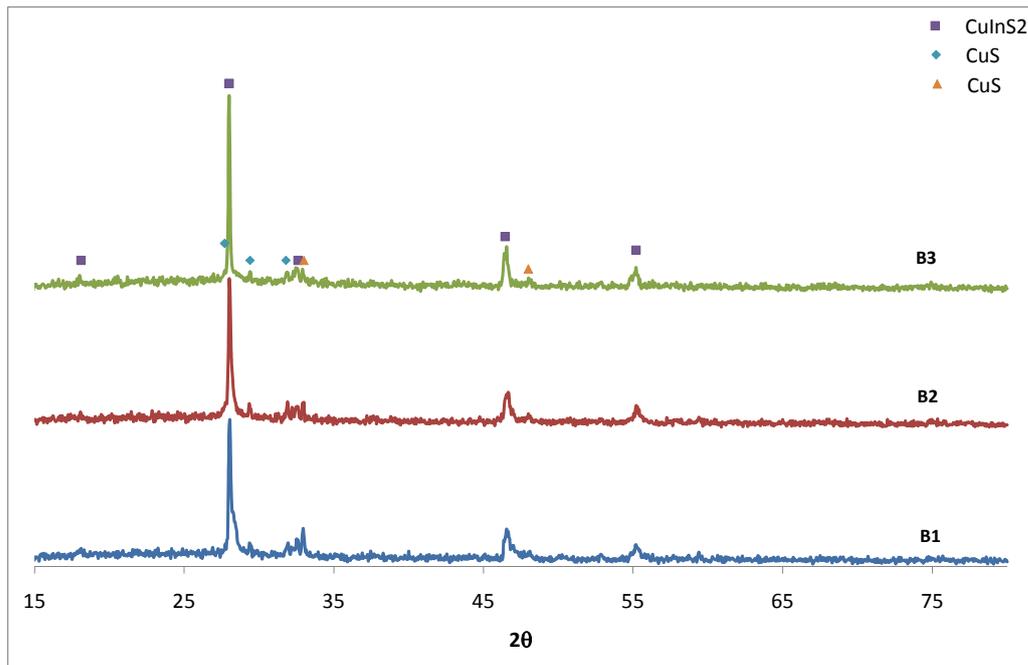
### **6.2.1 Fases presentes**

A Figura 6.3 apresenta os difratogramas das amostras (grupo A) ricas em cobre ( $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 1,7$ ) e sem a adição de gálio ( $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0$ ). Segundo Rau *et al.* (2003), filmes sulfurizados devem possuir uma composição rica em cobre, caso contrário, apresentam uma condutividade extremamente baixa que os torna pouco utilizáveis como material absorvedor. Entre as formulações investigadas, a amostra A3, sulfurizada à temperatura mais elevada (500 a 550°C) é a que apresentou maior cristalinidade, com alguma orientação ao plano (112). Todas as amostras apresentaram CuS em quantidades minoritárias. Esta fase, que não pode ser evitada, é pouco desejada, mas pode ser eliminada através de um banho em KCN (RAU *et al.*, 2003).



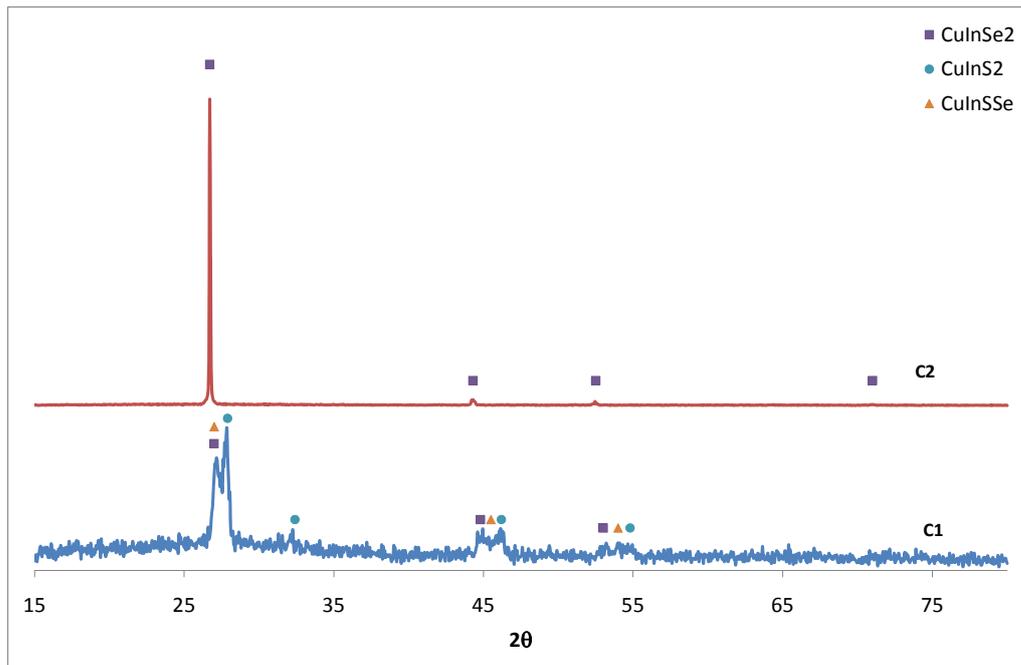
**Figura 6.3 – Difratoograma dos filmes calcopiríticos após tratamento de sulfurização (grupo A) ( $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga} = 1,7$ ;  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}=0$ ).**

A Figura 6.4 apresenta os difratogramas das amostras do grupo B. Aqui, novamente, foram obtidos filmes de estrutura calcopirítica, com quantidades minoritárias de CuS. Em todas as amostras, o pico principal (plano (112)) apresenta assimetria bastante pronunciada. Esta assimetria pode ser atribuída à quantidade de gálio adicionada à solução. Os átomos de gálio, menores que os de índio, substituem estes na rede, distorcendo-a (HERGERT *et al.*, 2006). Assim, é possível a presença, além da fase  $\text{CuInS}_2$ , uma fase minoritária  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ , de célula unitária menor, responsável pela assimetria.



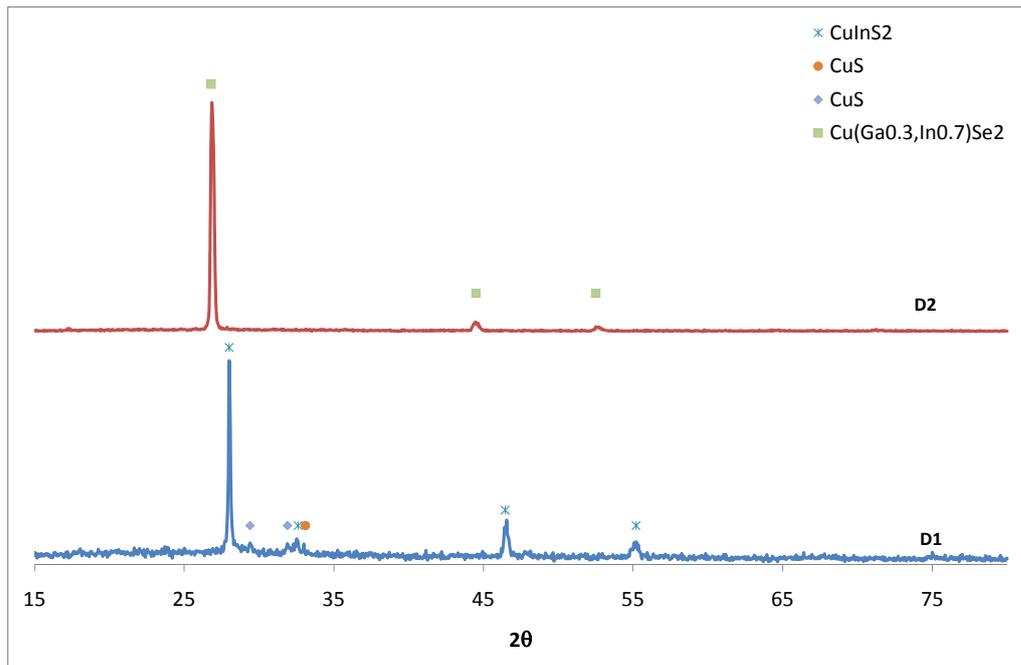
**Figura 6.4 - Difratoograma dos filmes calcopiríticos com adição de gálio à formulação, após tratamento de sulfurização (grupo B) ( $\text{Cu/In+Ga} = 1,7$ ;  $\text{Ga/In+Ga}=0,3$ ).**

As amostras do grupo C foram submetidas aos tratamentos de selenização e selenização + sulfurização. Pela Figura 6.5, é possível constatar que a amostra C1 após duplo tratamento apresentou as calcopiritas ternárias  $\text{CuInS}_2$  e  $\text{CuInSe}_2$ , além da presença da fase quaternária  $\text{CuInSSe}$ . No entanto, devido à sobreposição dos picos mais intensos, não é possível estimar uma proporções entre as fases detectadas. A amostra C2 apresenta uma única fase  $\text{CuInSe}_2$  extremamente orientada ao plano (112).



**Figura 6.5 - Difratoograma dos filmes calcopiríticos após selenização ou duplo tratamento de sulfurização e selenização (grupo C) ( $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga} = 0,92$ ;  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}=0$ ).**

A Figura 6.6 apresenta os difratogramas das amostras do grupo D. A amostra D1, que foi selenizada e sulfurizada, apresenta uma fase calcopirítica  $\text{CuInS}_2$  majoritária, além de  $\text{CuS}$  em menor quantidade. Isso provavelmente ocorre devido à incorporação dos átomos de gálio e selênio na posição dos átomos de índio e enxofre, respectivamente. Sendo o átomo de gálio menor e o de selênio maior do que os espaços onde são incorporados, ambos geram defeitos substitucionais que se compensam (HERGERT *et al.*, 2006). Observando a amostra D2, é possível perceber o efeito da adição de gálio na estrutura. A amostra D2 apresenta uma única fase de estrutura calcopirítica bastante orientada, com composição  $\text{Cu}(\text{Ga}_{0,3}\text{In}_{0,7})\text{Se}_2$ .



**Figura 6.6 – Difratoograma dos filmes calcopiríticos com adição de gálio à formulação, após selenização ou duplo tratamento de sulfurização e selenização (grupo D) ( $\text{Cu/In+Ga} = 0,92$ ;  $\text{Ga/In+Ga}=0,3$ ).**

## 6.2.2 Morfologia e homogeneidade dos filmes

### 6.2.2.1 Amostras ricas em cobre

A Figura 6.7 apresenta as amostras do grupo A. A amostra A1, que foi sulfurizada após uma redução prévia dos óxidos amorfos depositados, apresenta um filme denso, possuindo cristais de até 2  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Há ainda, cristais que aparentemente crescem sobre o plano da superfície. Estes cristais possuem diâmetros que variam de 2 a 5  $\mu\text{m}$ . Por EDS, foi possível determinar que se tratam de compostos ricos em cobre, enquanto a matriz possui composição levemente rica em índio, como se pode observar nos espectros mostrados na Figura 6.8. O filme calcopirítico de formulação A2, submetido a aquecimento (tratamento térmico) a 550°C, apresenta cristais menores, de até 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro, possuindo aparência pulverulenta, menos densa e com grande área superficial. A amostra A3 foi obtida com um tratamento de sulfurização entre 500 e 550°C. Dentre as sulfurizações

efetuadas, este foi o processo que apresentou os maiores cristalitos (até 3  $\mu\text{m}$  de diâmetro), bem como uma aparentemente maior densificação dos filmes tratados.

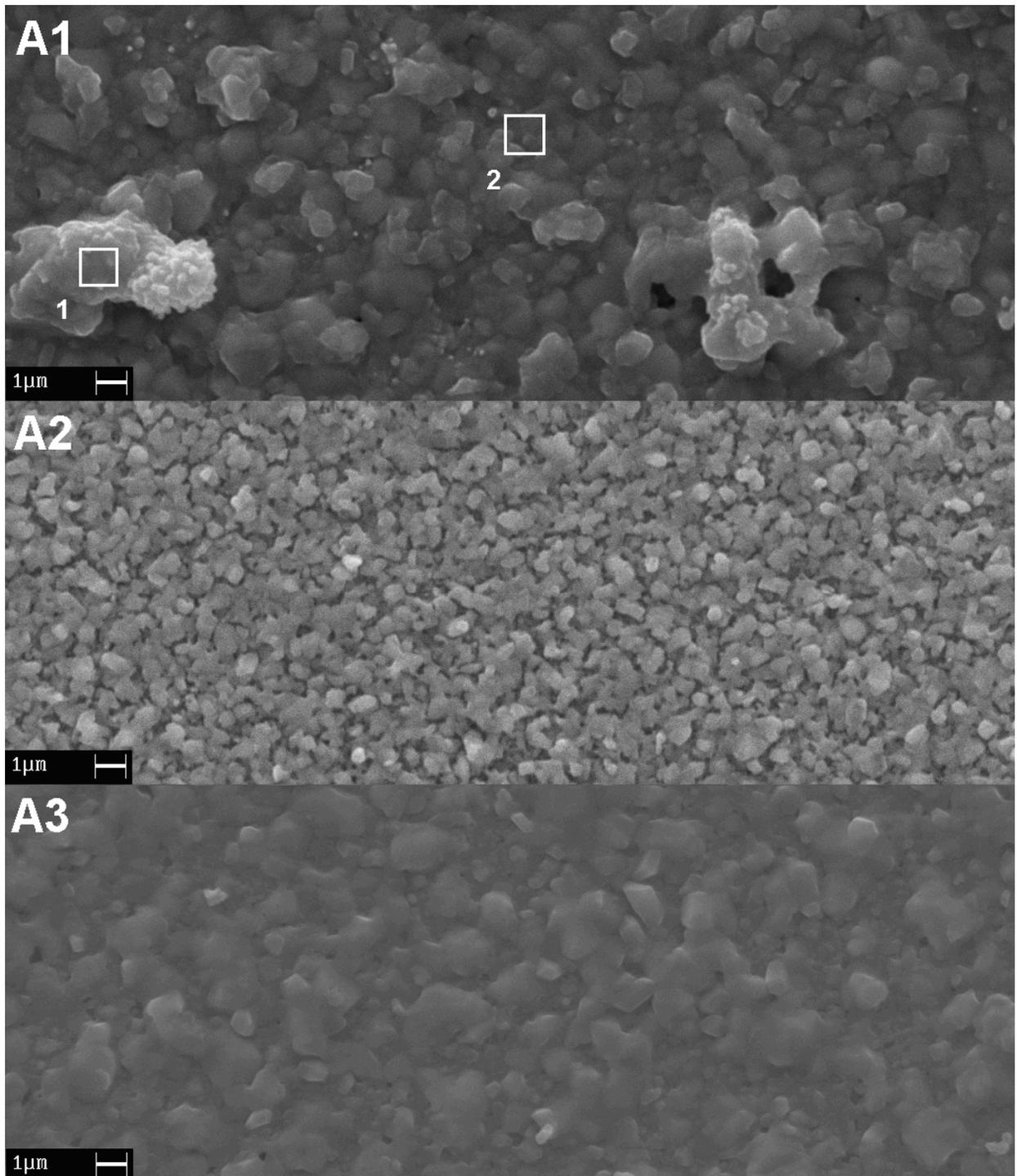
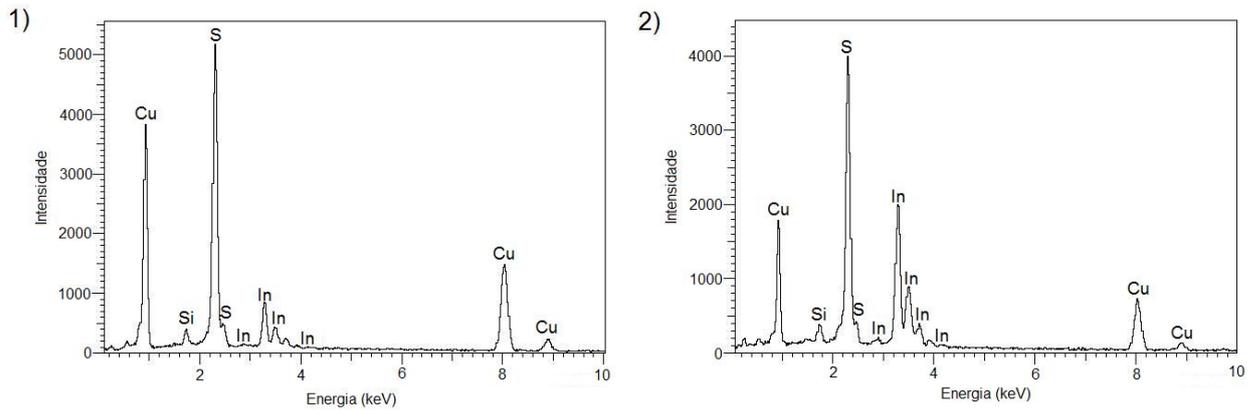
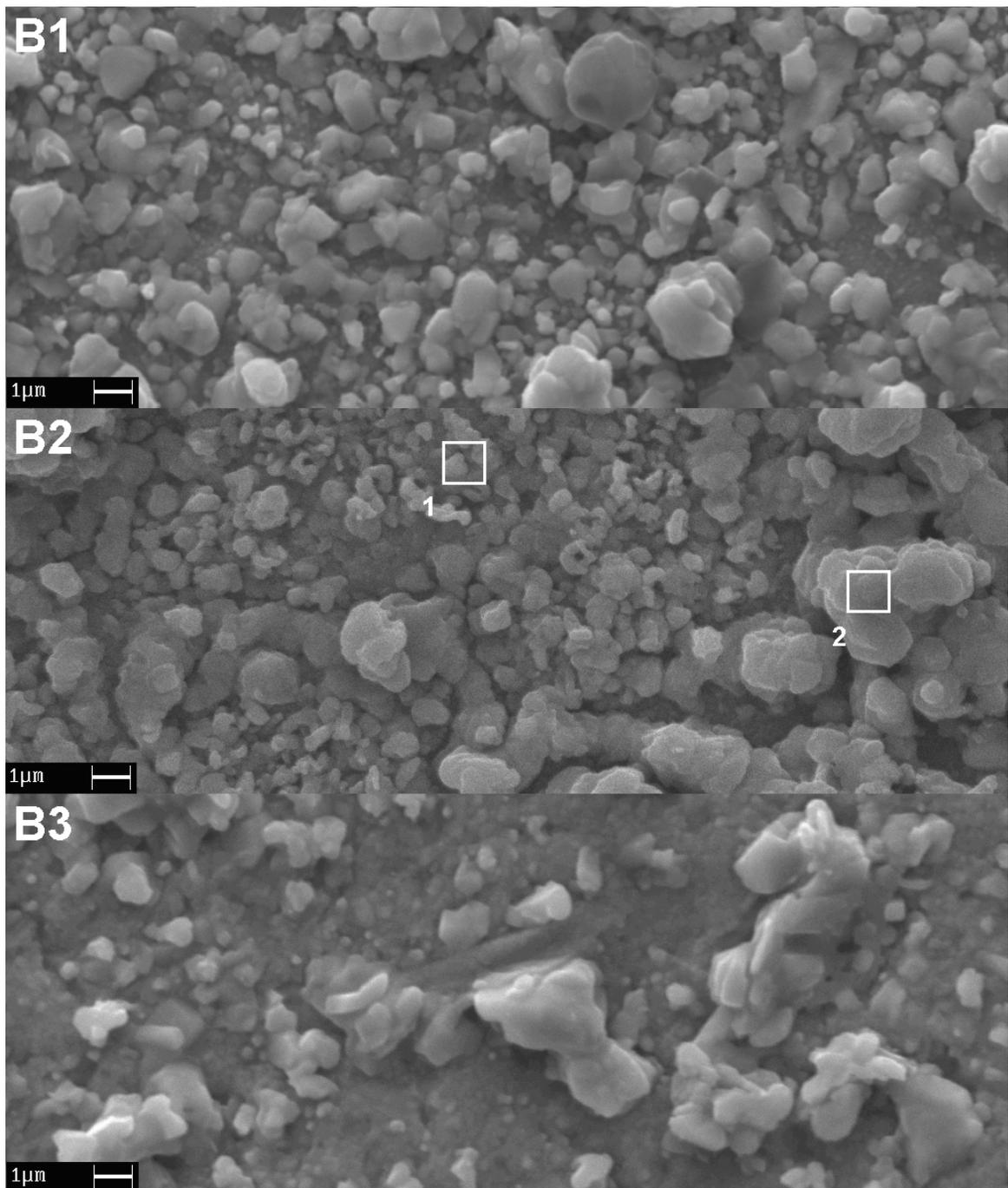


Figura 6.7 - Fotomicrografia dos filmes calcopiríticos (grupo A) após tratamento de sulfurização ( $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga} = 1,7$ ;  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}=0$ ).

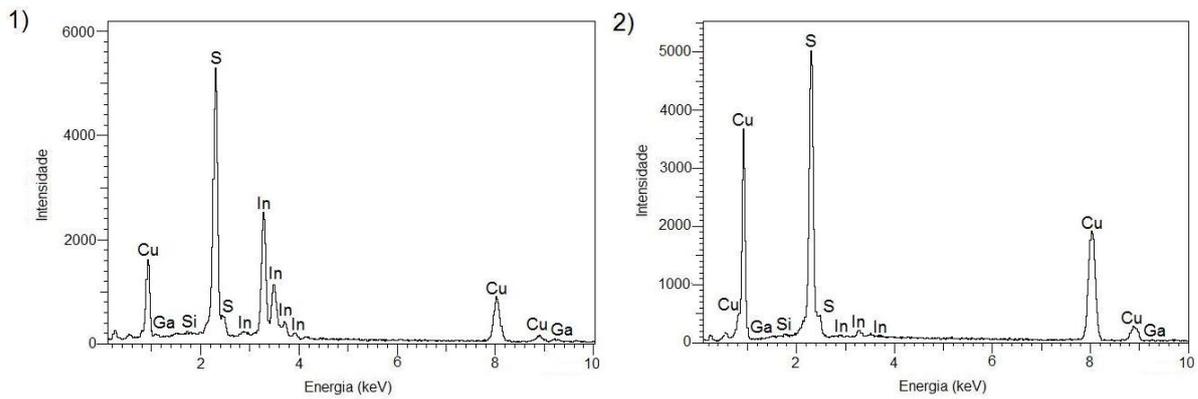


**Figura 6.8 – Microanálise por EDS das regiões indicadas na Figura 6.7.**

A Figura 6.9 apresenta as amostras do grupo B. Todas as amostras deste grupo apresentam morfologia e composição semelhantes, com cristais distribuídos em duas faixas distintas. Uma de cristais com até 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro, e outra de cristais maiores, com até 3  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Por EDS se pode observar que os cristais menores possuem composição bastante aproximada a  $\text{CuInS}_2$ , enquanto os cristais maiores possuem composição rica em cobre, como se pode observar nos espectros da Figura 6.10.



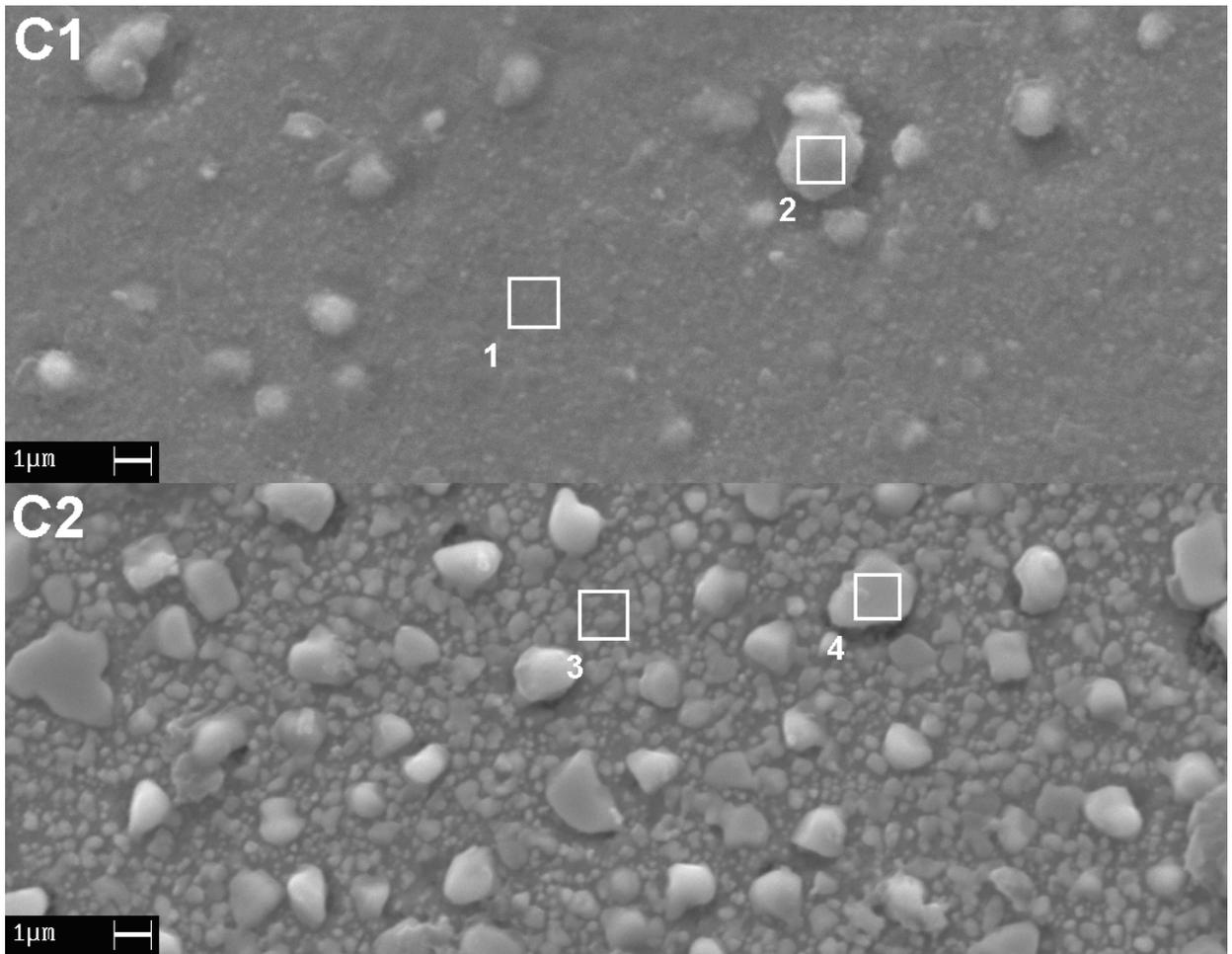
**Figura 6.9 - Fotomicrografia dos filmes calcopiríticos (grupo B) após tratamento de sulfurização ( $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga} = 1,7$ ;  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}=0,3$ ).**



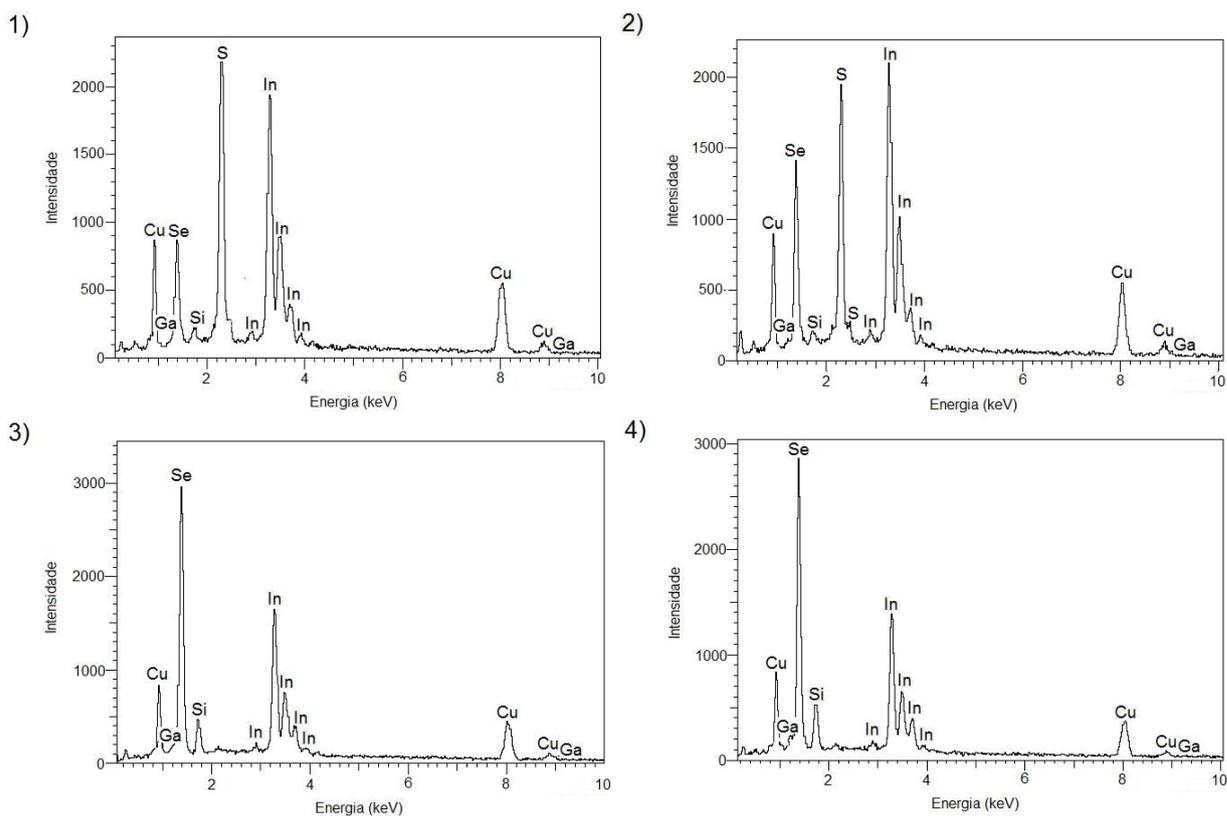
**Figura 6.10 –Microanálise por EDS das regiões indicadas na Figura 6.9.**

### 6.2.2.2 Amostras deficientes em cobre

As amostras do grupo C são apresentadas na Figura 6.11. A amostra C1, que sofreu duplo tratamento de selenização e sulfurização, possui uma matriz densa, formada por grãos de diâmetro bastante reduzido (menores que 1  $\mu\text{m}$ ) e de aparência densa, além de cristais maiores, com diâmetro maior que 1  $\mu\text{m}$ . A análise de EDS demonstra que os cristais maiores possuem uma quantidade sensivelmente maior de selênio em sua composição, como se pode observar na Figura 6.12. A amostra C2 apresenta uma matriz compostas de cristais de até 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro, além de uma faixa cristais de até 2  $\mu\text{m}$ . Ambas faixas de cristais apresentam composição similar, como se pode observar nos espectros 3 e 4 da Figura 6.12.

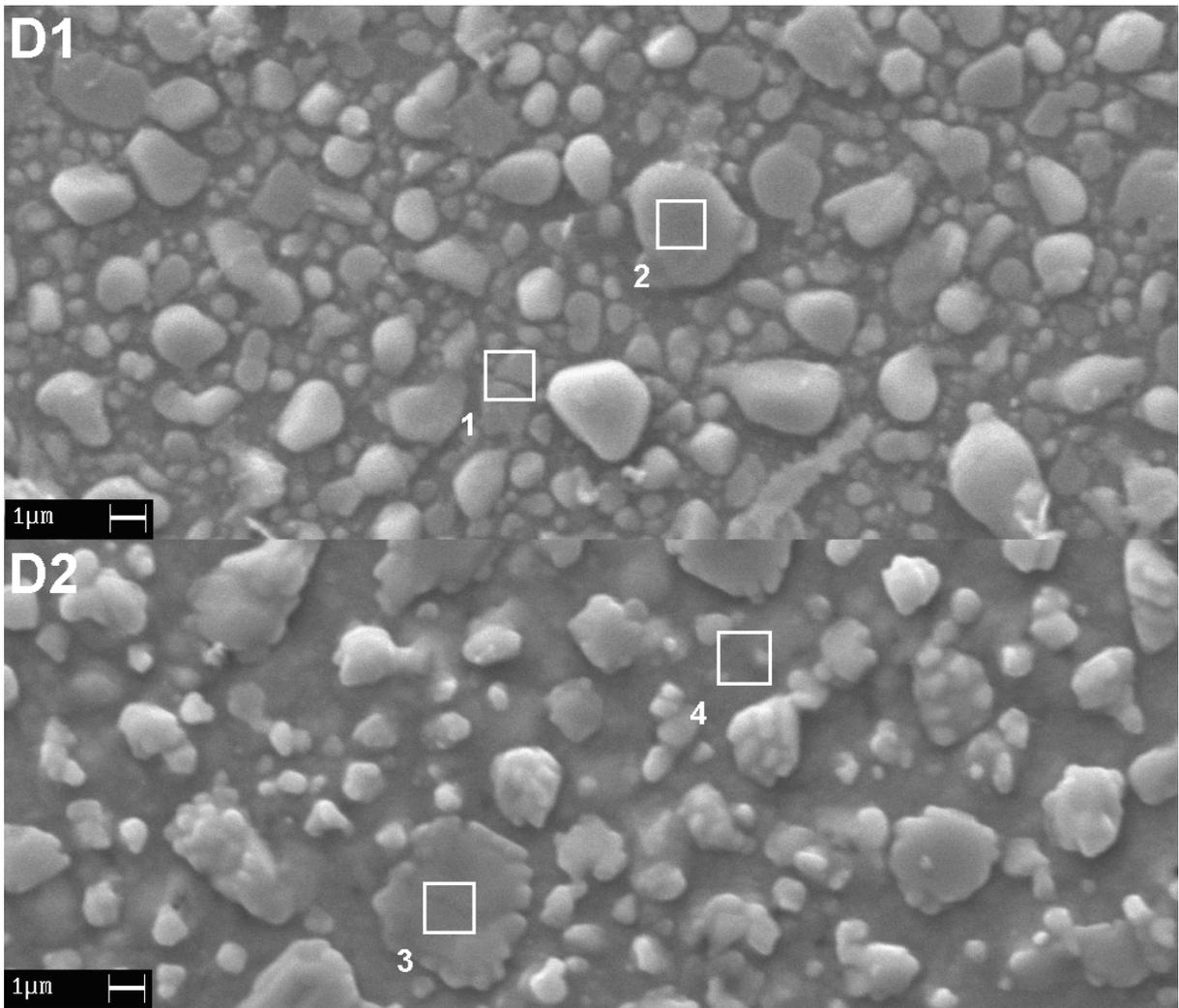


**Figura 6.11 - Fotomicrografia dos filmes calcopiríticos (grupo C) após duplo tratamento de selenização e sulfurização (amostra C1) e apenas selenização (amostra C2) ( $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga} = 1,7$ ;  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}=0$ ).**

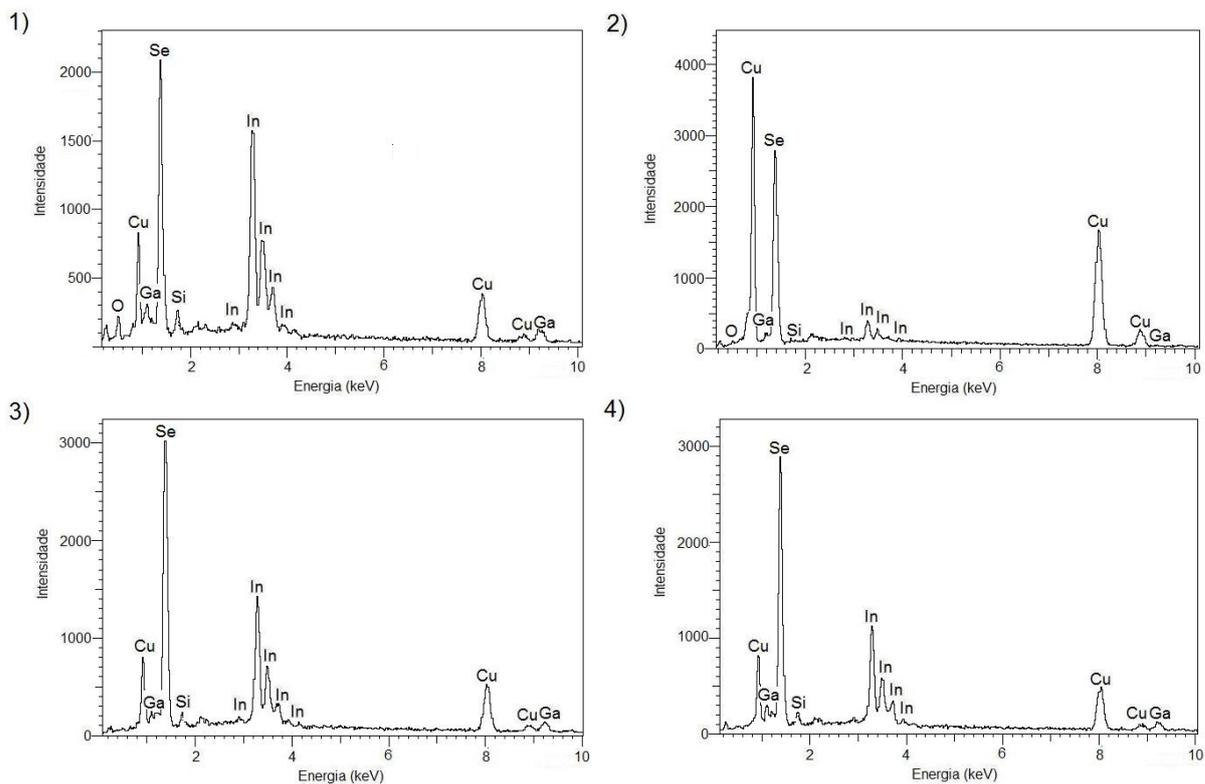


**Figura 6.12 – Microanálise por EDS das regiões indicadas na Figura 6.11.**

Os filmes calcopiríticos do grupo D são mostrados na Figura 6.13. Após tratamento de selenização/sulfurização ou selenização os filmes apresentaram uma microestrutura com grãos pequenos ( $< 1 \mu\text{m}$  de diâmetro), grãos em uma faixa intermediária (pouco maior que  $1 \mu\text{m}$  de diâmetro), assim como grãos grandes (bem maiores que  $1 \mu\text{m}$ ). Para a amostra D1, os resultados obtidos por EDS indicaram que maior é o cristal quanto maior for a quantidade de cobre presente na composição. Há que ressaltar também a ausência de enxofre, o que leva a crer que o deslocamento no pico de difração se dá devido à incorporação de gálio na rede. O filme D2 se apresenta homogêneo ao longo de toda a amostra. Os espectros EDS das amostras do grupo D são apresentados na Figura 6.14.



**Figura 6.13 - Fotomicrografia dos filmes calcopiríticos (grupo D) após duplo tratamento de selenização e sulfurização (amostra D1) e apenas selenização (amostra D2) ( $\text{Cu/In+Ga} = 1,7$ ;  $\text{Ga/In+Ga}=0,3$ ).**



**Figura 6.14 – Microanálise por EDS das regiões indicadas na Figura 6.13.**

### 6.2.3 Caracterização dos *band gaps*

A Figura 6.15 apresenta as curvas  $(ah\nu)^2$  versus a energia do fóton  $h\nu$  dos filmes calcopiríticos do grupo A (formulação Cu/In+Ga = 1,7; Ga/In+Ga=0), após tratamento de sulfurização. A amostra A1 apresenta um *band gap* de 1,48 eV, enquanto as amostras A2 e A3 apresentam um valor de aproximadamente 1,46 eV. Estes valores são bastante aproximados ao valor teórico calculado para o composto CuInS<sub>2</sub>, de 1,5 eV (ver Figura 4.12).

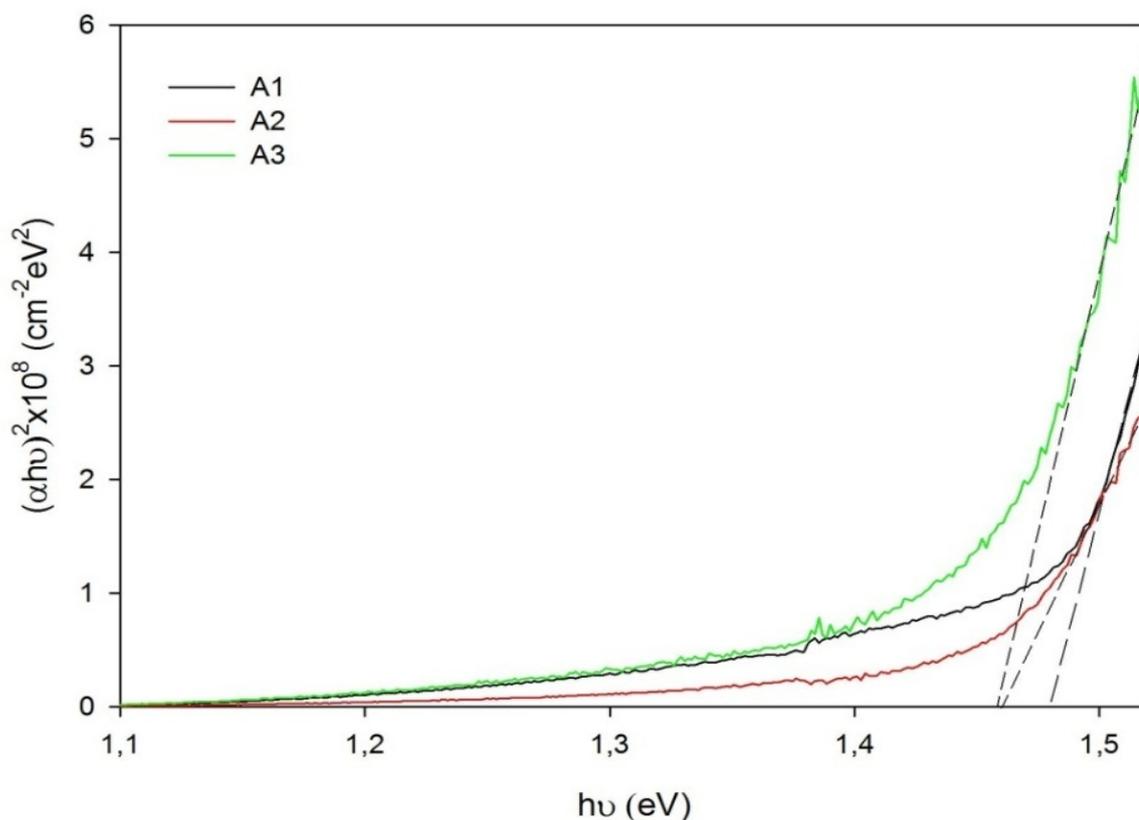
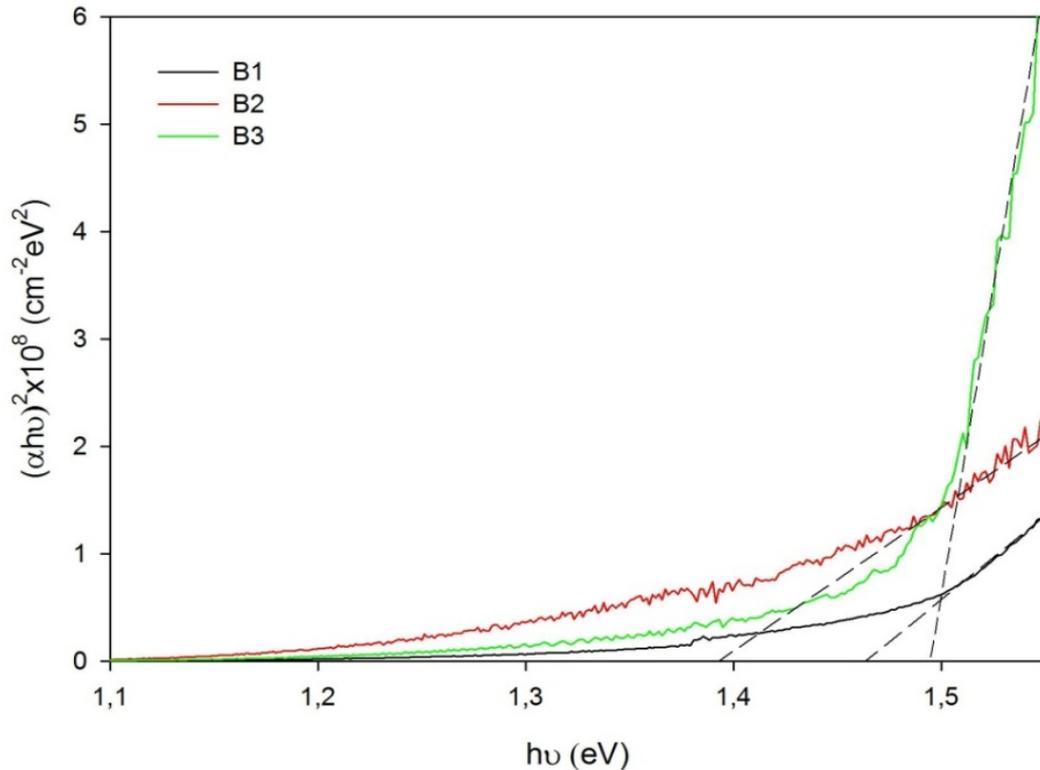


Figura 6.15 – Gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  versus a energia do fóton  $h\nu$  para os filmes calcopirítico do grupo A (formulação  $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga} = 1,7$ ;  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}=0$ ), após tratamento de sulfurização.

A Figura 6.16 apresenta os valores de *band gap* obtidos para filmes calcopiríticos com adição de gálio à formulação, após tratamento de sulfurização (grupo B) ( $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga} = 1,7$ ;  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}=0,3$ ). As amostras B1 e B3 apresentam valores de *band gap* semelhantes às amostras do grupo A, entre 1,46 eV e 1,49 eV. Já a amostra B2 possui um *band gap* de 1,39 eV, inferior às amostras do grupo A, o que não era esperado. A adição de gálio à composição deveria causar um incremento ao valor do *band gap*. Este comportamento inverso pode ser explicado pela má incorporação do gálio na rede. Um fenômeno parecido foi descrito por Halgand *et al.* (2005), onde ao tentar incorporar átomos de alumínio em uma rede de  $\text{CuInSe}_2$ , os átomos de alumínio depositavam-se nos contornos de grão, e seu efeito não era observado nas propriedades óticas do material, ainda que sua presença fosse comprovada por EDS.



**Figura 6.16 - Gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  versus a energia do fóton  $h\nu$  para filmes calcopiríticos com adição de gálio à formulação, após tratamento de sulfurização (grupo B) ( $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga} = 1,7$ ;  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}=0,3$ ).**

Já os filmes calcopiríticos após selenização ou duplo tratamento de sulfurização e selenização (grupo C) ( $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga} = 0,92$ ;  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}=0$ ) apresentaram *band gaps* de 1,33 eV e 1,18 eV, respectivamente, para as formulações C1 e C2, conforme pode ser verificado pelos gráficos da Figura 6.17. Este aumento no *band gap* da amostra C2 em comparação à amostra C1 ocorre provavelmente devido à incorporação dos átomos de enxofre à rede, substituindo os átomos de selênio. Apesar de a amostra C1 apresentar uma segunda fase presente, não se pode observar um segundo *band gap*, Isto pode ser explicado pela dificuldade em diferenciar os dois trechos lineares relativos a cada *band gap*, devido à proximidade dos valores.

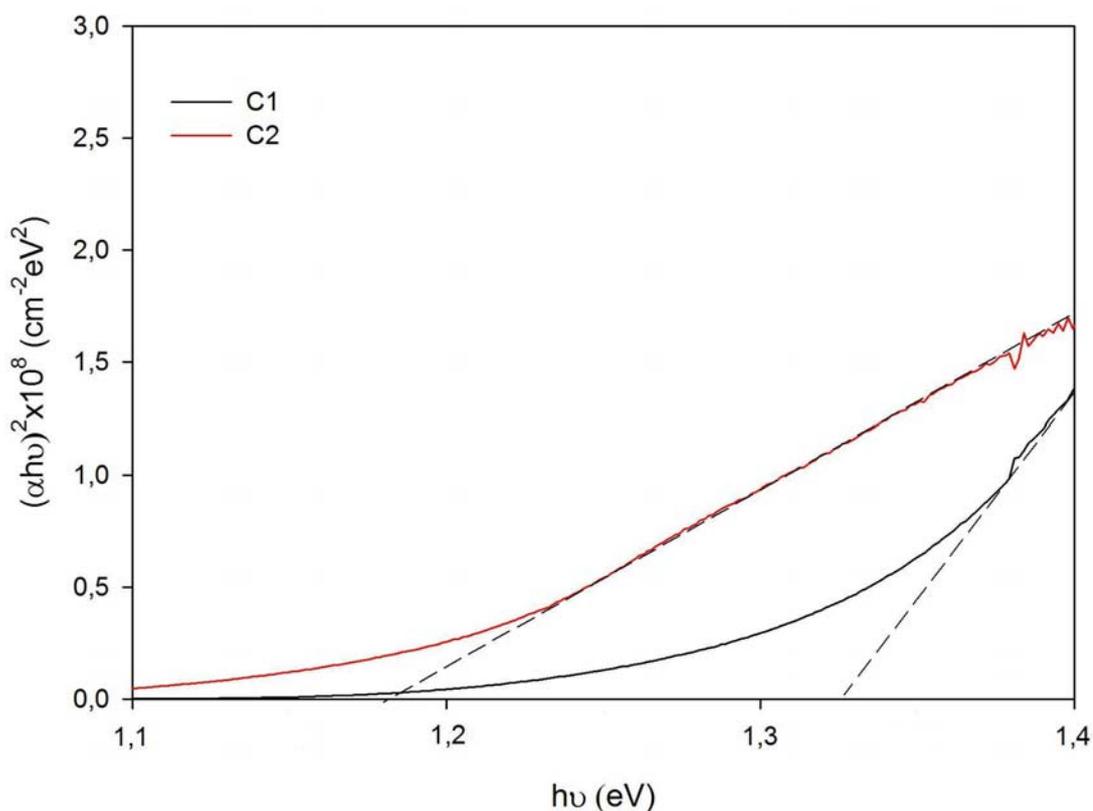


Figura 6.17 – Gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  versus a energia do fóton  $h\nu$  para os filmes calcopiríticos após selenização ou duplo tratamento de sulfurização e selenização (grupo C) ( $\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga} = 0,92$ ;  $\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}=0$ ).

Os filmes calcopirítico com adição de gálio após selenização ou duplo tratamento de sulfurização e selenização (grupo D) apresentaram os resultados mostrados na Figura 6.18. A amostra D1 apresenta um *band gap* de 1,67 eV, consideravelmente maior, se comparado à amostra C1, e isto é um indicativo da presença do enxofre na rede. Entre as amostras preparadas, esta foi a que obteve o maior *band gap*, o que está de acordo com o esperado, tendo em conta as adições de gálio e enxofre (ver Figura 4.12). A amostra D2 apresenta um *band gap* de 1,26 eV, valor relativamente maior que o demonstrado pela amostra C2. Este aumento pode ser explicado pela adição de átomos de gálio à rede.

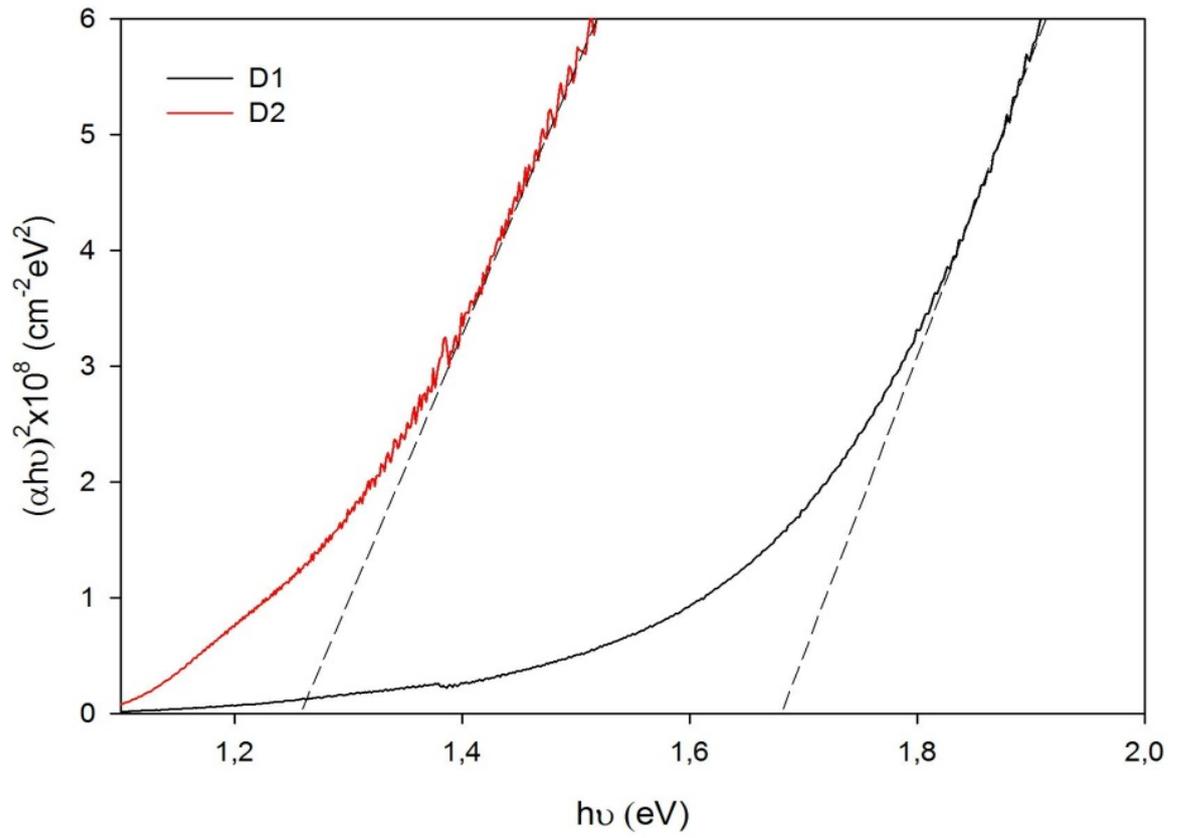


Figura 6.18 – Gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  versus a energia do fóton  $h\nu$  para os filmes calcopiríticos com adição de gálio, após selenização ou duplo tratamento de sulfurização e selenização (Cu/In+Ga = 0,92; Ga/In+Ga=0,3).

## 7 CONCLUSÕES

A partir da realização deste trabalho, pode-se inferir as seguintes conclusões:

### Quanto à obtenção dos filmes:

- Foi possível elaborar soluções precursoras a serem utilizadas para a obtenção de filmes contínuos sobre substratos de vidro sodocálcico utilizando o método de *spin coating*. Para isso, foram utilizados sais dos metais de interesse (cobre, índio e gálio) bem como DEA como agente complexante dissolvidos em etanol.
- Os filmes depositados, após sofrerem tratamento térmico, foram submetidos a uma série de tratamentos térmicos sob atmosfera controlada, para sua sulfurização e/ou selenização, com os quais foram obtidos filmes finos de estrutura calcopirítica, além de, em alguns casos, outras fases minoritárias.

### Quanto à composição dos filmes obtidos:

- Todas as amostras com excesso de cobre (grupos A e B) apresentam estrutura calcopirítica  $\text{CuInS}_2$ . Se observa também em todas as amostras a presença de uma quantidade minoritária de  $\text{CuS}$ , o que está de acordo com a literatura. No caso específico das amostras sulfurizadas dopadas com gálio (grupo B), se observa no espectro de difração de raios X, uma grande assimetria no pico principal, relativo ao plano (112). Esta assimetria pode ser explicada pela presença de uma fase rica em gálio, do tipo  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{S}_2$ .
- As amostras deficientes em cobre (grupo C e D) também apresentaram em sua totalidade estruturas calcopiríticas. Todas as amostras do grupo C apresentam a fase calcopirítica  $\text{CuInSe}_2$ . No caso da amostra C1, que também sofreu um processo de sulfurização, observa-se além da calcopirita de selênio ( $\text{CuInSe}_2$ ), uma fase rica em enxofre  $\text{CuInS}_2$ . Eventualmente, haveria ainda a presença da fase quaternária  $\text{CuInSSe}$ , o que não pode ser confirmado devido à sobreposição dos picos de

### **Quanto à morfologia dos filmes obtidos:**

- Para as amostras ricas em cobre, as amostras que sofreram redução prévia, ou passaram pelo tratamento de 500 a 550°C (A1, A3, B1 e B3) possuem grãos maiores, geralmente entre 1 e 3µm, bem como uma maior densificação do filme. As amostras tratadas de 25 a 550°C apresentaram grãos mais finos e aparência pulverulenta.
- As amostras deficientes em cobre que sofreram tratamento de selenização e sulfurização apresentaram os maiores grãos, de até 3µm de diâmetro, enquanto as amostras tratadas com H<sub>2</sub>Se obtiveram os filmes menos densos, de aparência pulverulenta. As amostras selenizadas com selênio elementar (C2 e D2) apresentaram um filme denso, com grãos de 1 µm ou menores. Também se observava a presença de precipitados maiores, que no caso da amostra D2 era rica em gálio. Esta amostra também apresentava descontinuidades que provavelmente decorriam da má dissolução do sal de gálio.

### **Quanto às propriedades óticas dos filmes obtidos:**

- As amostras do grupo A apresentaram *band gaps* entre 1,46 eV e 1,48 eV, valores bastante aproximados ao valor esperado para estruturas tipo CuInS<sub>2</sub>. Com a adição de gálio (grupo B), foi possível alcançar um *band gap* de 1,49 eV com a amostra B3. Já a amostra B2 apresentou um valor de 1,39 eV. Este decréscimo no valor de *band gap* pode ser atribuído à qualidade do filme, ou à má incorporação do gálio na rede.
- As amostras do grupo C mostraram *band gaps* entre 1,18 eV e 1,33 eV. Com a adição de gálio no grupo D, foram obtidos valores de 1,67 eV e

- Com as amostras preparadas foram obtidos *band gaps* entre 1,18 eV e 1,67 eV, o que demonstra a versatilidade das calcopiritas e a gama de propriedades que se pode obter pela manipulação de sua estequiometria. Portanto, os filmes de calcopirita investigados neste trabalho apresentaram *band gaps* típicos de materiais utilizados como absorvedores de radiação em células solares.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos no escopo deste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

- Avaliação de propriedades elétricas dos filmes obtidos.
- Mudança dos parâmetros de síntese, como composição das soluções precursoras, temperatura e tempo de tratamento térmico, temperatura e tempo de tratamento térmico em reator;
- Utilizar outros métodos de síntese para a obtenção dos filmes do sistema  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ .
- Eliminação da etapa de tratamento em reator, adicionando os elementos enxofre e selênio diretamente na solução precursora, para posterior tratamento térmico;
- Deposição de camadas de diferentes composições em uma mesma amostra, criando um gradiente de composições ao longo do filme;
- Controle da topologia do filme;
- Avaliação detalhada do pico principal do espectro de difração de raios X, de modo a obter maiores informações a respeito da incorporação dos dopantes no material, e seus efeitos na rede.

## 9 BIBLIOGRAFIA

**Beck, M. e Cocivera, M. 1996.** Thin-film copper indium diselenide prepared by selenization of copper indium oxide formed by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*. 1996, Vol. 272, pp. 71 - 82.

**Bhattacharya, R., et al. 2000.** 15.4% CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>-based photovoltaic cells from solution-based precursor films. *Solid Thin Films*. 2000, Vol. 361, pp. 396 - 399.

**Boyle, Godfrey. 1996.** *Renewable Energy: Power for a Sustainable Future*. s.l. : Oxford University Press, 1996.

**Brémaud, D., D. Rudmann, M. Kaelin, K. Ernits, G. Bilger, M. Döbeli, H. Zogg and A.N. Tiwari. 2007.** Flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> on Al foils and the effects of Al during chemical bath deposition. *Thin Solid Films*. 2007, Vol. 515, pp. 5857 - 5861.

*CIGS Films via Nanoparticle Spray Deposition: Attempts at Densifying a Porous Precursor.* **Schulz, D. L., et al. 1997.** 1997. Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference. pp. 483 - 486.

**Columbia University. 2003.** Columbia University in the City of New York. *Columbia Center for Integrated Science & Engineering*. [Online] 2003. [Citado em: 21 de 1 de 2008.] [www.cise.columbia.edu/clean/process/spintheory.pdf](http://www.cise.columbia.edu/clean/process/spintheory.pdf).

**Deb, S. K. 2004.** Recent Advances and Future Opportunities for Thin-Film Solar Cells. [A. do livro] Y. Hamakawa. *Thin-Film Solar Cells - Next Generation Photovoltaics and Its Applications*. s.l. : Springer, 2004.

**Dullweber, T., et al. 2001.** A new approach to high-efficiency solar cells by band gap grading in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2001, Vol. 67, pp. 145 - 150.

**Energy Information Administration. 2005.** International Energy Annual 2002, DOE/EIA-0219(2002) (Washington,DC,March 2004). Projections: EIA, System for the Analysis of Global Energy Markets. [Online] 2005. [www.eia.doe.gov/iea/](http://www.eia.doe.gov/iea/).

**Goetzberger, A., Hebling, C., Schock, H.W. 2003.** Photovoltaic materials. History, status and outlook. 2003, Vol. 40, pp. 1–46.

**Graßl, Hartmut. 2003.** Welt im Wandel - Energiewende zur Nachhaltigkeit. *Welt im Wandel - Energiewende zur Nachhaltigkeit.* Berlin : Springer, 2003.

**Grindle, S., Smith, C. e Mittleman, S. 1979.** Preparation and properties of CuInS<sub>2</sub> thin films produced by exposing sputtered Cu-In films to an H<sub>2</sub>S atmosphere. *Applied Physics Letters.* 1979, Vol. 35, 1, pp. 24 - 26.

**Halgand, E., et al. 2005.** Physico-chemical characterisation of Cu(In,Al)Se<sub>2</sub> thin films for solar cells obtained by a selenisation process. *Thin Solid Films.* 2005, Vols. 480 - 481, pp. 443 - 446.

**Hamakawa, Y. 2004.** Background and Motivation for Thin-Film Solar-Cell Development. *Thin-Film Solar Cells - Next Generation Photovoltaics and Its Applications.* 2004.

**Haug, Franz-Josef. 2001.** Development of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Superstrate Thin Film Solar Cells. *Tese de Doutorado.* Zurich : s.n., 2001.

**Hegedus, S. S. e Luque, A. 2003.** Status, Trends, Challenges and the Bright Future of Solar Electricity from Photovoltaics. [A. do livro] Luque A. e S. S. Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering.* s.l. : John Wiley & Sons Ltd., 2003.

**Hengel, I., et al. 2000.** Current transport in CuInS<sub>2</sub>:Ga/CdS/ZnO - solar cells. *Thin Solid Films.* 2000, Vols. 361 - 362, pp. 458 - 462.

**Hergert, F., Hock, R., Schorr, S. 2006.** Ternary chalcopyrite compounds without tetragonal deformation in the ternary system Cu(Al,Ga,In)(S,Se,Te)<sub>2</sub>. *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 2006, 91, pp. 44 - 46.

**Hollingsworth, J. A., et al. 2003.** Single source precursors for fabrication of I-III-VI<sub>2</sub> thin-film solar cells via spray CVD. *Solid Thin Films.* 2003, Vols. 431 - 432, pp. 63 - 67.

**Jaffe, J. E., Zunger, A. 1983.** Electronic Structure of the Ternary Chalcopyrite Semiconductors CuAlS<sub>2</sub>, CuGaS<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub> and CuInSe<sub>2</sub>. *Physical Review B*. 1983, Vol. 28, 10, pp. 5822 - 5847.

**Jasenek, A, U. Rau, K. Weinert, I. M. Kötschau, G. Hanna, G. Voorwinden, M. Powalla, H. W. Schock and J. H. Werner. 2001.** Radiation resistance of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells under 1-MeV electron irradiation. *Solid Thin Films*. 2001, Vol. 187, 1-2, pp. 228-230.

**Kaelin, M., et al. 2003.** CIS and CIGS layers from selenized nanoparticles precursors. *Thin Solid Films*. 2003, Vols. 431 - 432, pp. 58 - 62.

**Kaelin, M., et al. 2005.** Low-cost CIGS solar cells by paste coating and selenization. *Thin Solid Films*. 2005, 480 - 481, pp. 486 - 490.

**Kaigawa, R., et al. 2007.** Electrical properties of homogeneous Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> films with varied gallium content. *Thin Solid Films*. 2007, Vol. 515, 15, pp. 6260 - 6264.

**Kapur, V., Bansal, A. e Asensio, I. 2003.** Non-vacuum processing of CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells on rigid and flexible substrates using nanoparticle precursor inks. *Solid Thin Films*. 2003, Vol. 431, pp. 53 - 57.

**Kapur, V., Basol, B. e Tseng, E. 1987.** Low cost methods for the production of semiconductor films for CuInSe<sub>2</sub>/CdS solar cells. *Solar Cells*. 1987, Vol. 65, pp. 65 - 70.

**Knowles, A., et al. 1988.** Thin films of CuInSe<sub>2</sub> produced by a solid state reaction from stacked elemental layers. *Semiconductors Science and Technology*. 1988, Vol. 3, pp. 1143 - 1144.

**Krunks, M., et al. 1999.** Structural and optical properties of sprayed CuInS<sub>2</sub> films. *Thin Solid Films*. 1999, Vol. 338, pp. 125 - 130.

**Laude, M. D., Joliet, M. C. e Antoniadis, C. 1986.** Laser Induced Synthesis of Thin CuInSe<sub>2</sub> Films. *Solar Cells*. 1986, Vol. 16, pp. 199 - 209.

**Marsillac, S., et al. 2002.** High-efficiency solar cells based on Cu(InAl)Se<sub>2</sub> thin films. *Applied Physics Letters*. 2002, Vol. 81, 7, pp. 1350 - 1352.

**Mattox, D. 1998.** *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. s.l. : Noyes Publications, 1998. 978-0-8155-1422-0.

**Nadenau, V., et al. 1995.** Solar cells based on CuInSe<sub>2</sub> and related compounds: Material and device properties and processing. *Progress in Photovoltaics*. 1995, Vol. 3, 6, pp. 363 - 382.

**Nagoya, Y., et al. 2001.** Role of incorporated sulfur into the surface of Cu(InGa)Se<sub>2</sub> thin-film absorber. 2001, Vol. 67, pp. 247 - 253.

**Nakada, T., et al. 1997.** Improved Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> thin film solar cells by surface sulfurization. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1997, Vol. 49, pp. 285 - 290.

**NASA. 2005.** International Satellite Cloud Climatology Project. [Online] 2005. <http://isccp.giss.nasa.gov/>.

**National Renewable Energy Laboratory. 2006.** [Online] 20 de Novembro de 2006. <http://www.nrel.gov>.

**Noufi, R., et al. 1984.** Electronic properties versus composition of thin films of CuInSe<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*. 1984, Vol. 45, pp. 668 - 670.

—, **2007.** Solar Spectra. [Online] 2007. [Citado em: 30 de Novembro de 2007.] <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/>.

**Oja, I., et al. 2005.** Crystal quality studies of CuInS<sub>2</sub> films prepared by spray pyrolysis. *Solid Thin Films*. 2005, Vols. 480 - 481, pp. 82 - 86.

**Rafat, N. H. e Habib, S. E. D. 1998.** The limiting efficiency of band gap graded solar cells. 1998, 55, pp. 341 - 361.

**Rau, U. e Schock, H. W. 2003.** Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin-Film Solar Cells. [A. do livro] T. Markvart e L. Castañer. *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*. s.l. : Elsevier Ltd., 2003.

**Rau, U., et al. 2001.** Electrical characterization of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells and the role of defects for the device performance. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2001, Vol. 67, pp. 137 - 143.

**Rockett, A. e Birkmire, R. W. 1991.** CuInSe<sub>2</sub> for Photovoltaic Applications. *Journal of Applied Physics*. 1991, Vol. 70, 7, pp. R81 - R97.

**Schorr, S. 2007.** Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides. *Thin Solid Films*. 2007, Vol. 515, pp. 5985 - 5991.

**Shafarman, W. N. e Stolt, L. 2003.** Cu(InGa)Se<sub>2</sub> Solar Cells. [A. do livro] A. Luque e S. Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. s.l. : John Wiley & Sons Ltd., 2003.

**Shafarman, W. N., Klenk, R. e McCandless, B. E. 1996.** Device and material characterization of Cu(InGa)Se<sub>2</sub> solar cells with increasing band gap. *Applied Physics*. 1996, Vol. 79, 9, pp. 7324 - 7328.

**Siebentritt, S. 2002.** Wide gap chalcopyrites: material properties and solar cells. *Thin Solid Films*. 2002, Vols. 403 - 404, pp. 1 - 8.

**Sirohi, S. e Sharma, T. P. 1999.** Bandgaps of cadmium telluride sintered @Im. *Optical Materials*. 1999, Vol. 13, pp. 267 - 269.

**Takenoshita, H. 1986.** Liquid phase epitaxial growth and electrical characterization of CuInSe<sub>2</sub>. *Solar Cells*. 1986, Vol. 16, pp. 65 - 89.

**Taunier, S., et al. 2005.** Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> solar cells and modules by electrodeposition. 2005, Vols. 480 - 481, pp. 526 - 531.

*The End of Cheap Oil.* **Laherrere, J. e Campbell, C. 1998.** Março de 1998, Scientific American.

*The role of gallium in CuInSe<sub>2</sub> solar cells fabricated by a two-stage method.*  
**Jensen, C.L., et al. 1993.** 1993. Proc.23rd IEEE Photovoltaic Specialist Conf. pp. 577 - 580.

**Todorov, T., et al. 2006.** CuInS<sub>2</sub> Films for Photovoltaic Applications Deposited by a Low-Cost Method. *Chemistry of Materials*. 2006, Vol. 18, pp. 3145 - 3150.

**U.S. Department of Energy. 2005.** Energy Outlook 2005. [Online] 2005. [www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html](http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html).

*Un Planeta en Busca de Energia. Romero, Pedro Gómez. 2004.* Castellon de la Plana : s.n., 2004. VIII Ciclo de Conferencias "Por Donde Vá La Ciencia".

**United Nations. 2006.** United Nations Environment Programme. [Online] 2006. <http://www.unep.org>.

**Waldau, Arnulf Jäger. 2004.** *PVNET European Roadmap for PV R&D*. 2004.

**Walter, T., et al. 1992.** Solar cells based on CuIn(Se, S)<sub>2</sub>. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 1992, Vol. 26, 4, pp. 357 - 368.

**Weng, S. e Cocivera, M. 1993.** Preparation of copper indium diselenide by selenization of copper indium oxide. *Journal of Applied Physics*. 1993, Vol. 74, pp. 2046 - 2052.

**World Commission of Environment and Development. 1987.** [Online] 1987. <http://www.un.org/documents/ga/res/42/ares42-187.htm>.

**Zweibel, K. 2000.** 2000, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 63, pp. 375-386.