



**MARIA GABRIELA
ARAÚJO CASTRO
PEREIRA CARDOSO**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
FINOS DE CuInS_2 PARA CÉLULAS SOLARES**



**MARIA GABRIELA
ARAÚJO CASTRO
PEREIRA CARDOSO**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
FINOS DE CuInS_2 PARA CÉLULAS SOLARES**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Física Aplicada, realizada sob a orientação científica do Dr. António Ferreira da Cunha, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Prof. Dr. João Lemos Pinto

professor catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Hugo Manuel Brito Águas

professor auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Prof. Dr. António Ferreira da Cunha

professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Os meus primeiros agradecimentos vão para a Universidade de Aveiro, em particular para o Departamento de Física, pelas condições de trabalho e de aprendizagem proporcionadas.

Tive o privilégio de ter como orientador do mestrado, o Professor Dr. António Ferreira da Cunha, que aceitou dirigir a presente tese impondo-lhe o seu rigor habitual. Pela orientação ao longo de todo o trabalho, pelas oportunidades de aprendizagem proporcionadas e pelo conhecimento transmitido, agradeço-lhe profundamente.

Na Universidade de Aveiro beneficiei do apoio dos meus colegas de trabalho Pedro Salomé e Catarina Cardoso pela colaboração e troca de experiências. Não posso deixar de agradecer a todos os que acompanharam este trabalho e colaboraram para que decorresse em bom ambiente.

Para terminar gostaria de sublinhar a importância da minha família, em especial da minha irmã, pela motivação e equilíbrio necessários ao longo do trabalho.

palavras-chave

Filmes finos, CuInS_2 , Sulfurização, Células Solares.

resumo

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre o crescimento e a caracterização de filmes finos de CuInS_2 (CISu) obtidos por sulfurização de precursores elementares de Cu/In. Os filmes resultantes constituem a camada absorvente de células solares de filme fino. Esta camada deve ser um semicondutor do tipo-p. Esse tipo de condutividade é, neste material, obtido garantindo que os defeitos cristalinos dominantes correspondem a lacunas de Cu na estrutura de calcopirite. Contudo no caso do CISu a preparação começa por ser rica em Cu nomeadamente com razões entre precursores de Cu:In ~1.6 com o objectivo de garantir boa cristalinidade e morfologia final dos filmes. Desta forma para se obter o tipo de condutividade desejada torna-se necessário remover o excesso de Cu que regra geral existe à superfície do filme sob a forma de fases binárias do tipo Cu_{2-x}S . Essa remoção é conseguida submetendo os filmes a um tratamento químico numa solução de KCN.

No Capítulo I é efectuada uma breve descrição histórica sobre a evolução das células solares e o seu estado da arte.

No Capítulo II é descrito o seu princípio de funcionamento e a sua estrutura.

No Capítulo III é explicada a sequência experimental de modo a elaborar uma célula fotovoltaica. A preparação da camada absorvente CISu, semicondutor tipo-p, foi realizada evaporando enxofre (S) sobre os precursores In/Cu mantidos a uma temperatura de cerca de 450°C. Posteriormente submeteu-se o filme sulfurizado ao tratamento na solução de KCN. De seguida efectuou-se a deposição de CdS que permitiu a formação do semicondutor tipo n. Por último, foi efectuada a deposição de Óxido de Zinco e a deposição de ITO. O funcionamento das técnicas de caracterização SEM/EDS, difracção de raios-X e espectroscopia Raman utilizadas nesta tese foi explicado brevemente neste capítulo.

No Capítulo IV são apresentados os resultados obtidos em termos da composição, morfologia da secção e de superfície dos filmes. Foram ainda analisados e discutidos os resultados obtidos por espectroscopia de Raman e difracção de raio-X dos filmes de CISu.

No Capítulo V são apresentadas as principais conclusões do trabalho realizado.

No Capítulo VI são identificadas as dificuldades no trabalho e encontradas as soluções para as ultrapassar.

No Capítulo VII são sugeridos alguns estudos para um trabalho futuro.

keywords

Thin films, CuInS₂, Sulfurization, Solar Cells.

abstract

In this work a study of the growth and characterization of thin films of CuInS₂ (CISu) obtained by sulfurization was carried out. The absorber layer (CISu) was prepared in such a way as to obtain the precursors ratio Cu:In ~1.6. In the Chapter I a brief historical review of the evolution of the solar cells is presented and its state of art.

In the Chapter II the solar cell operating principles are also briefly reviewed.

In the Chapter III a general description of the experimental techniques used in the course of this work is done. The preparation of the absorber layer CISu, semiconductor type-p, was done by evaporating sulphur (S) on the precursors In/Cu maintained at a temperature of 450°C inside a tubular furnace. This was followed by the KCN solution treatment. Next a CdS layer was deposited on top of CISu by CBD method. CdS is an n-type semiconductor and forms a heterojunction with the p-type CISu. Finally Zinc oxide and ITO were deposited as the window layer. The several layers mentioned above were characterized by SEM/EDS, X-ray diffraction and Raman spectroscopy hence we briefly describe the operating principles of these techniques.

In the Chapter IV the results of the work are presented and discussed in terms of composition, surface and cross-section morphology of the films. The results of the structural characterization by Raman spectroscopy and X-ray diffraction are also presented.

In the Chapter V the main conclusions are presented.

In the Chapter VI the main difficulties and possible solutions are presented.

In the Chapter VII studies for the future work are suggested.

Índice

| | |
|--|-----------|
| Capítulo I: Introdução | 7 |
| 1.1. Energia: Produção e Consumo | 7 |
| 1.2. Evolução das Células Solares | 10 |
| 1.3. Objectivo do Trabalho | 16 |
| 1.4. Estado da Arte em Filmes Finos | 16 |
| Capítulo II: Células Solares | 18 |
| 2.1. Princípio de Funcionamento das Células Fotovoltaicas de Silício..... | 18 |
| 2.2. Características J-V de uma célula solar | 20 |
| Capítulo III: Preparação de Filmes CuInS_2 | 22 |
| 3.1. Diagrama de Fases CuInS_2 | 22 |
| 3.2. Estrutura da Calcopirite | 24 |
| 3.3. A Camada Absorvente de CuInS_2 | 26 |
| 3.3.1. Propriedades Ópticas e Eléctricas de CuInS_2 | 26 |
| 3.3.2. Estrutura das Células Solares CuInS_2 | 27 |
| Capítulo IV: Técnicas Experimentais de Crescimento e Caracterização | 28 |
| 4.1. Técnicas de Crescimento de Materiais | 28 |
| 4.1.1. Limpeza do Substrato..... | 28 |
| 4.1.2. Deposição de Molibdénio | 28 |
| 4.1.3. Deposição dos Precursores de Índio e Cobre | 30 |
| 4.1.4. Sulfurização..... | 31 |
| 4.1.5. Tratamento com Cianeto de Potássio (KCN) | 34 |
| 4.1.6. Deposição de Sulfureto de Cádmió | 34 |
| 4.1.7. Janela Óptica | 36 |
| 4.2. Técnicas de Caracterização dos Materiais..... | 37 |
| 4.2.1. Microscopia Electrónica de Varrimento | 37 |
| 4.2.2. Difracção de raio-X..... | 39 |
| 4.2.3. Espectroscopia de Raman | 45 |
| 4.2.4. Caracterização I-V das Células | 46 |
| Capítulo V: Resultados Experimentais e Discussão | 50 |
| 5.1. Preparação de CuInS_2 | 50 |

| | |
|---|-----------|
| 5.1.1. Calibração da Deposição dos Precursores de Cobre e Índio | 50 |
| 5.1.2. Composição e Morfologia de CuInS_2 | 54 |
| 5.2. Resultados de Difrração de Raio-X | 66 |
| 5.3. Espectroscopia Raman | 72 |
| 5.4. Preparação de Células Solares e sua Caracterização I-V | 75 |
| Capítulo VI: Conclusões | 76 |
| Capítulo VII: Sugestões de trabalho futuro..... | 78 |
| Bibliografia..... | 79 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1: Fatura energética de Portugal, em milhões de euros [1]. | 7 |
| Figura 2: Consumo final de energia em Portugal em 2005, em percentagem, por sector económico [2]. | 8 |
| Figura 3: Utilização em todo o mundo das várias fontes de energia [1]. | 8 |
| Figura 4: Imagem de uma pequena habitação sem fornecimento de energia da rede pública [15]. | 14 |
| Figura 5: Imagem de uma aplicação fotovoltaica em imobiliário urbano [15]. | 15 |
| Figura 6: Imagem do edifício do Ineti com painéis fotovoltaicos [14]. | 15 |
| Figura 7: Imagem de uma central fotovoltaica de 11 MWp no concelho de Serpa [3]. | 15 |
| Figura 8: Diagrama de bandas presente numa célula solar, com campo eléctrico interno. | 19 |
| Figura 9: Esquema representativo de uma célula fotovoltaica de silício. | 19 |
| Figura 10: Diagrama de fases da estrutura Cu-In-S [39]. | 22 |
| Figura 11: Diagrama de fases de Cu-In [36]. | 23 |
| Figura 12: Diagrama de fases do sistema Cu-In-S. As regiões com apenas uma fase estão indicadas com o respectivo símbolo [36]. | 24 |
| Figura 13: Componentes que aparecem durante o sistema $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$ com as diferentes modificações e transições de temperatura [36]. | 24 |
| Figura 14: Esquemas representativos de células unitárias: (a) blenda de zinco (b) calcopirite [36] [37]. | 25 |
| Figura 15: Estrutura de uma célula unitária de CuInS_2 (a) Calcopirite; (b) Cu-Au. | 25 |
| Figura 16: Coeficiente de absorção óptico em vários semicondutores [34]. | 26 |
| Figura 17: Ilustração das diferentes deposições numa célula fotovoltaica [38]. | 27 |
| Figura 19: Micrografia de um filme de CISu sobre molibdénio e vidro efectuada no microscópio electrónico de varrimento. | 29 |
| Figura 21: Esquema do forno tubular – vista lateral [35],[48]. | 32 |
| Figura 22: Esquema do suporte dos filmes no forno tubular. | 32 |
| Figura 23: Evolução da temperatura do substrato ao longo do tempo numa sulfurização. | 33 |
| Figura 24: Evolução da temperatura da fonte de enxofre ao longo do tempo numa sulfurização. | 33 |
| Figura 25: Evolução da temperatura do substrato ao longo do tempo na sulfurização (novo método). | 34 |
| Figura 26: Esquema representativo da deposição de CdS [48]. | 35 |
| Figura 27: Comparação do aumento da temperatura na deposição com a espessura de CdS e a cor da superfície de Mo [48]. | 36 |
| Figura 28: Imagem de um Microscópio Electrónico de Varrimento. | 39 |
| Figura 29: Estrutura Cúbica de faces centradas de um material. | 41 |
| Figura 30: Ilustração da difracção de raios-X. | 41 |
| Figura 31: Esquema de uma célula unitária, mostrando as arestas e ângulos caracterizadores. | 42 |
| Figura 32: Esquemas das diferentes redes de Bravais [55]. | 42 |
| Figura 33: Família de planos $\{1\ 1\ 0\}$ de uma estrutura cúbica [55]. | 43 |

| | |
|---|----|
| Figura 34: Imagem do difractor de raio-X utilizado, <i>Philips X'pert Pro MPD</i> | 43 |
| Figura 35: Espectro de difracção de raios-X relativo a um filme de CISu [53]. | 44 |
| Figura 36: Imagem do espectrómetro de Raman ISA JOBIN YVON-SPEX..... | 45 |
| Figura 37: Gráfico de um espectro de Raman e respectivos modos de vibração [53]. | 46 |
| Figura 38: Montagem experimental utilizada para caracterização I-V de células fotovoltaicas. | 47 |
| Figura 39: Fotografia do programa Solar Cell I..... | 47 |
| Figura 40: Diagrama do circuito equivalente de uma célula fotovoltaica e das curvas I-V e P-V típicas para uma boa célula fotovoltaica no escuro e sob iluminação[32]...... | 48 |
| Figura 41: Representação da característica I-V de uma célula solar no escuro e sob iluminação. Indica a densidade de corrente de curto – circuito (J_{SC}), a tensão de circuito aberto (V_{OC}), a densidade de corrente com luz (J_{ph}) e o ponto de potência máxima (V_m , J_m) [33]. | 49 |
| Figura 42: Dados necessários para a determinação da curva de calibração de cobre..... | 51 |
| Figura 43: Espessura em função do tempo de deposição de cobre..... | 52 |
| Figura 44: Espessura em função do tempo de deposição do índio..... | 52 |
| Figura 45: Dados necessários para a curva de calibração de índio..... | 53 |
| Figura 46: Resultados da análise por SEM da superfície para $t_{Cu}=6min7s$ e $t_{In}=1min22s$ | 55 |
| Figura 47: Resultados da análise por SEM da superfície e secção para $t_{Cu}=6min7s$ e $t_{In}=3min20s$ e $t_{In}=4min$ | 56 |
| Figura 48: Resultados da análise por SEM da superfície para $t_{Cu}=6min7s$ e $t_{In}=4min15s$ e $t_{In}=4min30s$ | 57 |
| Figura 49: Resultados da análise por SEM da superfície para $t_{Cu}=12min14s$ e $t_{In}=6min40s$ e $t_{In}=8min$ | 59 |
| Figura 50: Resultados da análise de SEM da superfície para $t_{Cu}=12min14s$ e $t_{In}=8min$ sem tratamento de KCN..... | 60 |
| Figura 51: Resultados da análise de SEM da superfície para $t_{Cu}=12min14s$ e $t_{In}=8min$ com tratamento de KCN..... | 61 |
| Figura 52: Resultados da análise de SEM da superfície para $t_{Cu}=12min14s$ e $t_{In}=8min$ sem tratamento de KCN..... | 63 |
| Figura 53: Resultados da análise de SEM da superfície para $t_{Cu}=12min14s$ e $t_{In}=8min$ com tratamento de KCN..... | 63 |
| Figura 54: Resultados da análise de SEM da superfície para $t_{Cu}=12min14s$ e $t_{In}=8min$ sem tratamento de KCN em multicamadas. | 65 |
| Figura 55: Resultados da análise de SEM da superfície para $t_{Cu}=12min14s$ e $t_{In}=8min$ com tratamento de KCN em multicamadas. | 66 |
| Figura 56 Espectro de difracção de raio-X de dois filmes com diferentes tempos de sulfurização $t_{In}=1min22s$ e $t_{Cu}=6min07s$ | 67 |
| Figura 57: Espectro de difracção de raio-X de dois filmes com tempos de deposição de índio diferentes 3min20s e 4min, sem tratamento de KCN. | 67 |
| Figura 58: Espectro de difracção de raio-X de dois filmes com tempos de deposição de índio diferentes 3min20s e 4min, com tratamento de KCN. | 68 |

| | |
|--|----|
| Figura 59: Espectro de difracção de raios-X de três filmes com tempo de deposição de índio 8min sem tratamento de KCN..... | 69 |
| Figura 60: Espectro de difracção de raios-X de três filmes de CIS obtido a partir de percursos de cobre e índio depositados em multicamadas sem tratamento de KCN com $t_{In}=8min$ e $t_{Cu}=12min14s$ | 70 |
| Figura 61: Espectro de difracção de raios-X de três filmes de CIS obtido a partir de percursos de cobre e índio depositados em multicamadas com tratamento de KCN com $t_{In}=8min$ e $t_{Cu}=12min14s$ | 71 |
| Figura 62: Espectro Raman de dois filmes com $t_{Cu}= 12min14s$ e $t_{In}= 8min$, sem tratamento de KCN. | 73 |
| Figura 63: Espectro Raman de filmes com $t_{Cu}= 12min14s$ e $t_{In}= 8min$, sem tratamento de KCN. | 74 |
| Figura 64: Espectro Raman de filmes com $t_{Cu}= 12min14s$ e $t_{In}= 8min$, com tratamento de KCN. | 74 |
| Figura 65: Característica I-V da célula baseada na diferença de potencial de uma célula de 08/06/2006..... | 75 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Resultados EDS dos filmes In/Cu e a relação Cu:In para $t_{Cu}=6min7s$ e $t_{In}=1min22s$ | 54 |
| Tabela 2: Resultados EDS dos filmes sulfurizados e a relação Cu:In para $t_{Cu}=6min7s$ e $t_{In}=3min20s$ e $t_{In}=4min$ | 55 |
| Tabela 3: Resultados EDS dos filmes sulfurizados e a relação Cu:In para $t_{Cu}=6min7s$ e $t_{In}=4min15s$ e $t_{In}=4min30s$ | 57 |
| Tabela 4: Resultados EDS dos filmes sulfurizados e a relação Cu:In para $t_{Cu}=12min14s$ e $t_{In}=6min40s$ e $t_{In}=8min$ | 58 |
| Tabela 5: Resultados EDS dos filmes sulfurizados e a relação Cu:In para $t_{Cu}=12min14s$ e $t_{In}=8min$ | 59 |
| Tabela 6: Resultados EDS dos filmes sulfurizados e a relação Cu:In para $t_{Cu}=12min14s$ e $t_{In}=8min$ com tratamento de KCN. | 60 |
| Tabela 7: Resultados EDS dos filmes sulfurizados e a relação Cu:In para $t_{Cu}=12min14s$ e $t_{In}=8s$ sem tratamento de KCN..... | 62 |
| Tabela 8: Resultados EDS dos filmes sulfurizados e a relação Cu:In para $t_{Cu}=12min14s$ e $t_{In}=8s$ com tratamento de KCN..... | 62 |
| Tabela 9: Resultados EDS dos filmes sulfurizados e a relação Cu:In para $t_{Cu}=12min14s$ e $t_{In}=8min$ sem tratamento de KCN. | 64 |
| Tabela 10: Resultados EDS dos filmes sulfurizados e a relação Cu:In para $t_{Cu}=12min14s$ e $t_{In}=8min$ com tratamento de KCN. | 64 |
| Tabela 11 Resultados das constantes de rede da célula unitária de CISu e o tamanho dos grãos nos filmes obtidos pela difracção de raio-X [36],[37]. | 72 |
| Tabela 12: Modos de vibração do $CuInS_2$, CuS e MoS_2 na espectroscopia Raman [53]. | 72 |

Tabela 13: Resistência em série e paralela, factor de forma, tensão de circuito aberto, corrente de curto-circuito e eficiência da célula de 08/06/06 A. 75

Capítulo I: Introdução

1.1. Energia: Produção e Consumo

O desenvolvimento das sociedades modernas assenta num enorme consumo de energia para actividades industriais e comerciais.

As fontes energéticas disponíveis na Terra e na nossa estrela, o Sol, fornecem a energia necessária para o funcionamento das fábricas, dos edifícios, dos transportes. Elas têm assegurado a maioria das actividades humanas, uma vez que a energia proveniente directamente do Sol só tem coberto uma pequena parcela dos consumos, mas algumas delas esgotar-se-ão um dia. O consumo de energia em Portugal tem aumentado muito nos últimos anos, como se pode observar pela Figura 1 e pela Figura 2 e, apenas 13.8% de energia é assegurada pelas energias renováveis [1],[2].

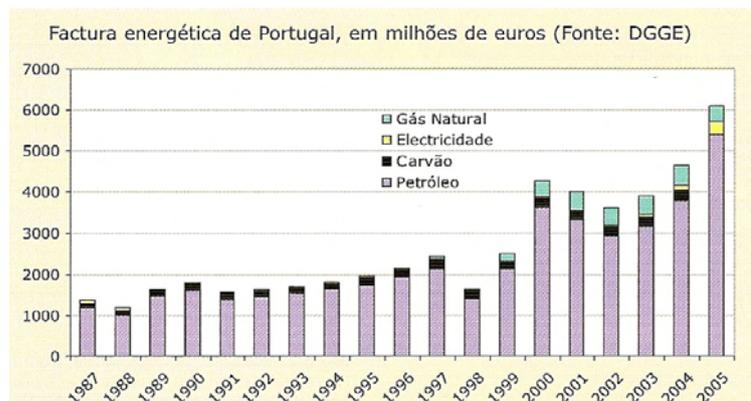


Figura 1: Factura energética de Portugal, em milhões de euros [1].

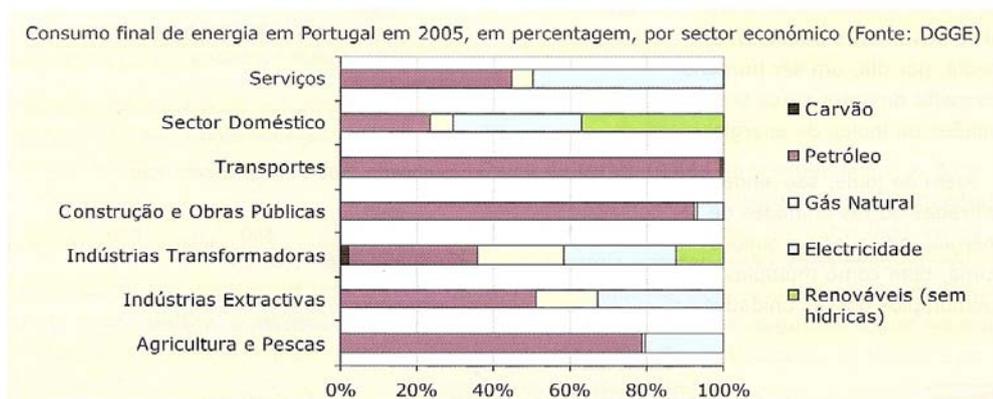


Figura 2: Consumo final de energia em Portugal em 2005, em percentagem, por sector económico [2].

Na Figura 3 pode-se visualizar a utilização em todo o mundo das várias fontes de energia [1].

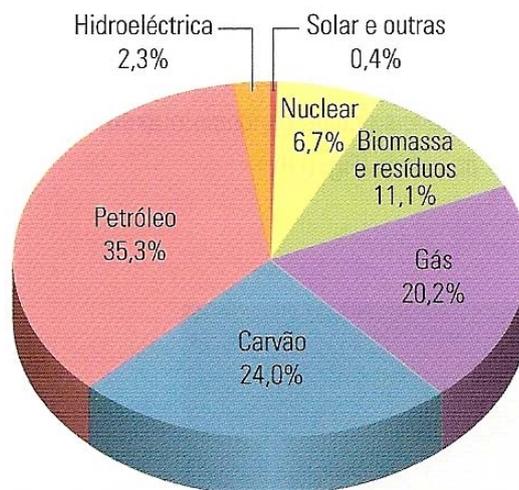


Figura 3: Utilização em todo o mundo das várias fontes de energia [1].

Por esta razão, a poupança dessas fontes deve fazer parte dos hábitos dos cidadãos preocupados com a preservação do planeta e da vida humana que nele se desenvolve [4].

O desenvolvimento das energias renováveis deu-se com as crises petrolíferas da década de 70 e com a tomada de consciência de que os recursos fósseis se esgotariam um dia, não tendo sido definida uma data-limite, as tentativas neste sentido mantiveram-se tímidas. Desde então, a questão energética tem vindo a adquirir uma importância cada vez maior. Tornou-se evidente que a utilização do

carvão e do petróleo não correspondia à nova exigência de um desenvolvimento "sustentável". A tomada de consciência dos danos que provocam, designadamente no que se refere à qualidade do ar e às suas consequências para a saúde pública, tem vindo a aumentar. Finalmente, a mobilização em torno de novas soluções acentuou-se com a constatação do facto de o consumo excessivo de energias fósseis, especialmente nos países ricos, provocar o aquecimento global do clima do planeta [5].

Esta ameaça esteve na base dos Acordos de Quioto (1998). Nessa altura, a Europa comprometeu-se a reduzir em 8%, em relação ao seu nível de 1990, as emissões de dióxido de carbono (CO₂) no período compreendido entre 2008 e 2012 [4]. A conjuntura energética radicalmente nova da era pós-Quoto transforma as energias sustentáveis e não poluentes num enorme desafio. O objectivo enunciado na estratégia energética europeia de duplicação da sua quota ultrapassa o simples desejo: torna-se uma necessidade.

As energias renováveis estão a adquirir uma importância cada vez maior apesar de o preço da energia produzida desta forma ser superior ao da energia produzida a partir de combustíveis fósseis.

A energia solar que é praticamente inesgotável pode ser captada em colectores solares (usados por exemplo para o aquecimento de água) e em painéis fotovoltaicos.

A energia fotovoltaica utiliza directamente um recurso global e duradouro, o Sol, e onde quer que ele brilhe é possível obter energia eléctrica. Esta energia possui muitas vantagens: é limpa, em funcionamento não tem emissões indesejáveis; é modular; pode ser portátil; tem longa vida útil e manutenção quase nula. A maior desvantagem da aplicação da energia fotovoltaica é ainda o custo associado ao fabrico das células solares.

1.2. Evolução das Células Solares

A conversão de energia solar em energia eléctrica foi verificada pela primeira vez por Edmond Becquerel, em 1839, onde constatou uma diferença de potencial entre os extremos de uma estrutura de material semiconductor, quando exposto à luz. Em 1951, foi fabricada a primeira célula fotovoltaica de silício monocristalino, sendo aperfeiçoada em termos de eficiência de conversão e custos associados [33].

Em 1958, o satélite Vanguard I foi a primeira aplicação prática da energia solar fotovoltaica como fonte energética, sendo equipado com células de silício monocristalino. Ainda hoje a elevada fiabilidade e boa relação potência/massa faz com que a energia fotovoltaica seja a principal fonte geradora de energia em satélites de baixas órbitas e geostacionários. Todavia, os custos extremamente elevados destes dispositivos, quando comparados com outras fontes energéticas disponíveis, diminuem a sua aplicação fora do mercado espacial [33].

Nos anos 70, com a crise do petróleo, dão-se os primeiros avanços no desenvolvimento das tecnologias de filmes finos para aplicações fotovoltaicas, nomeadamente do silício amorfo. A energia fotovoltaica começou a ser empregue em sectores de baixo consumo ou em locais de difícil acesso, por exemplo, sinalização marítima e terrestre, electrificação rural. O desenvolvimento de novas tecnologias de fabrico e da pesquisa científica focada em novos materiais possibilitou a redução dos custos, tornando as células solares mais atractivas ao mercado consumidor nos últimos anos.

Dos diversos semicondutores utilizados para a produção de células solares fotovoltaicas, destacam-se por ordem decrescente de maturidade e utilização o silício cristalino c-Si; Si-policristalino; o silício amorfo hidrogenado a-Si:H ou simplesmente a-Si; o telureto de cádmio CdTe e os compostos relacionados com o cobre, índio e selénio (CuInSe_2 - CIS) e cobre, índio e enxofre (CuInS_2 - CISu). Neste último grupo aparecem elementos que são ou altamente tóxicos (Cd, Se, Te), ou muito raros (Te, In, Cd), ou ambos, o que inicialmente se mostrou um obstáculo considerável ao uso mais intensivo destas tecnologias [33], [6].

O silício é o segundo elemento mais abundante na superfície de nosso planeta (mais de 25 % da crosta terrestre é silício) e é 100 vezes menos tóxico que

qualquer um dos outros elementos citados acima. Por outro lado, a geração de CdTe, CuInSe₂ (14.8%), Cu(InGa)Se₂ (18.8%) e CISu (12.7%) têm eficiências das células solares mais baixas do que as de silício cristalino (19%), mas os custos de produção são também mais baixos, desta forma pode-se atingir um preço mais reduzido por watt [33],[6].

Os painéis fotovoltaicos podem ser aplicados em edifícios, nomeadamente, nas fachadas, coberturas e átriums [6],[7]. O sistema de fachada poderá ser encontrado na forma de cortina de vidro, fachadas opacas, como também na forma de elementos sombreadores, como toldos, brises e venezianas [10],[11]. Os painéis fotovoltaicos representados como “cortinas de vidro” podem trazer elevados contributos ao edifício, tais como, a iluminação natural, o contacto visual com o exterior. As fachadas opacas podem contribuir como interessante elemento de energia solar passiva, devido à sua elevada inércia térmica, como também, através da transferência de calor gerada e acumulada na caixa-de-ar entre painéis fotovoltaicos e alvenaria (ou vidro) interior [11]. Num processo de transferência de calor através de convecção natural, o benefício final é mútuo, tanto para o conforto térmico do ambiente interior, como para uma melhor eficiência dos módulos. Os arquitectos nesta solução poderão optar por diferentes espaçamentos entre células, cores e tamanhos, podendo conjugar produção de energia, estética e conforto térmico [12].

O Sistema de coberturas pode ser aplicado tanto em coberturas inclinadas, como em coberturas planas e apresenta diversas vantagens: além da produção de energia, reduz manutenção e reembolsa mais rapidamente os investimentos de instalação, devido ao seu posicionamento privilegiado para captação solar. A aplicação de painéis em coberturas planas possui ainda a vantagem de ter capacidade prolongar o tempo de vida da cobertura, já que protege o isolamento e as membranas da acção dos raios ultravioletas e da degradação provocado pela água da chuva.

Nos Sistemas de Átriums há a conjugação de vidros e módulos de PV, providenciando diferentes níveis de sombreamento. Pode ser realizado para aumentar o conforto térmico, bem como para o aproveitamento da luz natural [8],[9].

Em quaisquer das situações de integração de painéis fotovoltaicos em edifícios identificadas, deverão estar sempre presentes, em todas as fases de projecto e execução, os seguintes factores [6]:

>Ambientais – Preocupação com a sombra existente na envolvente (árvores e edifícios vizinhos), a temperatura, latitudes do local, orientação solar e ângulo de inclinação dos módulos.

>Estruturais – Incluem energia requerida, peso e tamanho dos módulos escolhidos, formas de fixação, e planeamento da operação e manutenção do sistema de integração fotovoltaica nos edifícios quando necessário.

>Estéticos e económicos – Enquadrar-se com a envolvente e procurar uma conjugação harmoniosa com outros materiais de construção integrados no próprio edifício, como por exemplo painel fotovoltaico e madeira, painel fotovoltaico e vidro. Deverá ser multifuncional e substituto, quando possível, de outros materiais de construção.

O Estado da Arte Europeu

Para o sucesso do sistema BIPV (Building Integrated Photovoltaic), é essencial o conhecimento e o envolvimento activo dos profissionais do ramo da construção, como também a relevante identificação dos factores tecnológicos, arquitectónicos e barreiras técnicas que precisam de ser diagnosticadas e resolvidas. O objectivo principal consistirá na constante evolução e desenvolvimento do sistema, alternativas económicas e soluções para factores do mercado que impedem a difusão do BIPV.

Barreiras e soluções no mercado europeu

- O elevado custo de instalação e produção

Elevados custos de fabricação e instalação poderão ser amenizados de diversas formas: através do processo de pré-fabricação, em diferentes situações (coberturas, estruturas de vidro para vãos ou clarabóias, subestruturas), e até mesmo integrado, no próprio material de construção (exemplo telhas). Através de financiamentos para casa própria, muitos proprietários estão a optar por utilizar o

sistema BIPV, pois, além de substituir outros materiais de construção (redução de custo de 30 por cento a 50 por cento, nalguns casos), o custo/benefício é bem alicerçado. Isto é, ao mesmo tempo que estão a pagar as prestações do financiamento, estão a receber os benefícios gerados pelos fotovoltaicos, através do uso directo da energia produzida ou até através da sua venda às companhias eléctricas nacionais [6],[7].

- Flexibilidade versus orçamento

Alguns projectos que utilizem o sistema BIPV exigem formas e tamanhos variáveis. Isto é bastante comum, e ao mesmo tempo necessário, pois a flexibilidade deverá estar sempre presente como uma das características principais do BIPV. Essas variações podem ser observadas desde as células solares e espaçamentos entre estas, como também nos próprios módulos. No entanto, é evidente no mercado, que quanto maior for a diferença entre os módulos diversificados e os módulos padronizados, maiores serão os custos do sistema [6].

Os factores económicos acima referidos, assim como os estéticos, poderão ser optimizados se o sistema for planeado durante as fases preliminares do projecto. Outro factor será ter uma maior atenção aos materiais de construção que se integram no edifício juntamente com os fotovoltaicos [6],[7].

Estes deveram igualar-se em dimensão, propriedades estruturais, qualidade e, principalmente, no que se refere ao tempo de vida. Como o custo do fotovoltaico tende a tornar-se elevado, quando a sua produção se limita a reduzidas quantidades, seria importante que profissionais do ramo – arquitectos, engenheiros e construtores – se unissem e aderissem à utilização do sistema em larga escala. Desta forma, poderiam agregar compras, reduzir custos, ampliar o mercado e finalmente viabilizar a produção [6],[7].

Barreiras técnicas (desconhecimento do sistema).

Outro factor problemático é a falta de conhecimento não só dos profissionais do sector, mas dos próprios donos de obra e do público em geral. Em diversos países têm-se tentado formas de inverter esta situação, através da criação de manuais acessíveis ao público, da formação sobre tecnologias de painéis, e de apropriadas

ferramentas de desenho e de análise de eficiência do sistema. No que se refere à educação e ao conhecimento público, em alguns países da Europa já se estão a incluir nos programas informações sobre como trabalhar com fotovoltaicos, sua importância e formas de integração. Outro factor de elevada importância é o papel dos organismos públicos que, através de obras públicas, se tornam uma peça chave para a divulgação podendo colocar esta tecnologia mais ao alcance da população [6],[7].

O Cenário Português

Portugal é um país que detém condições especiais, em termos de exposição solar, para a produção de energia solar eléctrica. No entanto, os níveis de investimento destes sistemas são bastante residuais e basicamente do tipo:

>Pequenas habitações / casas sem fornecimento de energia da rede pública, fundamentalmente no sul do país, na zona do Alentejo e Algarve, e sem qualquer aspecto de integração arquitectónica [8];



Figura 4: Imagem de uma pequena habitação sem fornecimento de energia da rede pública [15].

>Algumas aplicações do tipo mobiliário urbano, aplicações em sistemas de sinalização ao longo das auto-estradas, e casos muito pontuais de iluminação pública fotovoltaica, como se pode observar na Figura 5.

>Casos residuais de pequenas instalações ligadas à rede pública (sistemas de 5kW) [15] como se pode visualizar na Figura 4.

>O projecto da Escola Alemã em Lisboa.

>O recém-criado edifício do INETI [14], como mostra a Figura 6.



Figura 5: Imagem de uma aplicação fotovoltaica em imobiliário urbano [15].



Figura 6: Imagem do edifício do Ineti com painéis fotovoltaicos [14].

Em Março de 2007 foi inaugurada em Brinches, concelho de Serpa, uma central fotovoltaica de 11 MWp, com 52.000 módulos dispostos ao longo de uma área de 60 ha (600.000 m²), dos quais os painéis ocupam cerca de metade, como se pode constatar na Figura 7. Com esta central, a potência fotovoltaica actualmente instalada em Portugal situa-se em cerca de 13,5 MWp [16].



Figura 7: Imagem de uma central fotovoltaica de 11 MWp no concelho de Serpa [3].

No final de 2007 / início de 2008 está prevista a entrada em operação da central da Amareleja, concelho de Moura. Esta central terá instalados 64 MWp [1],[8],[17], num total de 350000 módulos, ocupando uma área de 114 ha. Segundo a Direcção–Geral de Geologia e Energia, foram já aprovados pedidos de informação prévia que totalizam cerca de 128 MWp [1],[8],[17], o que o que praticamente esgota a meta de 150 MWp [1],[8],[17] estabelecida pelo Governo para o horizonte temporal de 2010. De entre as instalações já aprovadas merecem destaque, para além de Moura, Ourique (2 MWp), Albufeira (10 MWp), Lisboa (6 MWp) e Freixo de Espada à Cinta (2MWp) [1],[8],[17].

1.3. Objectivo do Trabalho

O objectivo deste trabalho é o crescimento e caracterização de filmes finos de CuInS_2 (CISu) obtidos por sulfurização com vista ao desenvolvimento de células fotovoltaicas. A camada absorvente (CISu) foi preparada a partir de precursores com razão Cu:In de 1.6 [18] por forma a obter filmes com morfologia e composição adequadas.

1.4. Estado da Arte em Filmes Finos

As células fotovoltaicas baseadas em filmes finos de CuInS_2 têm vantagens na tecnologia PV. Ao comparar este tipo de células com as efectuadas de filmes de CuInSe_2 constata-se que são melhores para o ambiente, pois o selénio é tóxico ao contrário do enxofre [19]. A tensão de circuito aberto de células solares de CuInS_2 é teoricamente mais elevada do que as de CuInSe_2 e Cu(InGa)Se_2 . A corrente eléctrica gerada pelo fluxo de fotões que incide nas células é baixa, o que é uma vantagem para a ligação de múltiplas células num módulo. Devido ao superior bandgap de 1,5 eV [19] os filmes de CuInS_2 têm em princípio a maior eficiência em células baseadas na estrutura de calcopirite. Contudo a eficiência de células de CuInS_2 está limitada pela tensão de circuito aberto, que está abaixo do valor teórico [20],[21]. A mais elevada eficiência de células de CuInS_2 alcançada foi de 12.7% [22],[23], que é consideravelmente mais baixo que as células baseadas em

CuInSe₂ (14.8%)[25] e Cu(InGa)Se₂ (18.8%)[24]. Com o intuito de melhorar a eficiências de células solares é necessário compreender melhor a camada absorvente. Enquanto os filmes de CuInSe₂ têm sido estudados por mais de duas décadas, CuInS₂ como filme só recentemente atraiu mais atenção.

Actualmente existem vários métodos para a produção de filmes finos de CuInS₂, processo de aquecimento rápido [23], por evaporação [26], por coevaporação [27], sulfurização dos precursores metálicos [28], deposição química por vapor [29], sputtering [30], e electrodeposição [31]. A técnica de sputtering tem a vantagem do controlo simples e flexível da estequiometria do filme em larga escala com um custo relativamente baixo.

Outros factores que podem melhorar a deposição de filmes de CuInS₂, são a substituição da camada de CdS, a redução da espessura do filme CuInS₂ ou a substituição do índio, pois é um elemento raro.

Capítulo II: Células Solares

2.1. Princípio de Funcionamento das Células Fotovoltaicas de Silício

O silício é um semiconductor que pode ser dopado com boro e fósforo de modo a construir uma região p e n. Como o boro tem menos um electrão de valência que o silício, a região p é deficiente em electrões. Assim sendo, existem estados de energia livres (buracos) na banda de valência. Contrariamente ao boro, o fósforo tem excesso de electrões na camada de valência. Estes electrões em excesso vão ocupar estados de energia na banda de condução e são os portadores maioritários na região n, que tem como portadores minoritários os buracos. Na zona p as posições invertem-se e os portadores são os electrões [16],[32].

Na junção p-n forma-se um campo eléctrico interno que, mantém em equilíbrio as densidades de portadores das duas regiões, os electrões na zona n e os buracos na zona p [16],[32]. Quando a junção é iluminada há a promoção de electrões da banda de valência para a banda de condução, como pode ser observado na Figura 8 e na Figura 9. Se os electrões minoritários atingirem a região do campo eléctrico são colectados, contribuindo para a corrente produzida pela célula fotovoltaica. Caso contrário, o extermínio de pares electrão-buraco antes de chegarem à zona onde existe o campo eléctrico, traduz-se na diminuição de electrões colectados. Logo, há uma redução da corrente eléctrica produzida, da tensão de circuito aberto e da tensão no ponto de potência máxima[16],[32].

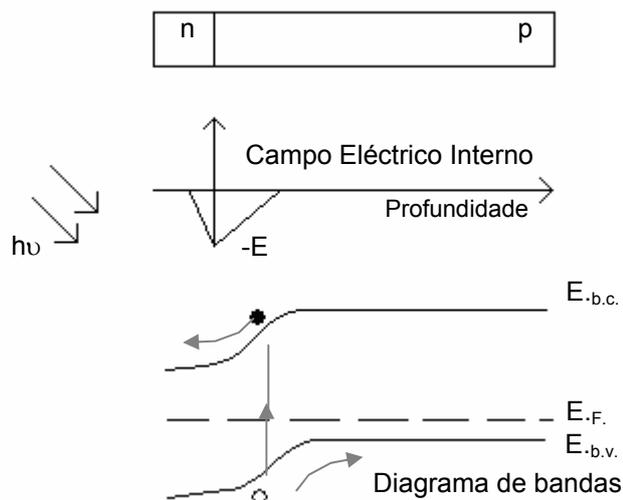


Figura 8: Diagrama de bandas presente numa célula solar, com campo eléctrico interno.

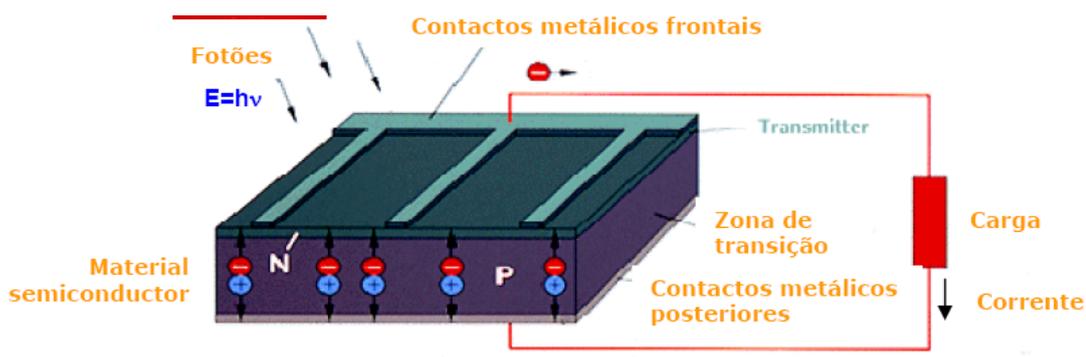


Figura 9: Esquema representativo de uma célula fotovoltaica de silício.

As células solares são dispositivos capazes de converter energia luminosa directamente em electricidade, tirando partido para seu fabrico de uma classe de materiais conhecidas como semicondutores. O princípio básico de funcionamento é o efeito fotovoltaico.

Nos semicondutores, um electrão localizado na banda de valência pode ser excitado para a banda de condução, absorvendo a energia de um fotão. Na ausência de forças externas, o electrão volta ao estado fundamental de energia emitindo um fotão de menor energia [32],[33].

Contudo, quando uma diferença de potencial é aplicada no material semicondutor esta origina um campo eléctrico. Quando o semicondutor é iluminado as cargas

fotogeradas são separadas por acção do campo eléctrico interno e deslocam-se até aos eléctrodos. A variação da condutividade, é observada como consequência dos fenómenos quânticos envolvidos neste processo.

Quando dois materiais semicondutores são dopados por átomos dadores (material tipo n [16]) ou aceitadores (material tipo p [16]) formam os semicondutores do tipo n e do tipo p, respectivamente. A junção destes materiais origina um campo eléctrico, que é suficiente para permitir a separação de portadores fotogerados pela iluminação da junção. A célula solar baseia-se na criação de portadores e na sua separação através do campo eléctrico interno (efeito fotovoltaico).

2.2. Características J-V de uma célula solar

As características J-V de uma célula solar iluminada pode ser descrita pela comparação com um diodo em paralelo. Assim a relação entre J(V) [33], [34] é dada por,

$$J(V) = J_0 \left(e^{\frac{q(V - R_s J)}{AKT}} - 1 \right) + \frac{V - R_s J}{R_p} - J_{ph} \quad (2)$$

Onde J é a densidade de corrente, V é a tensão aplicada, J₀ é a densidade da corrente de saturação, q é a carga do electrão, R_s e R_p são as resistências em série e em paralelo. A é o factor de diodo ideal, kT é a constante de Boltzmann multiplicada pela temperatura, e J_{ph} é a densidade de corrente com luz [33], [34].

Quando R_s = 0 e R_p = ∞ vem,

$$J(V) = J_0 \left(e^{\frac{qV}{AKT}} - 1 \right) - J_{ph} \quad (3)$$

Assim, as equações de corrente de curto-circuito J_{sc} (V=0) e a tensão de circuito aberto V_{oc} (J=0) são [33], [34]:

$$J_{sc} = -J_{ph} \quad (4)$$

$$V_{oc} = \frac{AkT}{q} \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1\right) \quad (5)$$

A densidade de corrente de curto-circuito gerada no dispositivo depende especialmente da intensidade da luz incidente no dispositivo e do coeficiente de absorção do material, que é dada pela equação [33], [34],

$$j_{sc} = q \int \delta(E) QE(E) dE, \quad (6)$$

onde q é a carga de um electrão; $\delta(E)$ é a densidade espectral de fluxo de fótons incidente no dispositivo, que é expressa em $s^{-1}cm^{-2}eV^{-1}$; $QE(E)$ é a eficiência quântica do dispositivo [32], [33], [34].

A eficiência é o rácio da potência máxima por unidade de área da célula ($J_m V_m$) e a intensidade incidente na célula, I_s ,

$$\eta = \frac{J_m V_m}{I_s} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{I_s}, \quad (7)$$

onde o factor de forma é

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad [33],[34],[37]. \quad (8)$$

Capítulo III: Preparação de Filmes CuInS_2

3.1. Diagrama de Fases CuInS_2

Neste trabalho pretende-se crescer filmes finos de CuInS_2 . Pode-se dizer que a formação deste tipo de filmes envolve duas etapas. Na primeira depositam-se os precursores, cobre e índio, por *dc-sputtering*. Na segunda etapa, o filme é submetido a um tratamento térmico numa atmosfera de enxofre. O diagrama de fases possíveis dependendo das condições de preparação está representado na Figura 10 [19],[34],[36].

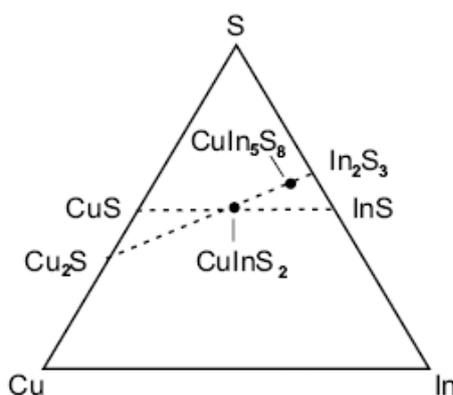


Figura 10: Diagrama de fases da estrutura Cu-In-S [50].

As linhas a tracejado da Figura 10 representam duas possíveis vias para a preparação CuInS_2 estequiométrica [50].

Sistema Cu-In

A Figura 11 apresenta o diagrama de fases Cu-In [50]. Com o aumento da temperatura formam-se várias fases: Cu, Cu_7In_3 (fase δ), $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ (fase η), CuIn_2 e In. CuIn_2 não aparece no diagrama de fases, devido às incertezas à cerca do coeficiente de estabilidade, mas sabe-se que a temperatura da fase CuIn_2 é estável

até 148°C . O ponto de fusão do In é de 156°C enquanto que do $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ até 307°C . O $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ (fase η) atravessa uma fase de transição para a fase η' entre 307°C e 389°C [50].

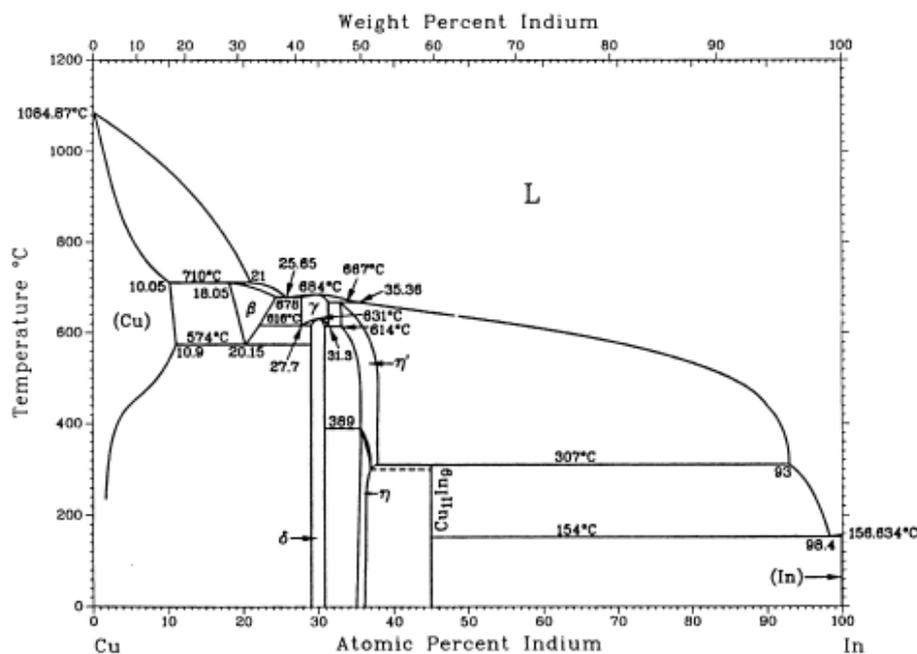


Figura 11: Diagrama de fases de Cu-In [50].

$\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$

O diagrama de fases do sistema binário $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ pode ser observado na Figura 12 e os componentes que aparecem neste sistema são apresentados na Figura 13 [50].

Neste diagrama aparecem duas fases CuInS_2 e CuIn_5S_8 . CuInS_2 existe em três formas: até 980°C na estrutura de calcopirite, entre 980°C e 1045°C na estrutura de blenda de zinco e entre 1045°C até ao ponto de fusão a 1090°C numa estrutura desconhecida, possivelmente wurtzite. A fase CuIn_5S_8 aparece de 20°C até ao ponto de fusão a 1085°C [50].

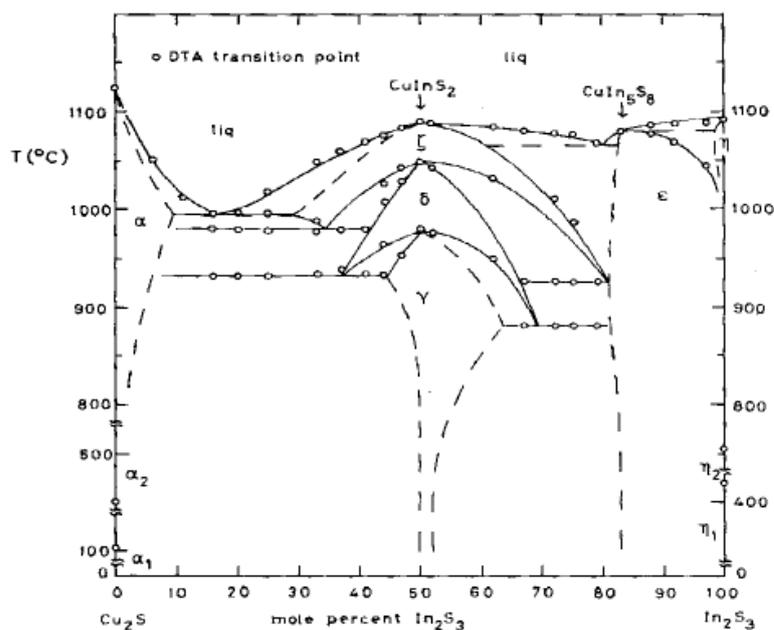


Figura 12: Diagrama de fases do sistema Cu-In-S. As regiões com apenas uma fase estão indicadas com o respectivo símbolo [50].

| Compound | Modification | Transition temperature (°C) |
|----------------------------------|---|-----------------------------|
| Cu ₂ S | α ₁ tetragonal | 104 |
| | α ₂ hexagonal | 450 |
| CuInS ₂ | α cubic | 1125 (m.p.) |
| | γ chalcopyrite | 980 |
| | δ zinblende | 1045 |
| CuIn ₅ S ₈ | ξ wurtzite | 1090 (m.p.) |
| | ε spinel | 1085 (m.p.) |
| In ₂ S ₃ | η ₁ defect-spinel superstructure | 420 |
| | η ₂ defect-spinel-structure | 755 |
| | η layered structure | 1090 (m.p.) |

Figura 13: Componentes que aparecem durante o sistema Cu₂S-In₂S₃ com as diferentes modificações e transições de temperatura [50].

3.2. Estrutura da Calcopirite

A estrutura da calcopirite $A^I B^{III} X^{VI}_2$ (A=Cu; B=In; X=S,Se) tem um comportamento similar a semicondutores. Na estrutura de semicondutores cada átomo tem quatro vizinhos situados no canto de um tetraedro, com hibridização sp^3 [52].

A calcopirite é caracterizada por uma estrutura de coordenação tetraédrica de faces centradas (fcc) [39] como indica a Figura 14.

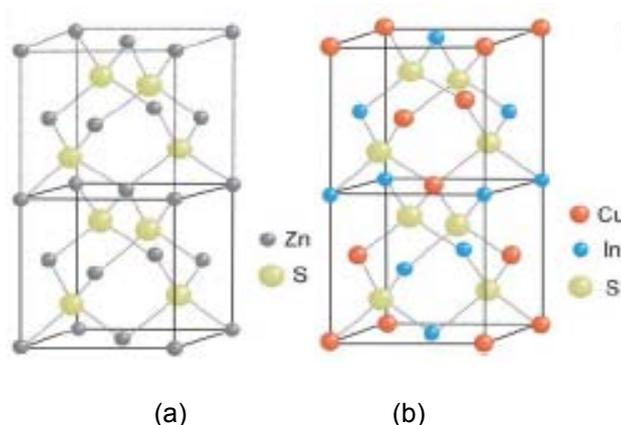


Figura 14: Esquemas representativos de células unitárias: (a) blenda de zinco (b) calcopirite [50] [39].

A calcopirite pode aparecer em duas formas distintas, em calcopirite ou na fase CuAu, como se pode observar na Figura 15. A diferença entre estas duas estruturas é no posicionamento dos átomos de índio e de cobre.

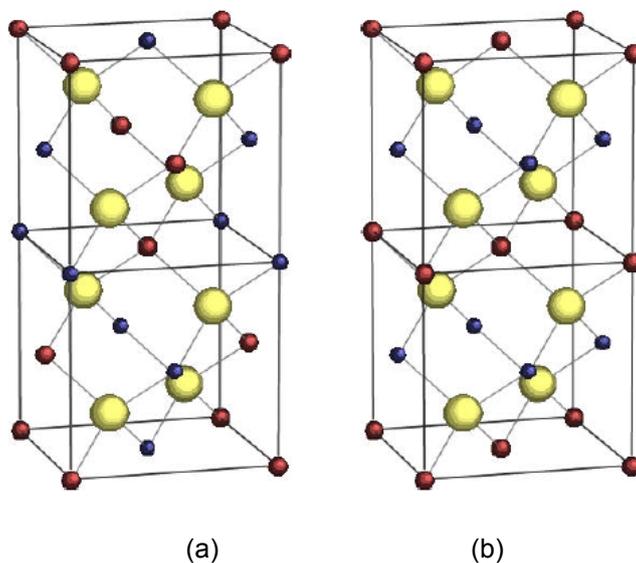


Figura 15: Estrutura de uma célula unitária de CuInS_2 (a) Calcopirite; (b) Cu-Au.

A estrutura unitária de CuInS_2 tem como constantes $a = 5.596 \text{ \AA}$, $c = 11.004 \text{ \AA}$ [37] [39].

3.3. A Camada Absorvente de CuInS₂

3.3.1. Propriedades Ópticas e Eléctricas de CuInS₂

Em termos da sua aplicação em células fotovoltaicas o coeficiente de absorção de um material é um parâmetro muito importante. A intensidade da luz varia exponencialmente de acordo com a equação [33],

$$I(h\nu, d) = I(h\nu, 0)e^{-\alpha(h\nu)d} \quad (1)$$

Na Figura 16 pode-se observar o coeficiente de absorção óptico em vários condutores [33], [34].

O coeficiente de absorção $\alpha(h\nu)$ de CuInS₂ é de $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ para um fóton de energia de $h\nu = E_g + 0.2 \text{ eV}$, onde E_g é a energia de *bandgap* do material. Os fótons com elevada energia vão ser absorvidos muito perto da superfície de CISu, enquanto que os fótons com energia próxima à energia de *bandgap* vão penetrar profundamente no CIS [33], [34].

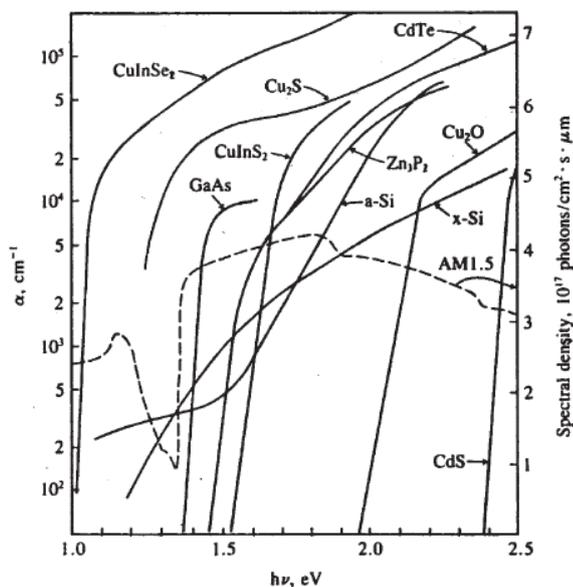


Figura 16: Coeficiente de absorção óptico em vários semicondutores [34]

3.3.2. Estrutura das Células Solares CuInS₂

Uma célula de CISu, é produzida com a estrutura apresentada na Figura 17 [38]. As várias camadas são preparadas com diferentes métodos de deposição: Mo é depositado sobre vidro por *Dc-sputtering* com uma espessura de 0.5 a 1.0 μm [38], depois prepara-se a camada absorvente com 2 μm [38], através da deposição por *Dc-sputtering* dos precursores e posterior sulfurização. A junção p-n é formada através de um banho químico de CdS [38], de seguida deposita-se um filme de i-ZnO [38] para eliminar possíveis zonas de curto-circuito por *Rf-sputtering*, e finalmente deposita-se ITO [38] por *Dc-sputtering*, a janela óptica.

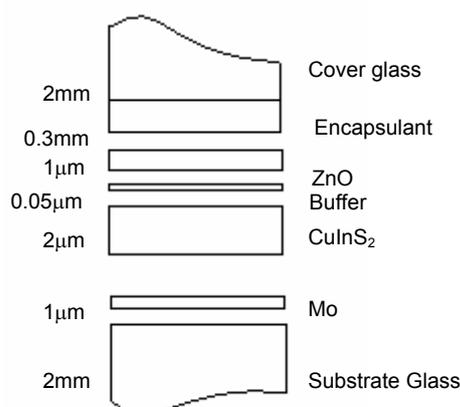


Figura 17: Ilustração das diferentes deposições numa célula fotovoltaica [38].

Capítulo IV: Técnicas Experimentais de Crescimento e Caracterização

Neste capítulo é descrita a sequência de todo o método, assim como as técnicas experimentais.



4.1. Técnicas de Crescimento de Materiais

4.1.1. Limpeza do Substrato

A limpeza do substrato foi uma etapa importante antes de se efectuar a deposição dos filmes, pois as partículas que estavam depositadas no substrato podiam alterar as propriedades eléctricas e ópticas do material, bem como a sua adesão.

O processo iniciou-se com uma limpeza mecânica utilizando-se papel absorvente. Deste modo, procurou-se retirar o máximo de partículas que estavam na superfície do vidro. Numa segunda fase, os vidros foram colocados num banho de ultrasons com três etapas, durante 15 minutos em acetona, depois em álcool e, por último em água desionizada. Numa terceira fase, os vidros foram lavados em água a 100°C durante 15 minutos. Por fim, foram secos com um jacto de azoto.

4.1.2. Deposição de Molibdénio

O molibdénio tem sido muito utilizado como material contacto eléctrico traseiro neste tipo de células solares, pois, não reage nem se difunde no CISu e a condutividade do Mo não se degrada durante o processo [40].

O Mo foi depositado por *Dc-sputtering* [40] com um caudal de Ar de 15 ml/min, sendo a sua pressão de trabalho 4×10^{-3} mbar, a potência de 0.20 kW durante 20 segundos. Posteriormente, foi efectuada uma segunda deposição com um caudal de 11.4ml/min à pressão de 2×10^{-3} mbar e potência de 0.15kW, durante 6min e 30s. O disco de Mo de 3.00 polegadas estava a uma distância de 7 centímetros do suporte que continha os filmes. O Grau de pureza do alvo era de 99.95%. A Figura 18 mostra o sistema de *Dc-sputtering* utilizado neste trabalho.

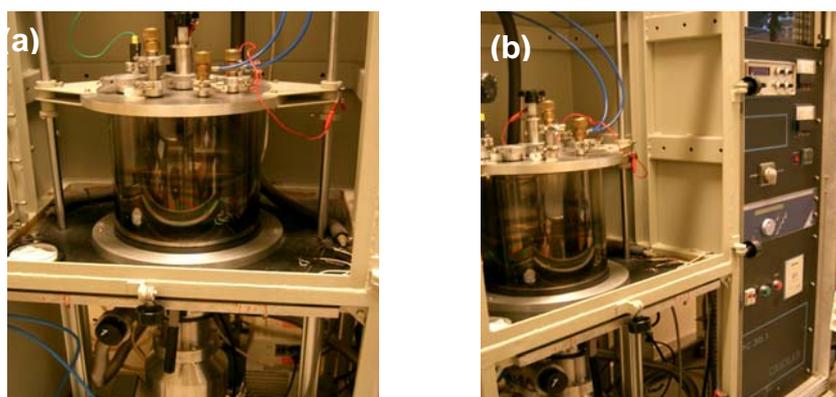


Figura 18: Imagem do sistema *Dc-sputtering* utilizado. (a) Vista da câmara de vácuo; (b) Vista da instrumentação

Na Figura 19, apresenta-se um filme de CISu, onde se pode visualizar o substrato, o filme de molibdénio e a camada absorvente.

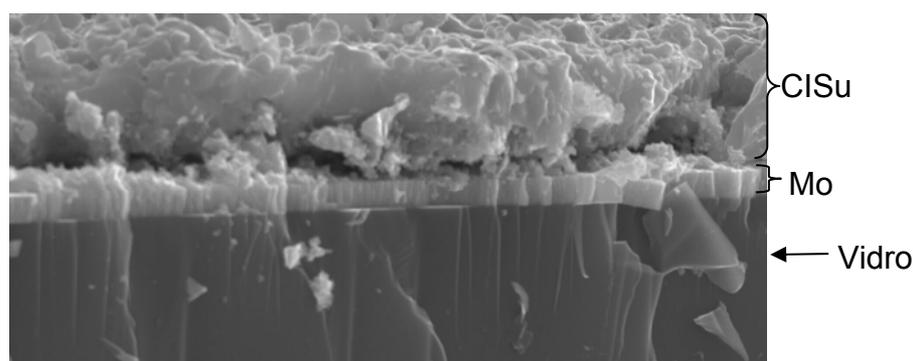


Figura 19: Micrografia de um filme de CISu sobre molibdénio e vidro efectuada no microscópio electrónico de varrimento.

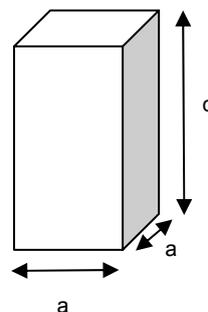
4.1.3. Deposição dos Precursores de Índio e Cobre

Estimativa das espessuras de Cu e In necessários para obter um filme de 2μm de CuInS₂

- Espessura de Cu

$$a = 5.596 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$c = 11.004 \times 10^{-8} \text{ cm [36],[37]}$$



$$n_{\text{CISu}} = \frac{n^{\circ} \text{ de átomos Cu}}{\text{Volume}} = \frac{4}{a^2 \times c} = \frac{4}{(5.596 \times 10^{-8})^2 \times 11.004 \times 10^{-8}} = 1.16 \times 10^{22} \text{ átomos / cm}^3$$

$$N_{\text{Cu}} = n_{\text{CISu}} \times \underbrace{\text{espessura} \times \text{área}}_{\text{volume}} = 1.16 \times 10^{22} \times 2 \times 10^{-4} \times 9 \text{ átomos de Cu} = 2.089 \times 10^{19} \text{ átomos de Cu}$$

Como $M_{\text{Cu}} = 63.55 \text{ g/mol}$ e $\rho_{\text{Cu}} = 8,92 \text{ g/cm}^3$ para se calcular a espessura fica:

$$n_{\text{bulk Cu}} = \frac{\rho_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} = \frac{8.92}{63.55} = 8.43 \times 10^{22} \text{ átomos / cm}^3$$

$$n_{\text{bulk Cu}} \times \text{espessura} \times 9 = 2.089 \times 10^{19} \Leftrightarrow \text{espessura}_{\text{Cu}} = \frac{2.089 \times 10^{19}}{8.43 \times 10^{22} \times 9} = 0.275 \mu\text{m}$$

- Espessura de In

Para calcular a espessura de Índio como se pretendia depositar CISu com $\frac{\text{Cu}}{\text{In}} = 1.6$

[18] o número de átomos de índio é dado por:

$$N_{\text{In}} = \frac{2.089 \times 10^{19}}{1.6} = 1.30 \times 10^{19} \text{ átomos de In}$$

e $M_{In} = 114.8 \text{ g/mol}$ e $\rho_{In} = 7.362 \text{ g/cm}^3 = 7$, logo,

$$n_{bulkIn} = \frac{\rho_{In}}{M_{In}} = \frac{7.362}{114.8} = 3.86 \times 10^{22} \text{ átomos/cm}^3$$

Assim, a espessura de In é

$$n_{bulkIn} \times \text{espessura}_{In} = N_{In} \Leftrightarrow \text{espessura}_{In} = \frac{1.30 \times 10^{19}}{3.86 \times 10^{22} \times 9} = 3.76 \times 10^{-5} = 0.376 \mu\text{m}$$

Deposição de In e Cu

A preparação da camada absorvente começou com a deposição de índio e cobre com o objectivo de atingir um rácio de Cu/In de 1.6 [18].

A deposição de índio realizou-se por *Dc-sputtering* [42]-[47], sendo a pressão inicial de trabalho de 8.0×10^{-3} mbar, com um caudal de 20ml/min de Ar durante o *pré-sputtering* sendo reduzido para 10ml/min de Ar e a pressão para 3.3×10^{-3} mbar. O tempo de deposição foi de 8 minutos. O alvo de índio de três polegadas estava a uma distância de sete centímetros do suporte que continha substratos. A densidade de potência foi de 0.79 w/cm^2 . O Grau de pureza do alvo de índio foi de 99.998%.

A deposição de cobre efectuou-se nas mesmas condições que a de índio. O tempo de deposição de cobre inicial foi de 6min7s. O grau de pureza do alvo de cobre era de 99.999% e o seu tamanho de três polegadas, encontrando-se à mesma distância dos filmes que o alvo de índio.

4.1.4. Sulfurização

A sulfurização das camadas precursoras foi efectuada num forno tubular [35],[48] como se mostra na Figura 20 e na Figura 21. No forno tubular os filmes eram colocados num suporte com duas posições: posição A e posição B. Estas podem ser visualizadas na Figura 22.



Figura 20: Imagem do forno tubular onde se efectuaram as sulfurizações sobre as camadas precursoras [35],[48].

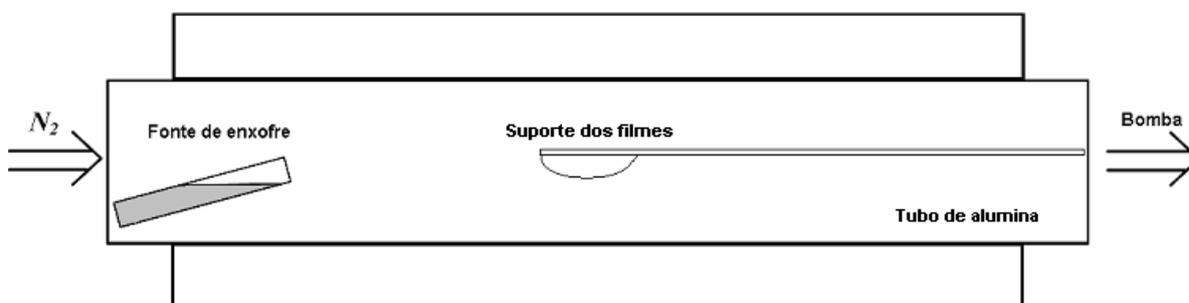


Figura 21: Esquema do forno tubular – vista lateral [35],[48].

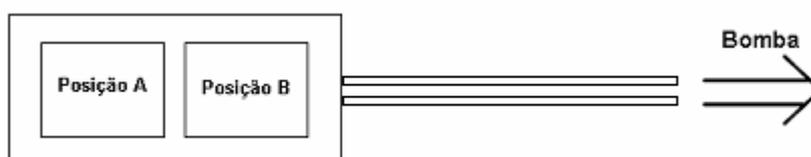


Figura 22: Esquema do suporte dos filmes no forno tubular.

Todos os filmes sulfurizados na posição B descascaram, por isso, esta posição foi abandonada durante o estudo.

A evaporação de enxofre [35] fez-se sobre os precursores cobre e índio, sendo a pressão inicial de trabalho de 1.7 mbar com um fluxo de azoto de 40ml/min. O grau de pureza do enxofre foi de 99.999%.

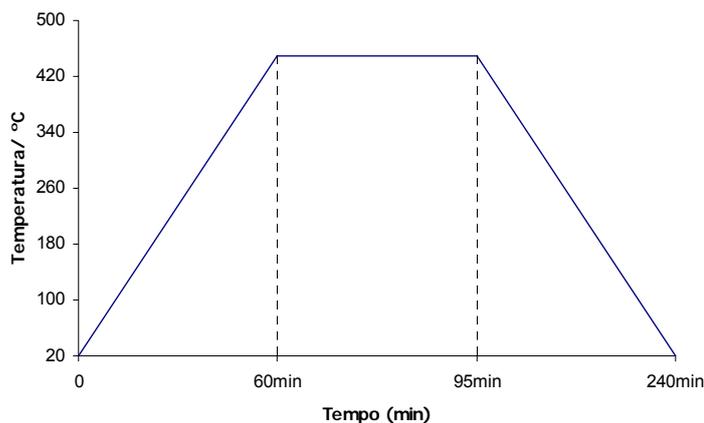


Figura 23: Evolução da temperatura do substrato ao longo do tempo numa sulfuração.

Na sulfuração, a temperatura do substrato aumentava durante uma hora até aos 450°C . Permanecia 35 minutos nos 450°C e, depois, diminuía durante 3 horas e 25 minutos até aos 20°C . A evolução da temperatura do substrato durante a sulfuração pode ser observada na Figura 23. Depois de atingida a temperatura do substrato de 400°C , ligou-se o controlador da temperatura da fonte de enxofre.

Na fonte de enxofre, a temperatura aumentava até 140°C durante 10 minutos, onde permanecia 1 hora e 30 minutos. Posteriormente, diminuía para a temperatura ambiente em 4 horas. Esta evolução pode ser observada na Figura 24.

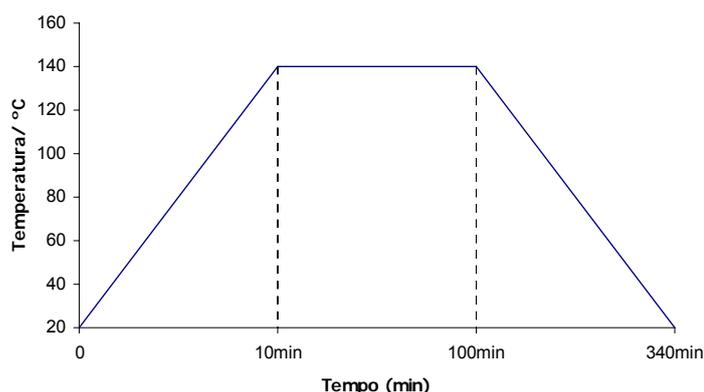


Figura 24: Evolução da temperatura da fonte de enxofre ao longo do tempo numa sulfuração.

Como o substrato atingia temperaturas muito elevadas, o filme descascava. Por isso, alterou-se a evolução da temperatura do substrato. Durante 45 minutos a

temperatura aumentava para 400°C, onde permanecia 25 minutos. Seguidamente, diminuía até à temperatura ambiente em 3 horas e 25 minutos. A evolução da temperatura do novo método pode ser observada na Figura 25.

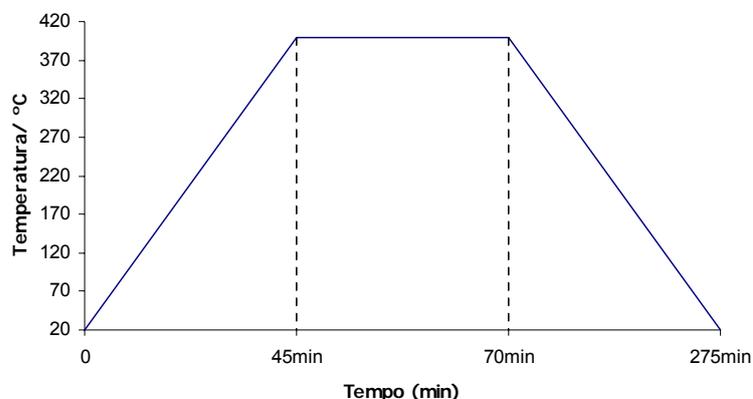


Figura 25: Evolução da temperatura do substrato ao longo do tempo na sulfuração (novo método).

4.1.5. Tratamento com Cianeto de Potássio (KCN)

Como foi referida atrás os precursores Cu/In foram depositados com excesso de cobre numa relação $Cu/In \cong 1.6$ [18]. Quando estes precursores são sulfurizados resulta um filme contendo CuInS₂ na fase calcopirite e fases adicionais tipo Cu₂S ou CuS. Estas podem ser removidas com um tratamento de KCN.

O excesso de cobre foi retirado com um tratamento de três minutos a 18°C de uma solução aquosa de 10% (w/w) KCN. Posteriormente, mergulhou-se o filme numa solução de água e etanol. Assim, a fase CuS diminuiu [38],[50],[51].

4.1.6. Deposição de Sulfureto de Cádmiio

Propriedades e importância do Sulfureto de cádmio

O sulfureto de cádmio é a camada do tipo-n, tendo uma espessura de aproximadamente 50nm. Este material tem como característica um elevado “bandgap” de 2,4 eV e, por isso, é transparente.

Método de deposição de sulfureto de cádmio

Para se efectuar a deposição de sulfureto de cádmio [48], utilizou-se acetato de cádmio (0.03 M), thioreia (0.6 M) e hidróxido de amónia (7.14 M). Primeiro colocou-se 400ml de água num copo graduado a aquecer (banho quente). Num outro copo graduado colocou-se 200 ml de água, 15 ml de acetato de cádmio, 10 ml de thioreia e 25 ml de hidróxido de amónia (banho químico). Os filmes foram colocados no banho químico. A deposição de CdS começa com a colocação do banho químico e dos filmes no banho quente, à temperatura de 70°C, como se pode visualizar na Figura 26. A evolução da reacção foi monitorizada qualitativamente através da mudança de transparência no banho químico. À medida que a deposição de CdS ocorreu a solução deixou de ser transparente tornando-se amarela. Verificou-se que a cor do molibdénio também se alterou como indica a Figura 27. Durante a deposição ocorreu a seguinte reacção:

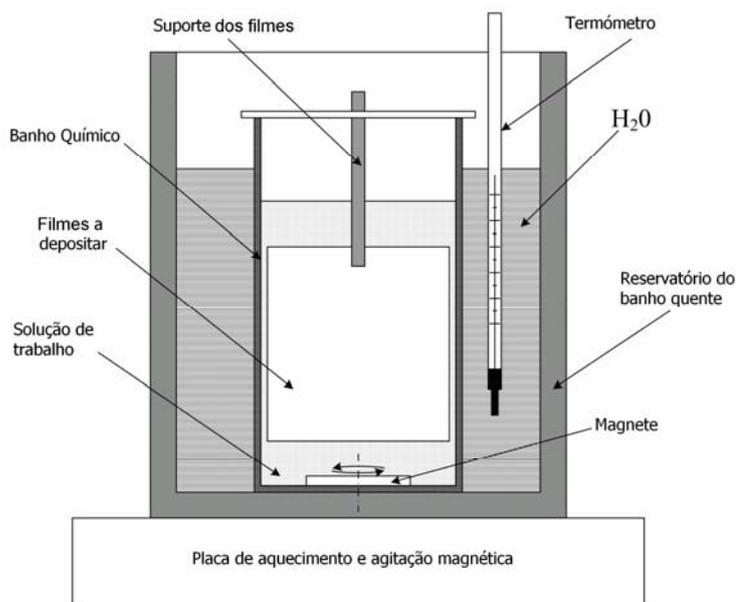
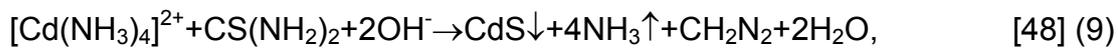


Figura 26: Esquema representativo da deposição de CdS [48].

Depois de terminada a deposição, os filmes foram lavados rapidamente com água desionizada e secos com gás de N₂, para impedir que o CdS precipitado fique “colado” à superfície dos filmes.

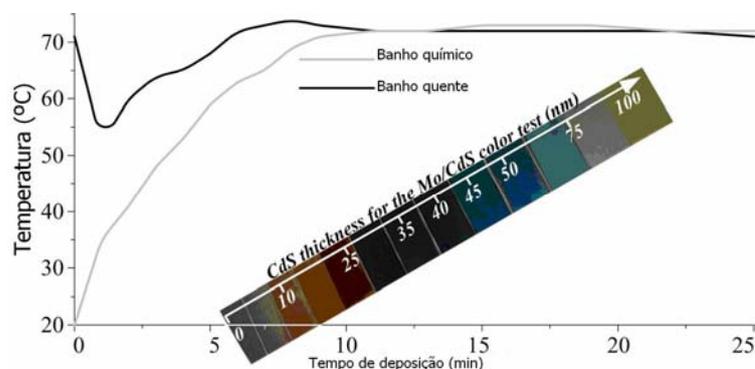


Figura 27: Comparação do aumento da temperatura na deposição com a espessura de CdS e a cor da superfície de Mo [48].

4.1.7. Janela Óptica

Após o banho químico nos filmes realizou-se a janela óptica constituída pela deposição de óxido de zinco intrínseco, i-ZnO, e pela deposição de ITO [38],[42].

A deposição de i-ZnO foi feita por *RF-sputtering* com a espessura de 0.5 μm e tinha por objectivo eliminar possíveis zonas de curto-circuito. A densidade de potência foi de 0.79 w/cm² e a pressão de trabalho 3x10⁻³ mbar. A distância do alvo-substrato foi de aproximadamente 10 cm [38],[42].

A deposição de ITO foi feita por *DC-sputtering* a partir de um alvo cerâmico [38],[42]. A pressão de trabalho foi de 6x10⁻³ mbar. A atmosfera da câmara foi obtida injectando 12 ml/min de Ar e de 2 ml/min Ar+O₂. A distância dos filmes ao alvo era de sete centímetros e a densidade de potência foi de 0.79 w/cm². O alvo de ITO de três polegadas tinha um grau de pureza de 99.99%. Devido à presença de oxigénio o plasma tinha uma cor avermelhada. Na deposição de ITO foi necessário fazer várias deposições de condicionamento do alvo de forma a obter-se resistências baixas e boa transparência dos filmes de ITO, só depois se fez a deposição sobre a estrutura vidro/Mo/CISu/CdS/i-ZnO [38],[42]. Iniciou-se a

deposição com um *pre-sputtering* de 10 minutos. O tempo de deposição foi de 8 minutos.

4.2. Técnicas de Caracterização dos Materiais

4.2.1. Microscopia Electrónica de Varrimento

O primeiro microscópio electrónico de transmissão foi construído por Ernst Ruska (1906-1988) e Max Knoll (1897-1969) em 1931.

Embora se apresente com uma construção física bastante mais complexa e robusta, o microscópio electrónico tem, na globalidade, uma estrutura algo semelhante à do microscópio óptico. Há uma fonte de iluminação (canhão de electrões), um sistema condensador, que permite variar a intensidade de iluminação, uma lente objectiva (que fornece uma primeira ampliação do objecto) e um sistema que forma a imagem final e a projecta [54].

O Microscópio Electrónico de Varrimento (SEM) permite a observação e caracterização de materiais orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica (nm) ou micrométrica (μm). A popularidade do SEM é sustentada pela sua capacidade de obter imagens bidimensionais tais como imagens de superfícies de uma grande variedade de materiais. O principal uso do SEM é na obtenção de imagens topográficas em gama de ampliação entre 10 a 10000 x frequentemente com vista à investigação científica.

No SEM a área da amostra a ser observada é irradiada com um feixe de electrões que varre a área seleccionada, formando a imagem. Os tipos de sinais, produzidos pela interacção entre o feixe de electrões e a amostra, podem ser usados para examinar muitas características (microestrutura, topografia da superfície, cristalografia e composição) [54].

No SEM são também emitidos, como resultado do bombardeamento por electrões, raios-X característicos. A análise da radiação X característica emitida pelos filmes pode conter informação qualitativa e quantitativa, permitindo obter a composição química da amostra em causa. Esta análise pode ser realizada em toda a zona

visível da amostra ou localizada num diâmetro mínimo de aproximadamente $1\mu\text{m}$ permitindo a identificação de fases e defeitos.

A espectroscopia de dispersão de energia de raios-X é uma técnica de microanálise química levada a cabo em conjunto com um microscópio electrónico de varrimento (SEM/EDS). A técnica utiliza raios-X que são emitidos da amostra durante o bombardeamento com o feixe de electrões, com o objectivo de caracterizar a composição elementar do volume da amostra analisado. Podem ser analisados porções ou fases de uma amostra com uma dimensão mínima de $1\mu\text{m}$.

O detector usado na detecção de raios-X, consiste num semiconductor em forma de disco plano, produzindo de um monocristal de silício, no qual são difundidos alguns átomos de lítio (com o objectivo de corrigir as impurezas e imperfeições do cristal de silício). Quando o fotão X atinge o cristal semiconductor, a energia absorvida resulta na formação de pares de electrões, que causam um impulso de corrente por cada fotão. Visto que a corrente gerada no cristal de silício é directamente proporcional à energia dos raios-X, é possível absorver e medir a corrente durante um período de tempo e determinar a intensidade de raios-X.

A maior parte dos detectores de cristal têm de ser arrefecidos com azoto líquido (para obtenção de máxima resolução e um mínimo ruído) e mantidos num ambiente ultra limpo e de alto vácuo. Normalmente o cristal está selado, não possuindo contacto com a câmara do microscópio, visto que a mesma pode possuir contaminações. É utilizada uma janela de berílio com espessura entre 5 e $8\mu\text{m}$ para selar o compartimento onde está colocado o cristal de silício. Tais janelas permitem a passagem de raios-X com energias superiores a 2 eV. Isto significa que elementos com energias inferiores são absorvidos pela janela.

Os raios-X característicos são gerados quando o feixe de electrões interage com os electrões presentes nos átomos da amostra. Devido à elevada energia do feixe primário alguns electrões das camadas electrónicas interiores (camadas K e L) são removidos. Imediatamente um electrão das camadas superiores ocupa a lacuna, num decaimento em cascata. Uma vez que as camadas inferiores são menos energéticas o diferencial de energia é libertado sob a forma de radiação.

Qualitativamente, através de identificação dos picos, recorrendo a bases de dados conhecidas, pode-se facilmente identificar o elemento químico a que pertence cada pico.

O detector de raios-X quantifica o número de fótons em função da sua energia. Diferentes electrões ocupam as suas lacunas de maneiras diferentes, produzindo diferentes quantidades de energia características, originando assim, os seus picos característicos, permitindo uma análise quantitativa da amostra.

O microscópio electrónico de varrimento utilizado neste trabalho foi semelhante ao apresentado na Figura 28.



Figura 28: Imagem de um Microscópio Electrónico de Varrimento.

4.2.2. Difracção de raio-X

J. J. Thomson mostrou que os raios catódicos eram corpúsculos carregados negativamente, os electrões. Mas, nesse tempo, ninguém sabia ainda o que eram os raios-X. O palpite geral era que esses raios penetrantes deveriam ser ondas electromagnéticas, como previsto por Helmholtz. Mas, para tirar as dúvidas, era preciso verificar se um feixe de raios-X podia apresentar interferência. Como a interferência é um fenómeno exclusivo de ondas, esse seria o teste decisivo. Só que ninguém conseguia ver a tal interferência nos raios-X.

O alemão Max von Laue concluiu que o problema era o comprimento de onda. Para haver interferência em ondas de luz visível era preciso passar dois ou mais feixes

através de fendas bem próximas umas das outras. A distância entre essas fendas não podia ser muito maior que o comprimento de onda da luz. Young conseguiu observar fendas bem próximas descobrindo a interferência da luz visível, ou seja, a difracção da luz visível. Nesta altura, ainda não se tinha conseguido a difracção de raios-X. Von Laue deu seu palpite “talvez não se veja difracção de raios-X em fendas porque não conseguimos fazer fendas que estejam suficiente juntas umas das outras”. O comprimento de onda dos raios-X seria tão minúsculo que tornava impossível produzir fendas tão próximas. Mas, Von Laue lembrou-se que os cristais têm planos bem regulares e bem próximos uns dos outros. Se o raio-X tivesse comprimento de onda comparável com a distância entre esses planos, devia ser possível difractar um feixe de raios-X passando através de um cristal. A experiência foi feita pelos assistentes de von Laue, W. Friedich e P. Knipping e, realmente, apareceram manchas na placa fotográfica que indicavam claramente a difracção. Do ponto de vista experimental tudo se encaixava, faltava apenas encontrar uma teoria para explicar como essas manchas se formavam e, porque apareciam em direcções bem específicas. Quem desenvolveu essa teoria foram William Henry Bragg e William Lawrence Bragg, pai e filho. Por esse trabalho ganharam o prémio Nobel de Física de 1915.

A difracção de raio-X de monocristais foi descoberta por Max von Laue em 1912. No mesmo ano, W. L. Bragg descobriu a similaridade da difracção com a reflexão comum e deduziu uma equação simples, tratando a difracção como uma “reflexão” dos planos na rede cristalina.

Foi a genialidade de Laue que conduziu à difracção de raios-X, usando um material cristalino como rede de difracção tridimensional. A Figura 29 ilustra o arranjo atómico num material cristalino. As esferas vermelhas representam os átomos para uma estrutura cúbica de faces centradas.

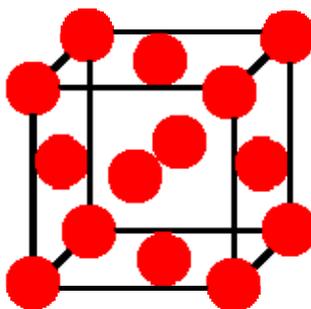


Figura 29: Estrutura Cúbica de faces centradas de um material.

Nesta estrutura, os átomos funcionam como obstáculos, ou centros de espalhamento dos raios X. Os cristais são formados quando bilhões e bilhões de estruturas idênticas são colocadas lado a lado. Desse modo, formam-se famílias de planos atômicos, separadas por distâncias inferiores a 1 nm.

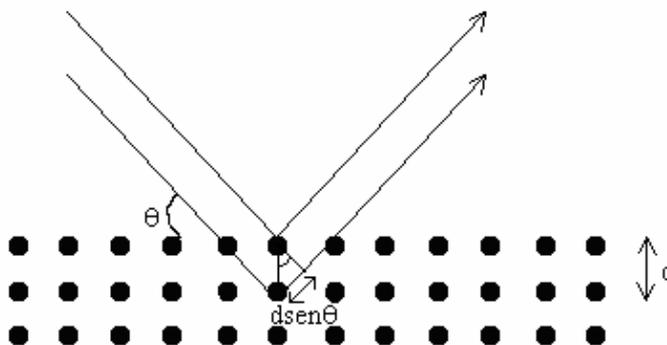


Figura 30: Ilustração da difracção de raios-X.

Um feixe de raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d e o ângulo de incidência é θ , como se pode visualizar na Figura 30. Os feixes reflectidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenómeno da interferência. Isto é se a diferença entre seus caminhos ópticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá interferência construtiva (um feixe de raios X será observado); caso contrário, haverá interferência destrutiva, isto é, não se observará qualquer sinal de raios X.

A equação (10) é conhecida como a “Lei de Bragg” [55] onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, e n é um número inteiro.

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad (10)$$

A unidade estrutural básica que se repete num sólido cristalino é a célula unitária. A Figura 31 representa o esquema de uma célula unitária, mostrando as arestas e ângulos caracterizadores.

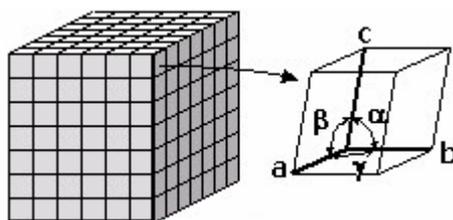


Figura 31: Esquema de uma célula unitária, mostrando as arestas e ângulos caracterizadores.

Todos os sólidos cristalinos podem ser descritos em termos de um dos sete tipos de células unitárias [18].

A geometria da célula unitária cúbica é particularmente simples porque todos os lados e todos os ângulos são iguais. Quando uma célula unitária se repete nas três dimensões do espaço, forma uma rede característica de um sólido cristalino.

Em 1848, o cristalógrafo francês A. Bravais mostrou que na natureza só há 14 redes cristalinas encontradas, redes essas que levam hoje seu nome e estão mostradas na Figura 32:

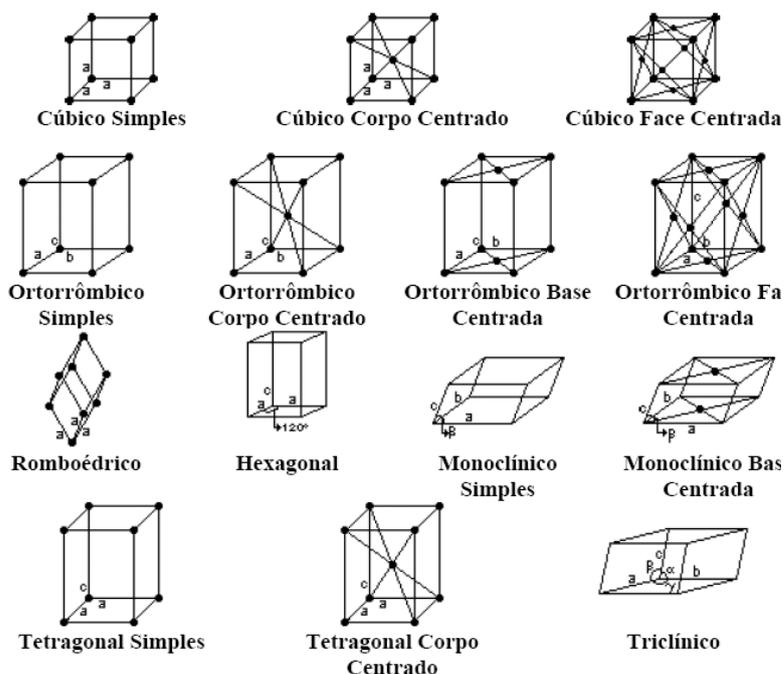


Figura 32: Esquemas das diferentes redes de Bravais [55].

A posição de um ponto numa rede cristalina é definida, num sistema de coordenadas cartesianas, em termos do número de parâmetros de rede em cada direcção. As coordenadas são escritas como as três distâncias, como se pode observar na Figura 33.

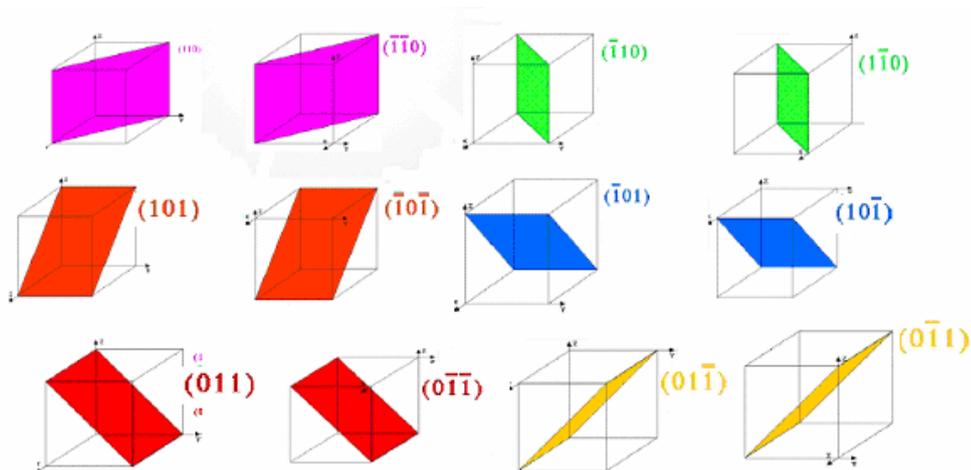


Figura 33: Família de planos $\{1\ 1\ 0\}$ de uma estrutura cúbica [55].

O difractómetro utilizado foi da marca PHILIPS *X'pert Pro MPD* e permitiu determinar a estrutura cristalina, fases e texturas em filmes. Este pode ser observado na Figura 34.



Figura 34: Imagem do difractómetro de raio-X utilizado, *Philips X'pert Pro MPD*.

A célula unitária do CISu é tetragonal e a coordenação atômica é tetraédrica sendo as ligações do tipo sp³ [52]. Tipicamente no seu espectro de difracção de raio-X observam-se os picos característicos dessa estrutura correspondente aos planos (112), (204, 220) e (116, 312) [53] característicos da reflexão da estrutura tetragonal CIS. Estes picos podem ser visualizados Figura 35. A observação do pico (004, 200) significa que os filmes têm uma boa cristalinidade [38].

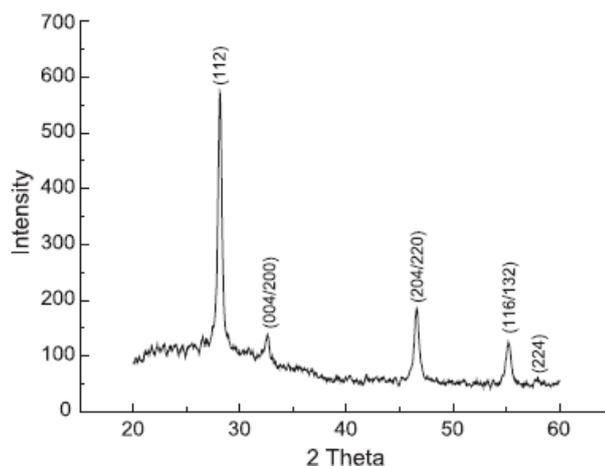


Figura 35: Espectro de difracção de raios-X relativo a um filme de CISu [53].

Recorrendo à equação Scherrer [35] é possível obter informação sobre o tamanho dos grãos através da largura a meia altura dos picos,

$$\langle L \rangle_{vol} = \frac{K\lambda}{B_{1/2} \cos \theta_B} \quad (11)$$

A partir da análise dos espectros de raio-X pode-se calcular as constantes de rede da célula unitária do CIS, $a = 5,596 \text{ \AA}$, $c = 11,004 \text{ \AA}$ [37] [39]., através dos índices de Miller e da equação [35]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (12)$$

4.2.3. Espectroscopia de Raman

A espectroscopia Raman permite obter informação complementar à difracção de raio-X sobre a estrutura dos filmes de CISu.

A espectroscopia Raman é uma técnica óptica de alta resolução que proporciona em poucos segundos a informação química e estrutural de quase todos os materiais, seja um composto orgânico ou inorgânico, permitindo a sua identificação. A análise de espectroscopia Raman baseia-se num feixe de luz disperso por um material ao incidir sobre ele um feixe de luz monocromática. Uma porção dessa luz é dispersa inelásticamente resultando na emissão de diferentes frequências características do material analisado e, independentes da frequência da luz incidente. Trata-se de uma técnica de análise que se realiza directamente sobre o material sem nenhum tipo de preparação especial e, que não provoca nenhuma alteração da superfície do material sujeito a análise, é não-destrutiva.

O espectrómetro utilizado é o ISA JOBIN YVON-SPEX com microscópio Olympus BX40 incorporado, que pode ser observado na Figura 36. A potência utilizada foi de 200 mW e este foi sintonizado para o comprimento de onda 512nm. Foram efectuadas 5 leituras com um tempo de aquisição de 60 segundos.



Figura 36: Imagem do espectrómetro de Raman ISA JOBIN YVON-SPEX.

Neste trabalho, espera-se identificar e estudar os filmes através dos picos característicos da calcopirite I-II-IV₂, Figura 37. O modo de vibração A₁ surge a 294 cm⁻¹ (pico mais intenso). Há ainda outros modos possíveis de detectar a 244 cm⁻¹, 266 cm⁻¹ e a 305 cm⁻¹. Quando o cobre está em excesso surge a fase CuS com um modo a 475 cm⁻¹. No caso dos filmes estarem pouco espessos, pode aparecer a fase MoS₂ a 407 cm⁻¹ [53].

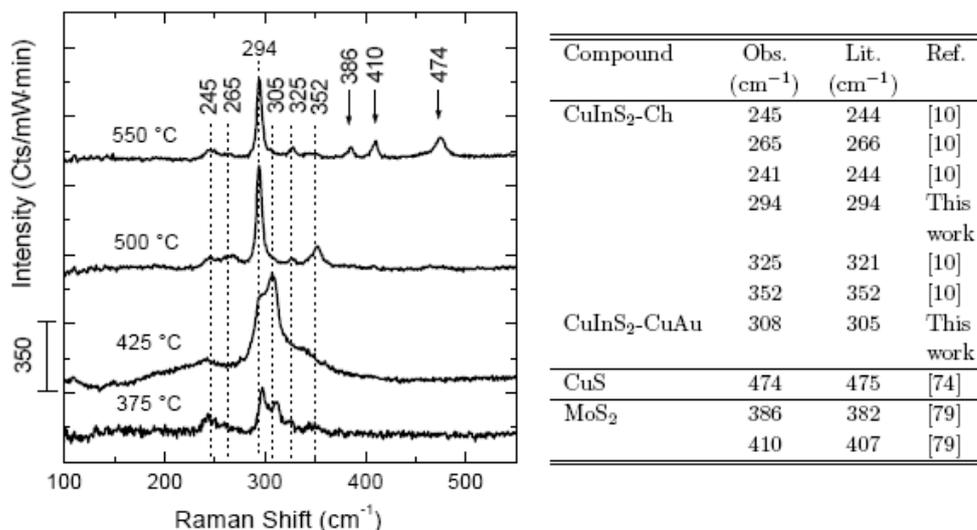


Figura 37: Gráfico de um espectro de Raman e respectivos modos de vibração [53].

4.2.4. Caracterização I-V das Células

Para efectuar-se as medições I-V foi necessário calibrar o sistema em condições standard simuladas [16], [33]:

- ✓ Temperatura, $\theta=25^{\circ}\text{C}$
- ✓ Intensidade incidente, $I=1000\text{w/m}^2$
- ✓ AM 1.5

Na calibração, para garantir a intensidade incidente de 1000 w/m^2 [16], [33], utilizou-se uma célula de silício calibrada para a qual a uma intensidade de 1000 w/m^2 corresponde uma corrente de curto-circuito de 5.69 mA .

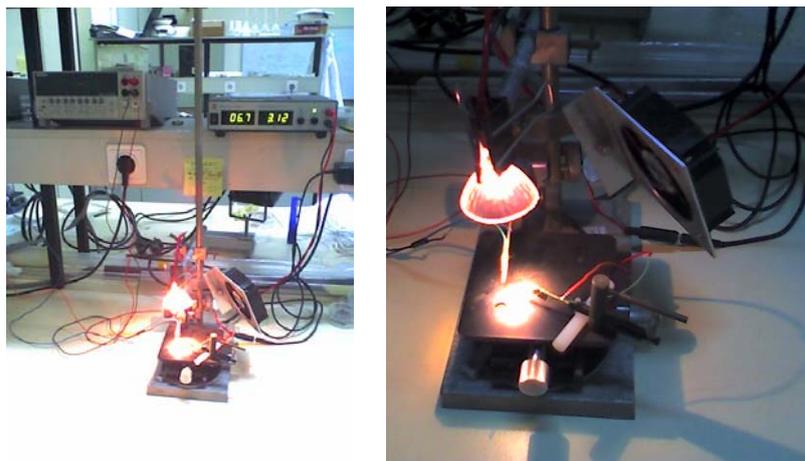


Figura 38: Montagem experimental utilizada para caracterização I-V de células fotovoltaicas.

A montagem experimental utilizada nas medições I-V das células fotovoltaicas pode ser visualizada na Figura 38. Com base nesta montagem e no programa de aquisição de dados Solar Cell I obtiveram-se as características I-V e os parâmetros das células solares correspondentes (Figura 39). Neste programa pode-se visualizar o esquema da célula que permite um mapeamento claro das várias zonas da mesma. No lado esquerdo encontram-se os parâmetros de entrada e no lado direito os de saída.

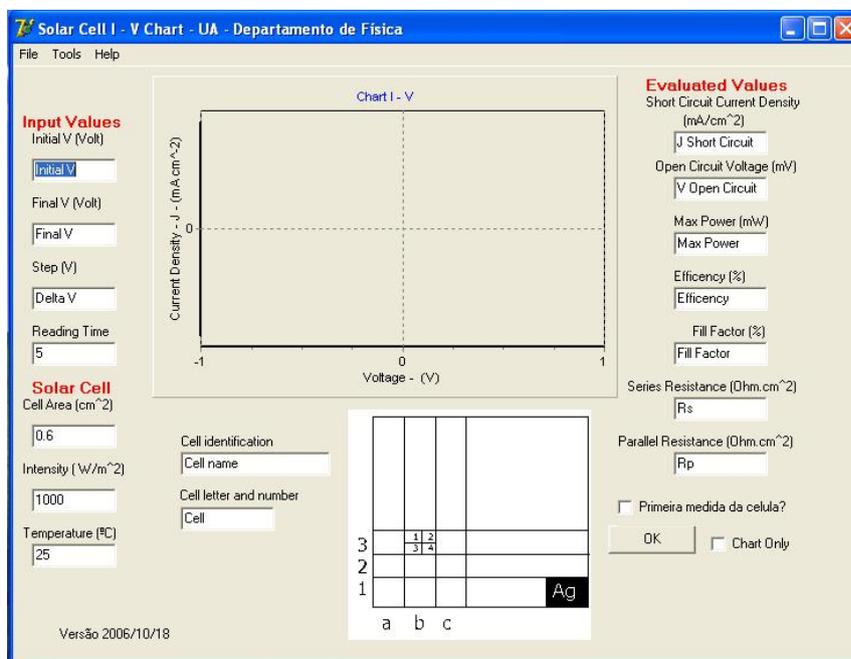


Figura 39: Fotografia do programa Solar Cell I.

O programa de controlo do sistema I-V foi escrito com base no circuito eléctrico equivalente de uma célula fotovoltaica que contém:

- um díodo, que representa a junção p-n
- duas fontes de corrente, uma que reflecte a fotogeração de portadores e outra, em sentido contrário, associada à recombinação que existe na célula solar.
- as resistências série e paralelo (“shunt”), que representam as diferentes resistências envolvidas: no volume da célula, nas superfícies e também nos contactos.

Na figura seguinte, Figura 40, está representado: o circuito descrito e as curvas características corrente-tensão no escuro e sob iluminação [32].

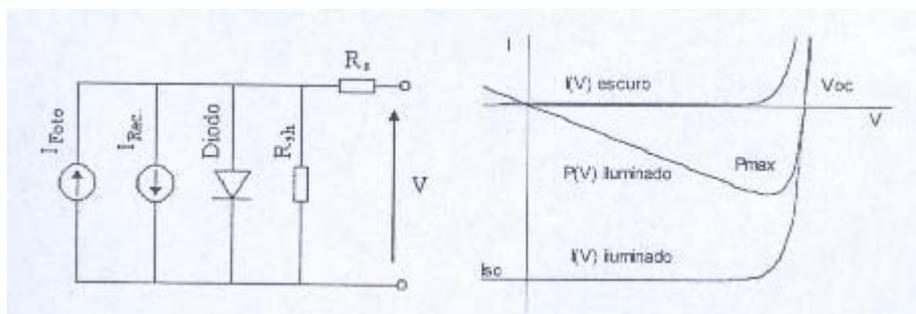


Figura 40: Diagrama do circuito equivalente de uma célula fotovoltaica e das curvas I-V e P-V típicas para uma boa célula fotovoltaica no escuro e sob iluminação[32].

I_{Foto} – Corrente eléctrica gerada pelo fluxo de fotões que incide na célula.

$I_{\text{Rec.}}$ – Corrente de recombinação dos portadores, com sentido contrário à de geração.

Díodo – Representa o comportamento eléctrico da junção p-n.

R_{sh} – Resistência equivalente em paralelo com o díodo (“shunt”).

R_s – Resistência equivalente em série.

I_{sc} – Corrente de curto circuito.

V_{oc} – Tensão em circuito aberto

P_{max} – Potência máxima, onde o produto da corrente produzida pela tensão tem um valor máximo em valor absoluto.

Das curvas características I-V podem ser retiradas as principais grandezas que caracterizam uma célula fotovoltaica, como mostra a Figura 41:

- Corrente de curto circuito I_{sc}
- Tensão em circuito aberto, V_{oc}
- Ponto de Potência máxima, $P_{máx}$. [32]

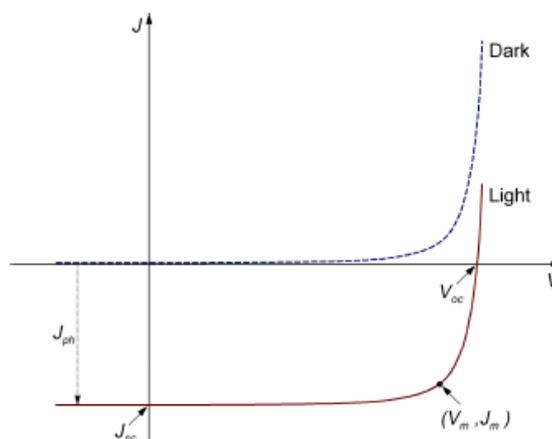


Figura 41: Representação da característica I-V de uma célula solar no escuro e sob iluminação. Indica a densidade de corrente de curto – circuito (J_{sc}), a tensão de circuito aberto (V_{oc}), a densidade de corrente com luz (J_{ph}) e o ponto de potência máxima (V_m, J_m) [33].

Capítulo V: Resultados Experimentais e Discussão

Neste capítulo são apresentados e analisados todos os resultados obtidos.

5.1. Preparação de CuInS₂

5.1.1. Calibração da Deposição dos Precursores de Cobre e Índio

Com o propósito de estimar a espessura dos precursores procedeu-se à deposição de cobre e de índio sobre o vidro [38].

Depositou-se cobre por *DC-sputtering* em quatro vidros limpos com diferentes tempos de deposição de cobre. Fez-se o mesmo procedimento para o índio.

A deposição de cobre realizou-se por *DC-sputtering*, sendo a pressão inicial de trabalho 8.0×10^{-3} mbar, com um caudal de 20 ml/min de Ar durante o *Pre-sputtering* sendo reduzido para 10 ml/min de Ar e a pressão para 3.3×10^{-3} mbar. O tempo de deposição de cobre inicial foi de 6 min 7s. O grau de pureza do alvo de cobre era de 99.999%, o seu tamanho era de três polegadas e estava a uma distância de sete centímetros do suporte que continha substratos.

A deposição de Índio efectuou-se nas mesmas condições que deposição de cobre. O tempo de deposição foi de 8 min. O alvo de índio de três polegadas encontrava-se à mesma distância que o alvo de cobre. A densidade de potência foi de 0.79 w/cm². O Grau de pureza do alvo de índio foi de 99.998%.

Analisando as imagens obtidas pelo SEM, Figura 38, observou-se que o crescimento dos filmes de cobre era bastante homogéneo. Constatou-se, ainda, que à medida que o tempo de deposição do cobre aumentava, a espessura também aumentava, tal como era pretendido. Desses resultados produziu-se a curva de calibração apresentada na Figura 39. Para se produzir o conjunto de pontos foi necessário utilizar uma linha média.

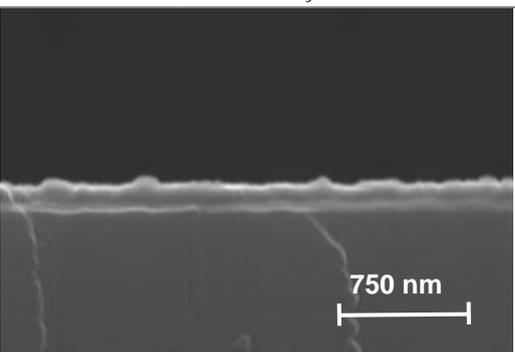
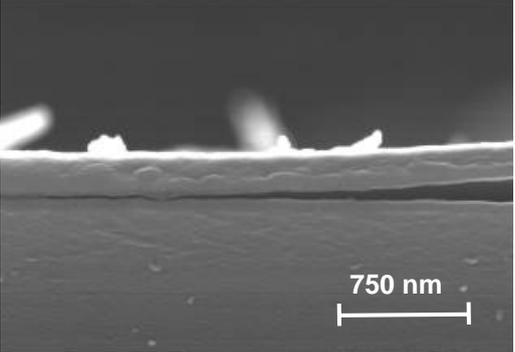
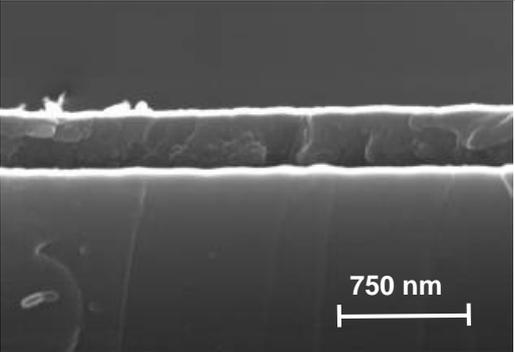
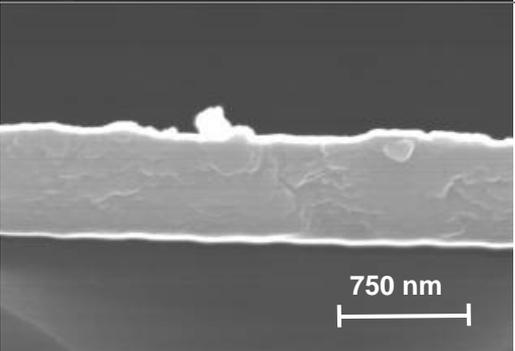
| Tempo/min | Espessura/nm | Corte de secção |
|-----------|--------------|--|
| 2 | 159 |  |
| 4 | 219 |  |
| 8 | 313 |  |
| 12 | 575 |  |

Figura 42: Dados necessários para a determinação da curva de calibração de cobre.

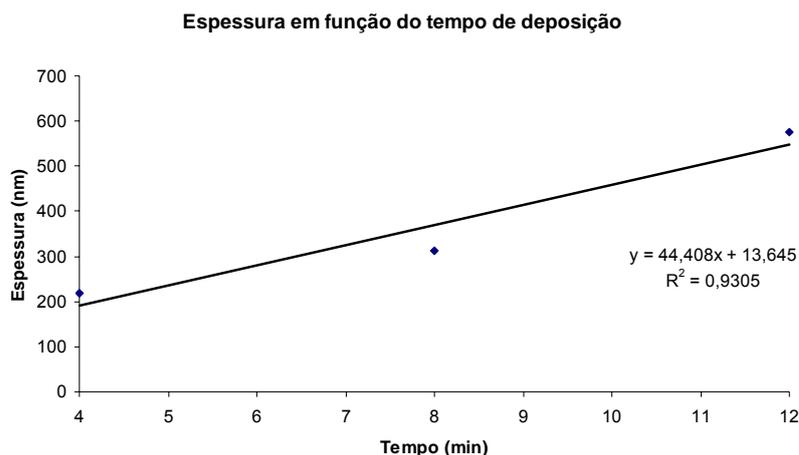


Figura 43: Espessura em função do tempo de deposição de cobre.

A partir dessa curva de calibração, estimou-se que para depositar cobre com uma espessura $0.275 \mu\text{m}$, o tempo necessário era de 6min7s.

No caso dos filmes de índio, verificou-se que o seu crescimento não era homogêneo como os de cobre, sendo vertical e de forma aleatória, como se pode visualizar na Figura 41. Assim sendo, foi mais difícil estimar o tempo de deposição. O tempo de deposição de índio correspondente à espessura $0.376 \mu\text{m}$, pela curva de calibração, Figura 40, foi de 1min22s.

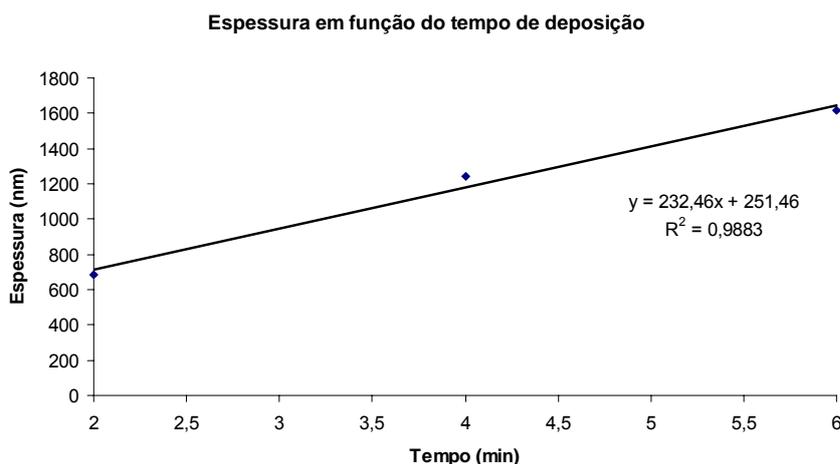


Figura 44: Espessura em função do tempo de deposição do índio.

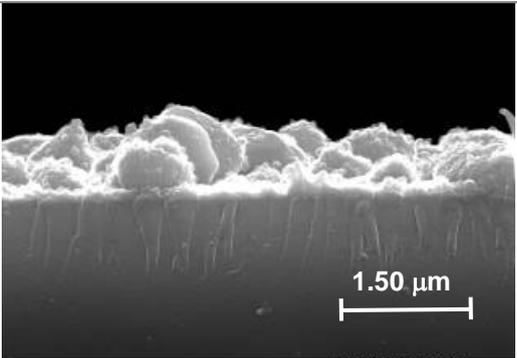
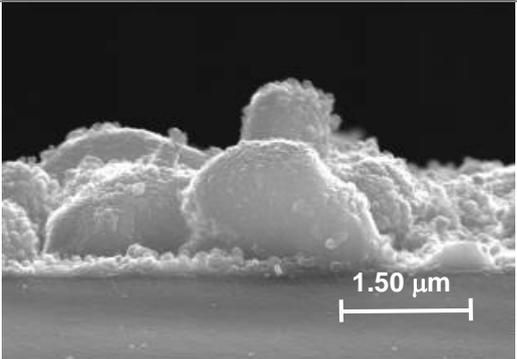
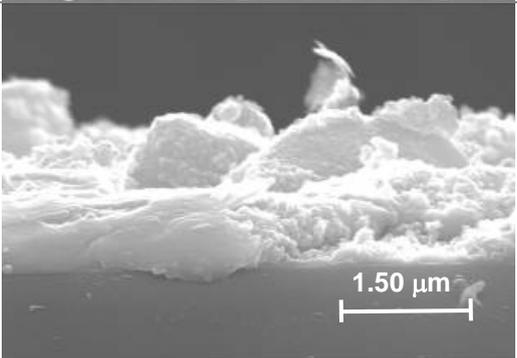
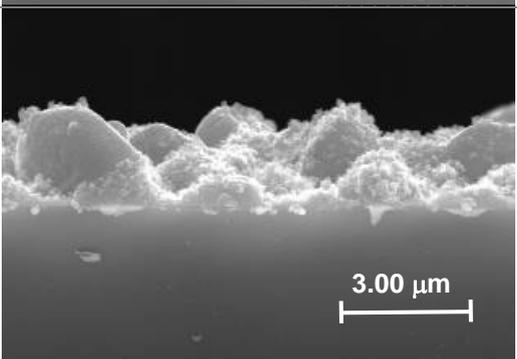
| Tempo/min | Espessura/nm | Corte de secção |
|-----------|--------------|--|
| 2 | 687 |  |
| 4 | 1240 |  |
| 6 | 1617 |  |
| 8 | 1942 |  |

Figura 45: Dados necessários para a curva de calibração de índio.

5.1.2. Composição e Morfologia de CuInS₂

Depois de se estimarem os tempos necessários para depositar cobre e índio, de forma a obter-se uma espessura de 2µm [38] para o filme de CISu, estavam reunidas as condições para se prepararem os precursores para a sulfurização. Após algumas sulfurizações de Cu/In e In/Cu, constatou-se que os filmes não tinham uma boa adesão ao substrato quando a deposição dos precursores era feita segundo a sequência Cu/In descascavam. Já para a sequência In/Cu tinham um aspecto mais ou menos uniforme e melhor adesão. Efectuaram-se, então, sulfurizações sobre filmes de In/Cu com tempos diferentes, 15min e 30min. Os resultados da análise da sua composição por EDS são apresentados na Tabela 1.

| Filme | Si (%) | Cu(%) | t _{Cu} | In(%) | t _{In} | S(%) | Cu/In | $\frac{S}{Cu + In}$ |
|---------------------------------------|--------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-------|---------------------|
| S: 06/10/05 t _S = 15min | 8.86 | 39.04 | 6min7s | 7.45 | 1min22s | 44.85 | 5.24 | 0.965 |
| S: 04/10/05 t _S = 30min | 15.22 | 32.50 | | 6.65 | | 42.63 | 3.37 | 1.089 |

Tabela 1: Resultados EDS dos filmes In/Cu e a relação Cu:In para t_{Cu}=6min7s e t_{In}=1min22s.

A presença de silício nos dados da Tabela 1, significa que os filmes eram pouco espessos e, portanto, a análise penetrava até ao substrato de vidro. A razão S/(Cu+In) em ambos os filmes estava próxima de um, tal como era pretendido, revelando uma boa sulfurização dos filmes. Assim, a diferença no tempo de sulfurização nos dois filmes não é significativa. Denota-se, ainda, que a razão Cu/In é muito superior à pretendida, 1.6 [18]. Perante este facto, foi feito um ajuste no tempo de deposição de índio, o qual foi corrigido para t'_{In} tal que,

$$t'_{In} = \frac{4.30}{1.60} t_{In}$$

Assim, os tempos obtidos para a deposição de índio foram 3min20s e 4min. Para se descobrir o mais adequado fizeram-se novos testes.

Como ao partir os filmes, estes separaram-se do substrato, não foi possível proceder à análise da morfologia da secção.

Da análise da Figura 42, verifica-se a presença de grãos que possuem faces planas revelando fases do tipo Cu_{2-x}S resultante do excesso de cobre. Os grãos têm um crescimento vertical irregular, não homogéneo. Constata-se também, que as duas figuras têm claramente morfologia diferente. A figura com maior tempo de sulfurização apresenta mais grãos de faces planas, indicando que o excesso de cobre terá reagido com o enxofre (fase Cu_{2-x}S), esta suspeita poderá ser confirmada com o estudo de raio-X (capítulo 3.3). Face aos resultados obtidos decidiu-se passar a fazer a sulfurização com uma duração de 15min.

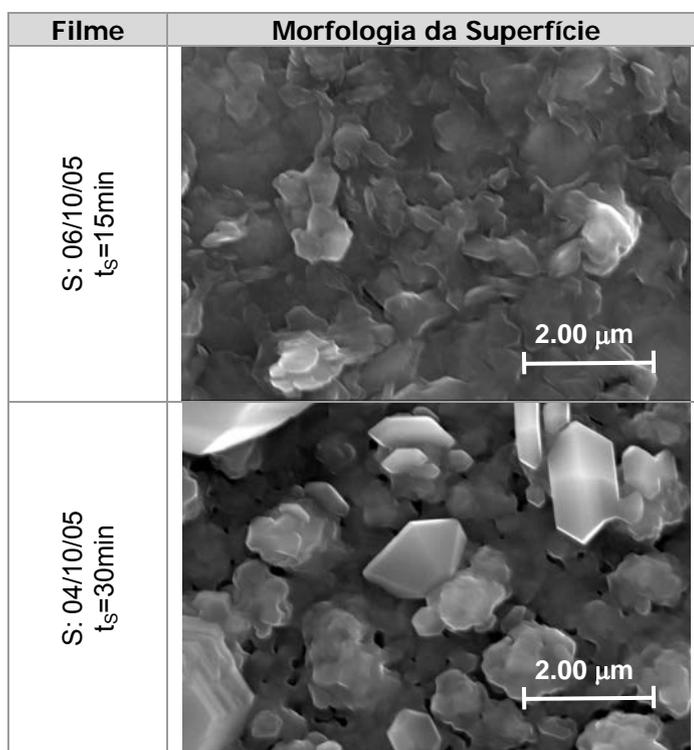


Figura 46: Resultados da análise por SEM da superfície para t_{Cu}=6min7s e t_{In}=1min22s.

| Filme | Mo(%) | Si(%) | Cu(%) | t _{Cu} | In(%) | t _{In} | S(%) | Cu/In | $\frac{S}{Cu + In}$ |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-------|---------------------|
| S: 25/10/05 t _s =15min | 13.68 | 5.43 | 37.97 | 6min07s | 14.82 | 3min20s | 28.11 | 2.56 | 0.532 |
| S: 25/10/05 t _s =15min | 14.14 | 2.49 | 34.46 | | 18.69 | 4min | 30.22 | 1.84 | 0.568 |

Tabela 2: Resultados EDS dos filmes sulfurizados e a relação Cu:In para t_{Cu}=6min7s e t_{In}=3min20s e t_{In}=4min.

Face ao facto de a razão Cu/In [18] observada para os filmes de CISu anteriores ser muito elevada depositaram-se novos precursores com tempos para a deposição de índio mais longos como estimado atrás. Da análise da Tabela 2, constatou-se que a razão Cu:In [18] para o tempo de deposição de índio de 4 min, estava muito mais próximo do valor que se pretendia. Verificou-se que a percentagem de silício diminuiu, logo os filmes estavam um pouco mais espessos. O valor médio da razão de S/(Cu+In) era 0.55, sendo menor do que um indicando que a sulfurização dos filmes não teria sido completa ou talvez devido à presença de fases Cu_{2-x}S.

Ao analisar a Figura 43, verificou-se que ambos os filmes ainda possuíam uma morfologia de superfície muito irregular possivelmente devido ao crescimento irregular do índio e, grãos com estruturas planas indicando a presença de cobre em excesso. Comprovou-se ainda, que o filme com mais tempo de deposição de índio, $t_{In} = 4\text{min}$, era mais compacto e homogéneo.

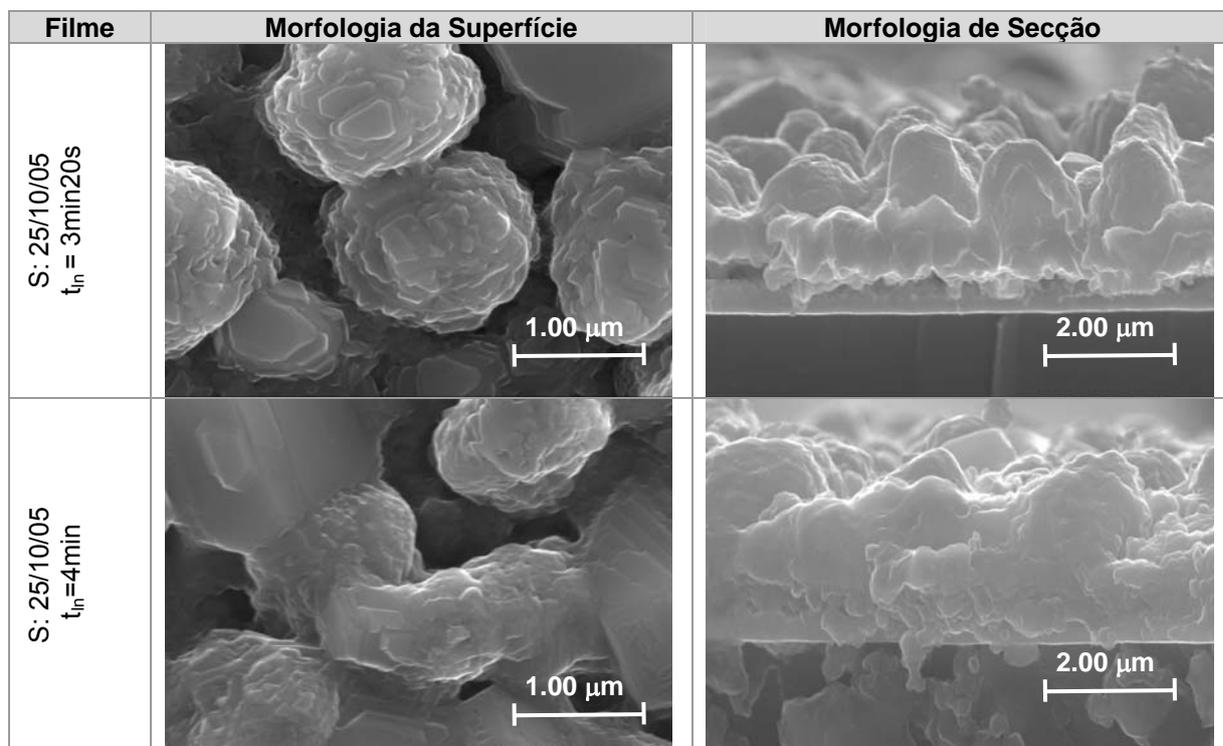


Figura 47: Resultados da análise por SEM da superfície e secção para $t_{Cu}=6\text{min}7\text{s}$ e $t_{In}=3\text{min}20\text{s}$ e $t_{In}=4\text{min}$.

Perante estes resultados, resolveu-se alterar o tempo de deposição de índio para 4min15s e 4min30s, com a finalidade de obter-se a razão Cu:In de 1.6 [18]. Fizeram-se novos testes para estes tempos de deposição. Os resultados desses testes são apresentados na Tabela 3 e Figura 44.

| Filme | Mo(%) | Si(%) | Cu(%) | t_{Cu} | In(%) | t_{In} | S(%) | Cu:In | $\frac{\text{S}}{\text{Cu} + \text{In}}$ |
|--|-------|-------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-------|--|
| S: 10/11/05 $t_{\text{S}}=15\text{min}$ | 22.17 | 7.55 | 19.35 | 6min07s | 26.18 | 4min15s | 24.75 | 0.74 | 0.544 |
| S: 10/11/05 $t_{\text{S}}=15\text{min}$ | 23.34 | 6.79 | 18.60 | | 26.32 | 4min30s | 24.95 | 0.71 | 0.555 |

Tabela 3: Resultados EDS dos filmes sulfurizados e a relação Cu:In para $t_{\text{Cu}}=6\text{min}7\text{s}$ e $t_{\text{In}}=4\text{min}15\text{s}$ e $t_{\text{In}}=4\text{min}30\text{s}$.

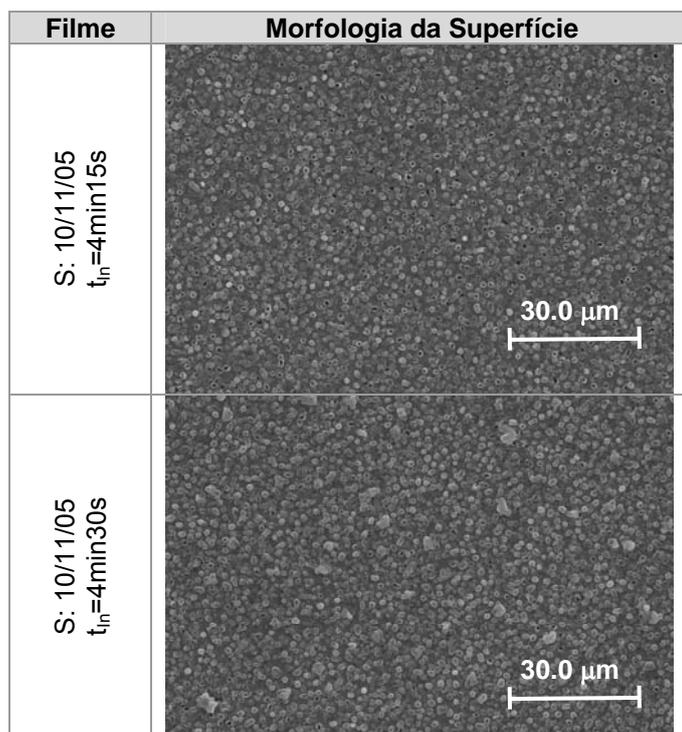


Figura 48: Resultados da análise por SEM da superfície para $t_{\text{Cu}}=6\text{min}7\text{s}$ e $t_{\text{In}}=4\text{min}15\text{s}$ e $t_{\text{In}}=4\text{min}30\text{s}$.

Ao observar a Tabela 3 verificou-se a presença de silício na análise da composição dos filmes, o que significa que estes ainda estão pouco espessos pois a sonda da

análise de EDS penetrou até ao vidro. Da Figura 44, constatou-se que os filmes possuíam grãos com faces planas indicando a presença da fase Cu_{2-x}S.

Perante estes resultados decidiu-se duplicar os tempos de deposição de cobre e índio, $t_{Cu}=12\text{min}14\text{s}$ e $t_{In}=6\text{min}40\text{s}$ e $t_{In}=8\text{min}$. Os resultados da duplicação das deposições podem ser visualizados na Tabela 4 e Figura 45.

Com o aumento dos tempos de deposição de cobre e índio, Tabela 4, os filmes ficaram mais espessos, deixando de se observar silício e molibdénio nos resultados de EDS. Para o tempo de deposição de índio de 8min a razão Cu:In estava próxima da pretendida, 1.6 [18], mas o filme descascou, ou seja, deixou de haver uma boa adesão entre a camada CISu e o contacto positivo de molibdénio. Por isso, no filme S: 19/01/06 diminuiu-se a temperatura do substrato de 450°C para 400°C, assim como o tempo de sulfurização para de 15min para 10min. A razão S/(Cu+In) é menor do que um devido à existência de fases Cu_{2-x}S. Ao analisar a Figura 45, verificou-se que os filmes eram homogéneos, não possuindo espaços vazios. O filme de S:19/01/06 apresentava grãos de faces planas, revelando excesso de cobre.

| Filme | Cu (%) | t_{Cu} | In (%) | t_{In} | S (%) | Cu/In | $\frac{S}{Cu + In}$ |
|-----------------------------------|--------|----------|--------|----------|-------|-------|---------------------|
| S: 12/01/06 $t_S=15\text{min}$ | 39.93 | 12min14s | 19.70 | 8min | 40.37 | 2.03 | 0.677 |
| S: 18/01/06 $t_S=15\text{min}$ | 50.34 | | 11.21 | 6min40s | 38.45 | 4.49 | 0.625 |
| S: 19/01/06 $t_S=10\text{min}$ | 43.33 | | 15.19 | 6min40s | 41.48 | 2.85 | 0.709 |

Tabela 4: Resultados EDS dos filmes sulfurizados e a relação Cu:In para $t_{Cu}=12\text{min}14\text{s}$ e $t_{In}=6\text{min}40\text{s}$ e $t_{In}=8\text{min}$.

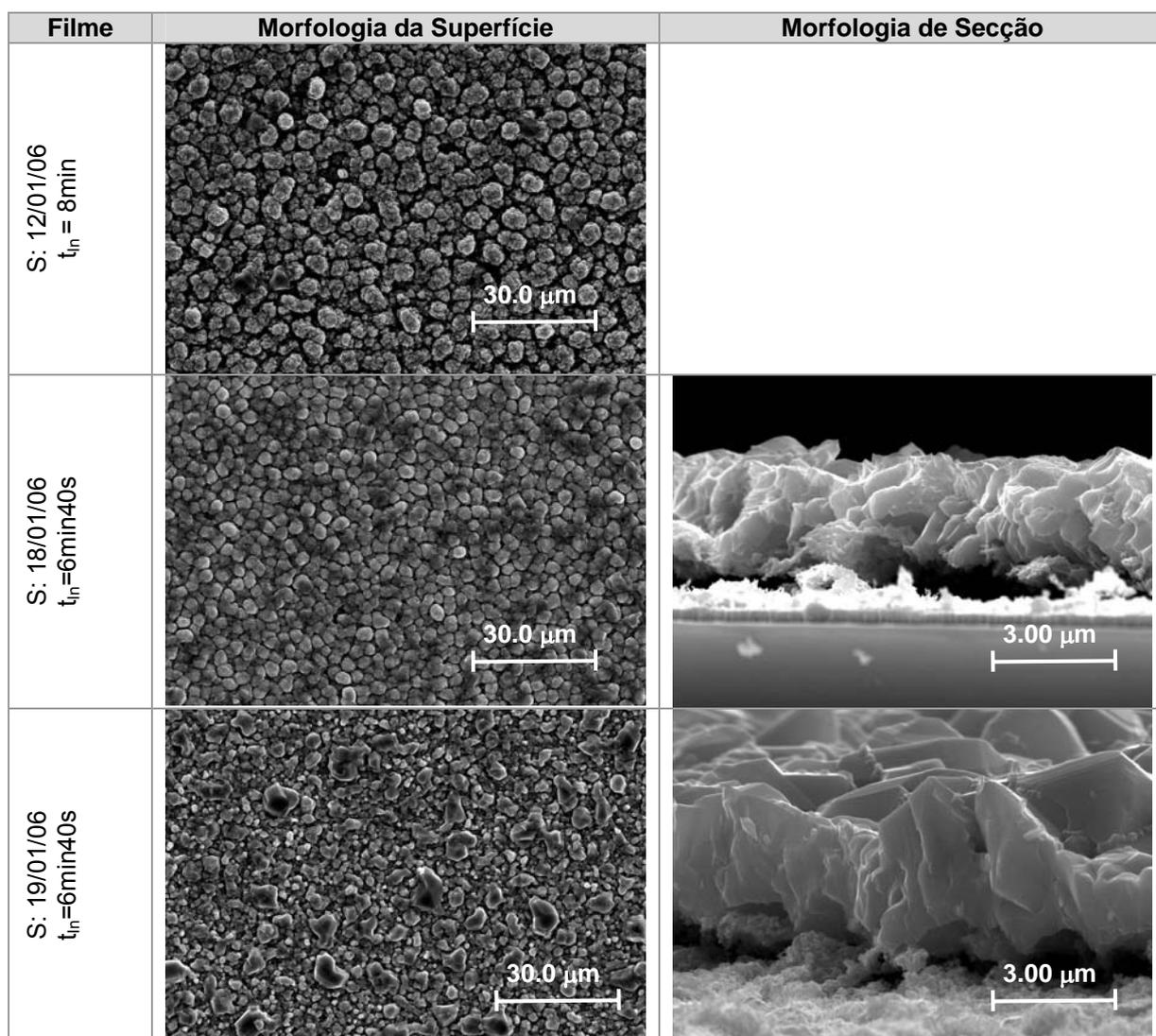


Figura 49: Resultados da análise por SEM da superfície para $t_{Cu}=12min14s$ e $t_{in}=6min40s$ e $t_{in}=8min$.

Como ainda não se alcançou a razão Cu:In pretendida, efectuaram-se novos testes. Nestes novos testes, os filmes com excesso de cobre foram submetidos a um tratamento numa solução de KCN. Os resultados destes testes são apresentados na Tabela 5 e Tabela 6.

| Filme | Cu(%) | t_{Cu} | In(%) | t_{in} | S(%) | Cu:In | $\frac{S}{Cu + In}$ |
|----------------------------|-------|----------|-------|----------|-------|-------|---------------------|
| S: 16/03/06 $t_S=10min$ | 35.84 | 12min14s | 13.62 | 8min | 50.53 | 2.63 | 1.001 |
| S: 22/03/06 $t_S=10min$ | 39.25 | | 11.29 | | 49.56 | 3.48 | 0.981 |
| S: 31/03/06 $t_S=10min$ | 36.09 | | 12.90 | | 51.00 | 2.79 | 1.041 |

Tabela 5: Resultados EDS dos filmes sulfurizados e a relação Cu:In para $t_{Cu}=12min14s$ e $t_{in}=8min$.

| Filme | Cu(%) | t _{Cu} | In(%) | t _{In} | S(%) | Cu:In | $\frac{S}{Cu + In}$ |
|--|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-------|---------------------|
| S: 08/02/06 A t _S =10min | 37.74 | 12min14min | 15.08 | 8min | 47.18 | 2.50 | 0.893 |
| S: 15/02/06 A t _S =10min | 36.22 | | 13.96 | | 49.82 | 2.59 | 0.993 |
| S: 15/02/06 B t _S =10min | 32.17 | | 16.22 | | 51.61 | 1.98 | 1.067 |

Tabela 6: Resultados EDS dos filmes sulfurizados e a relação Cu:In para t_{Cu}=12min14s e t_{In}=8min com tratamento de KCN.

Comparando a Tabela 5 e Tabela 6, embora não sejam os mesmos filmes, verificou-se que o tratamento de KCN não foi eficaz na remoção de algum excesso de cobre, talvez devido à solução estar envelhecida.

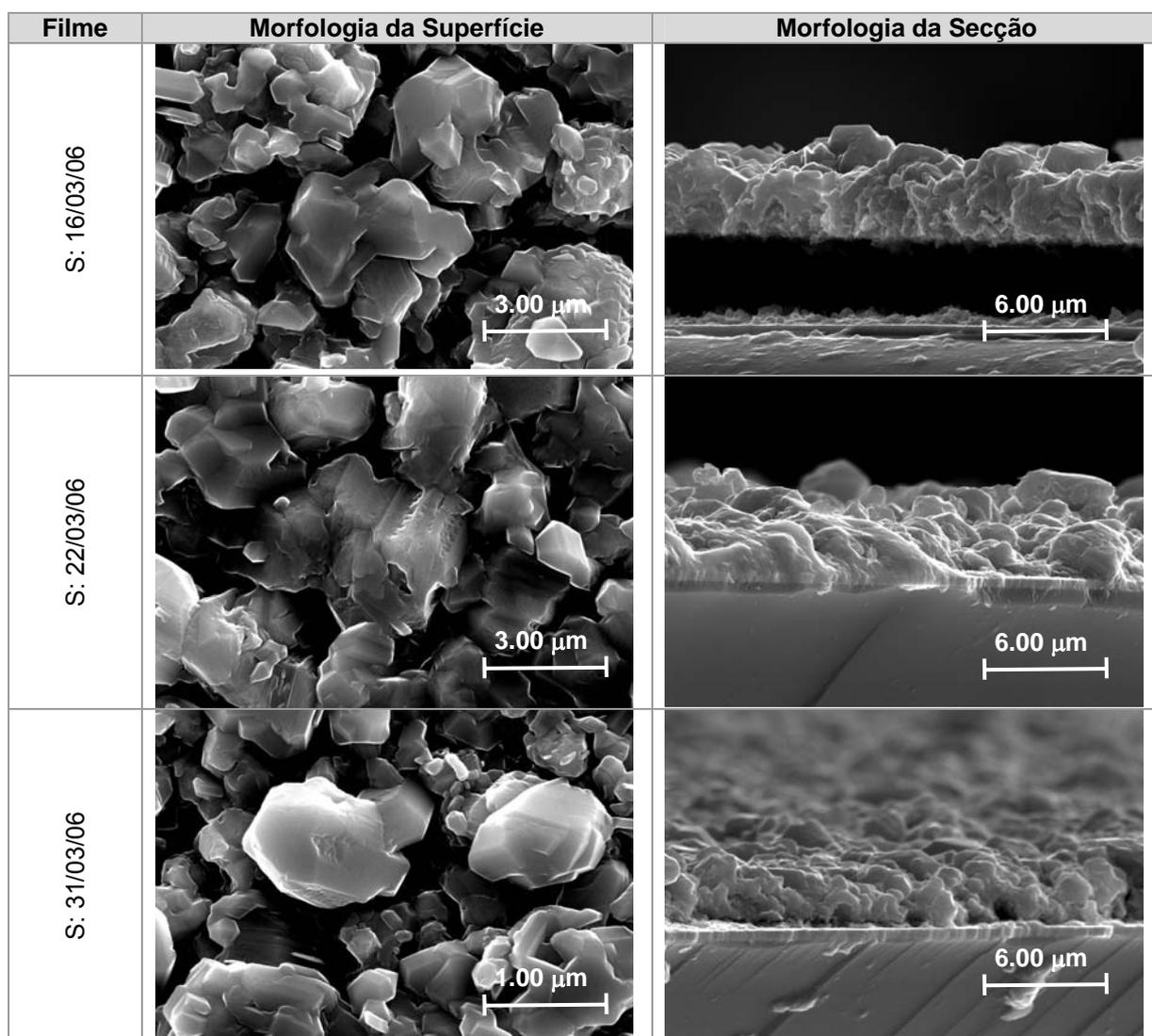


Figura 50: Resultados da análise de SEM da superfície para t_{Cu}=12min14s e t_{In}=8min sem tratamento de KCN.

Ao analisar a Figura 46 e a Figura 47, verificou-se que a morfologia dos filmes era idêntica. Os filmes com e sem tratamento de KCN apresentavam um aspecto pouco uniforme e com grãos de faces planas. A razão Cu/In não diminuiu com este tipo de tratamento. Assim, o tratamento de KCN foi ineficaz na remoção de algum excesso de cobre que se encontra à superfície dos filmes. Estes continuam com excesso de cobre superior aos pretendido devido à solução de KCN estar fraca.

No forno tubular os filmes eram colocados num suporte com duas posições: posição A e posição B. Estas podem ser visualizadas na Figura 18.

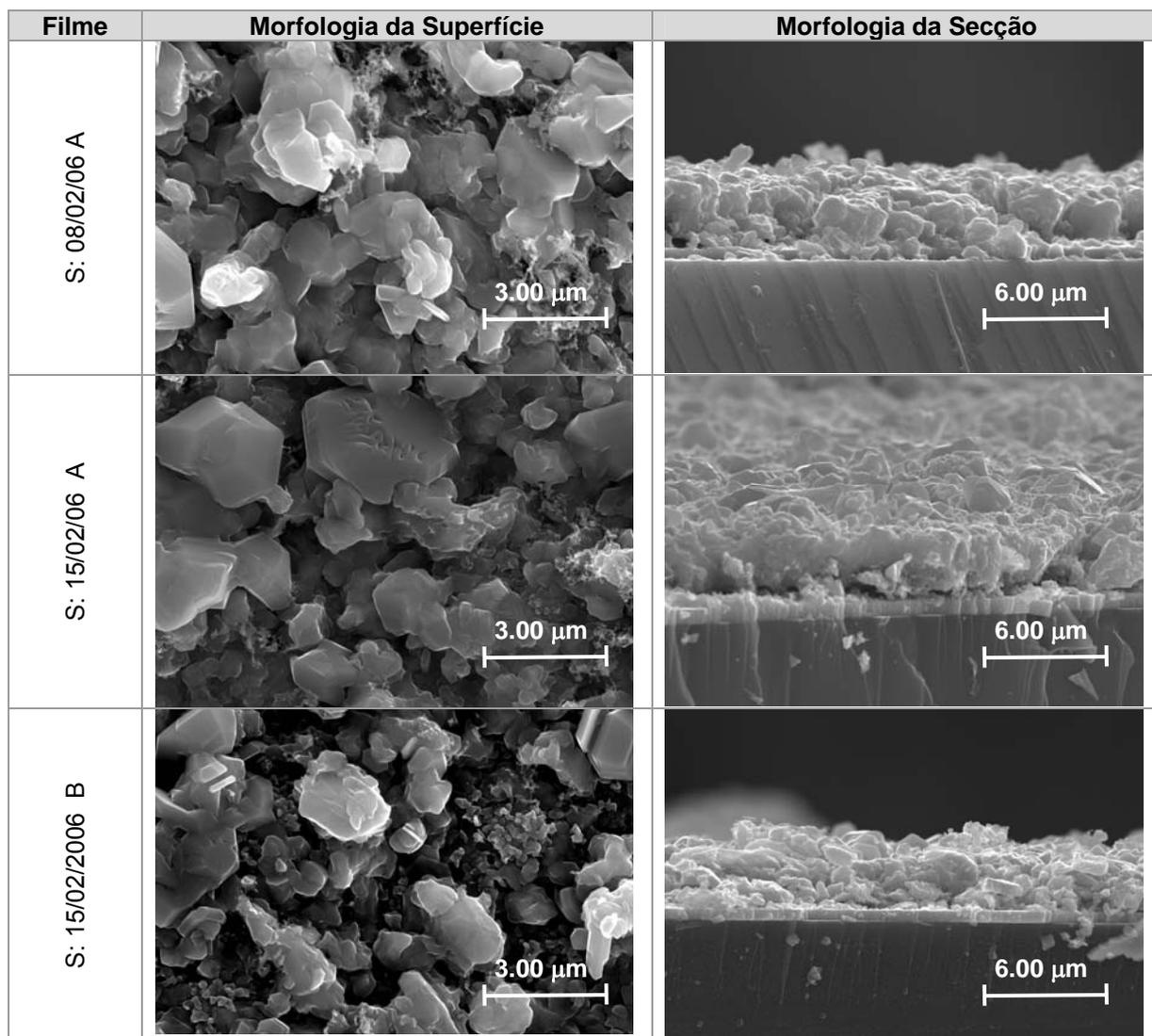


Figura 51: Resultados da análise de SEM da superfície para $t_{Cu}=12\text{min}14\text{s}$ e $t_{In}=8\text{min}$ com tratamento de KCN.

Como a comparação anterior foi feita com filmes diferentes e os resultados não foram conclusivos, decidiu-se fazer novos testes. Agora os filmes estudados antes e depois do tratamento com KCN foram os mesmos visto terem as mesmas condições de deposição de cobre, índio e enxofre. Para além disso, houve o cuidado de preparar a solução de KCN na altura da sua utilização para evitar o seu envelhecimento. Os resultados desses filmes podem ser visualizados na Tabela 7, Tabela 8 e na Figura 48 e Figura 49.

| Filme | Cu(%) | t _{Cu} | In(%) | t _{In} | S(%) | Cu:In | $\frac{S}{Cu + In}$ |
|--------------------------------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-------|---------------------|
| S: 06/04/06 t _S =10min | 39.57 | 12min14s | 10.25 | 8min | 50.19 | 3.86 | 1.683 |
| S: 21/04/06 t _S =10min | 36.87 | | 9.98 | | 53.15 | 3.69 | 1.134 |

Tabela 7: Resultados EDS dos filmes sulfurizados e a relação Cu:In para t_{Cu}=12min14s e t_{In}=8s sem tratamento de KCN.

| Filme | Cu(%) | t _{Cu} | In(%) | t _{In} | S(%) | Cu:In | $\frac{S}{Cu + In}$ |
|--------------------------------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-------|---------------------|
| S: 06/04/06 t _S =10min | 17.63 | 12min14s | 19.33 | 8min | 63.04 | 0.91 | 1.706 |
| S: 21/04/06 t _S =10min | 18.66 | | 21.16 | | 60.18 | 0.88 | 1.603 |

Tabela 8: Resultados EDS dos filmes sulfurizados e a relação Cu:In para t_{Cu}=12min14s e t_{In}=8s com tratamento de KCN.

Analisando os resultados da Tabela 7 e da Tabela 8 constatou-se, que os filmes quando sujeitos a um tratamento de KCN, sofreram uma diminuição significativa da razão Cu/In [18]. O tratamento de KCN removeu o cobre em excesso na superfície dos filmes. A razão Cu:In do filme de S: 06/04/06 era de 3.86, depois do tratamento de KCN passou a ser de 0.91. Assim, a razão obtida está próxima da pretendida, aproximadamente 0.95. A razão S/(Cu+In) é superior a um [18], talvez devido à existência da fase In₂S₃. Assim, foi necessário fazer um ajuste ao tempo do tratamento de KCN de 3min para 2min30s.

A Figura 48 e a Figura 49 confirmaram os resultados de EDS. Os filmes quando tratados com KCN apresentavam aglomerados de grãos mais pequenos, sugerindo que parte das fases Cu_{2-x}S foram removidas.

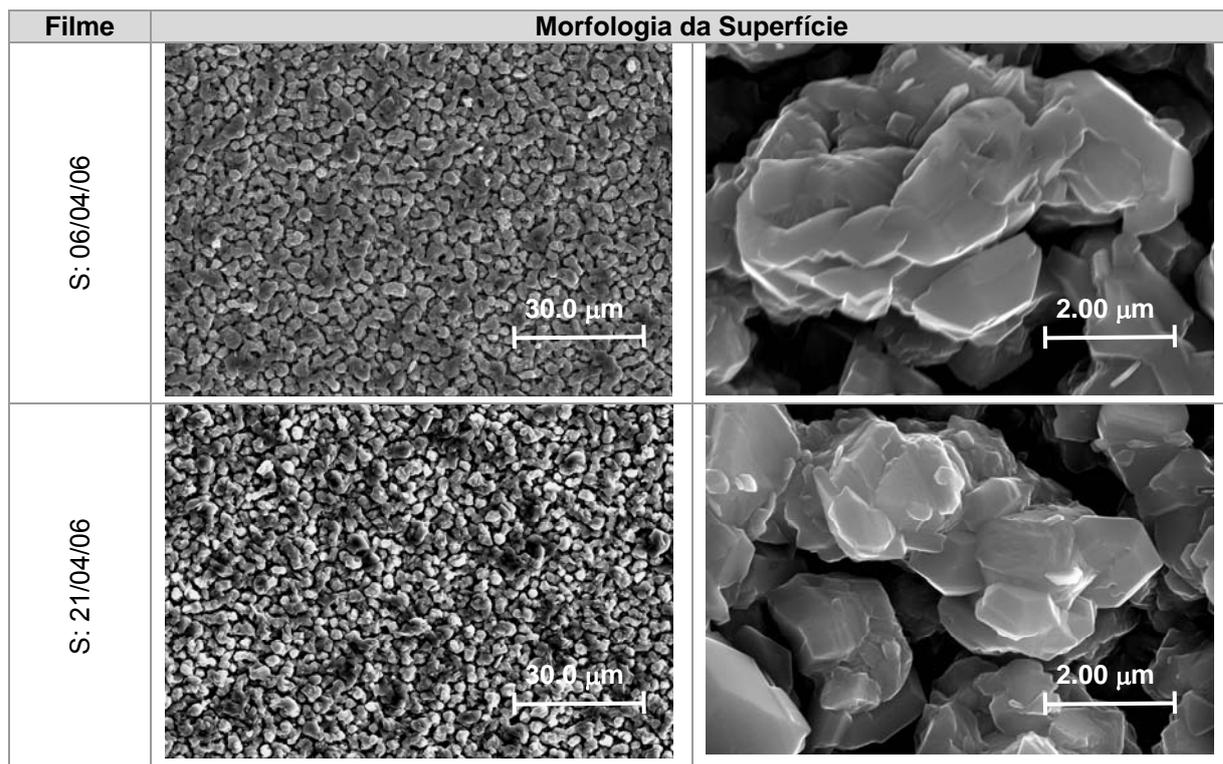


Figura 52: Resultados da análise de SEM da superfície para $t_{\text{Cu}}=12\text{min}14\text{s}$ e $t_{\text{In}}=8\text{min}$ sem tratamento de KCN.

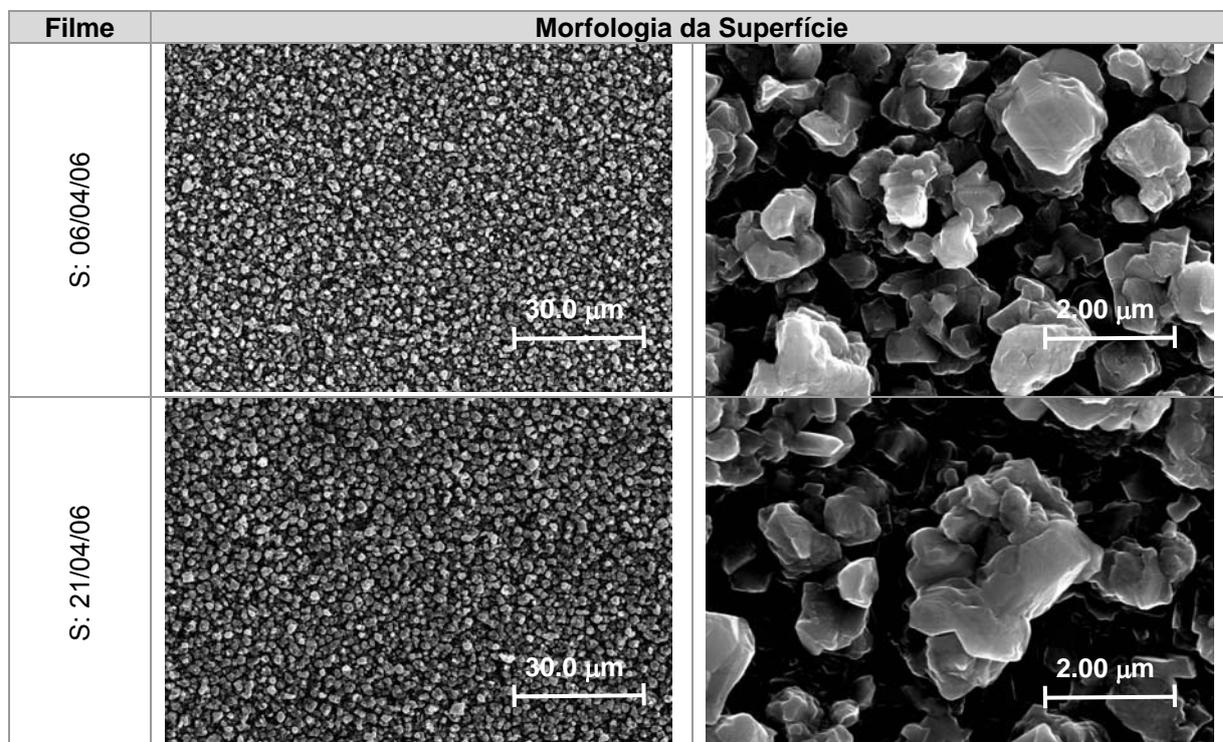


Figura 53: Resultados da análise de SEM da superfície para $t_{\text{Cu}}=12\text{min}14\text{s}$ e $t_{\text{In}}=8\text{min}$ com tratamento de KCN.

Numa tentativa de melhorar a morfologia e uniformidade dos filmes, introduziu-se a deposição dos precursores em múltiplas camadas. Essa deposição foi efectuada em várias ordens, In-Cu, In-Cu-In-Cu, In-Cu-In-Cu-In-Cu e In-Cu-In-Cu-In-Cu-In-Cu. O tempo total de deposição de cobre foi 12min14s e para o índio foi 8min. Estes resultados podem ser visualizados na Tabela 9 e Tabela 10 e na Figura 50 e Figura 51.

O filme de S: 15/06/06 B com o tratamento de KCN descascou assim, não foi possível fazer o EDS e estudar a sua morfologia.

Ao analisar a Tabela 9 verifica-se que à medida que o número de multicamadas aumenta, a percentagem de cobre também aumenta e a de índio diminui. Isto leva também a um aumento da razão Cu:In [18]. Constata-se também que a razão $S/(Cu+In)$ é inferior a um, talvez devido à presença de fases $Cu_{2-x}S$.

Da Tabela 10, conclui-se que o tratamento de KCN foi eficaz na remoção de cobre em excesso à superfície. A razão $S/(Cu+In)$ é superior a um possivelmente devido à existência da fase In_2S_3 para além de CISu.

Da comparação das Figura 50 e Figura 51 pode verificar-se que após o tratamento de KCN os filmes ficaram menos compactos devido à remoção da fase $Cu_{2-x}S$ da superfície.

| Filme | Cu(%) | t _{Cu} | In(%) | t _{In} | Nº Camadas de Cu e In | S(%) | Cu/In | $\frac{S}{Cu + In}$ |
|--|-------|-----------------|-------|-----------------|-----------------------|-------|-------|---------------------|
| S: 14/06/06 A t _S =10min | 34.54 | 12min14s | 17.13 | 8min | 1 | 29.33 | 2.13 | 0.567 |
| S: 15/06/06 A TS=10min | 38.24 | | 15.65 | | 2 | 30.95 | 2.44 | 0.574 |
| S: 15/06/06 B t _S =10min | 45.17 | | 9.03 | | 3 | 36.20 | 5.00 | 0.667 |

Tabela 9: Resultados EDS dos filmes sulfurizados e a relação Cu:In para t_{Cu}=12min14s e t_{In}=8min sem tratamento de KCN.

| Filme | Cu(%) | t _{Cu} | In(%) | t _{In} | Nº Camadas de Cu e In | S(%) | Cu:In | $\frac{S}{Cu + In}$ |
|--|-------|-----------------|-------|-----------------|-----------------------|-------|-------|---------------------|
| S: 14/06/06 A t _S =10min | 14.82 | 12min14s | 20.65 | 8min | 1 | 64.53 | 0.72 | 1.819 |
| S: 15/06/06 A t _S =10min | 18.80 | | 22.19 | | 2 | 59.01 | 0.84 | 1.440 |

Tabela 10: Resultados EDS dos filmes sulfurizados e a relação Cu:In para t_{Cu}=12min14s e t_{In}=8min com tratamento de KCN.

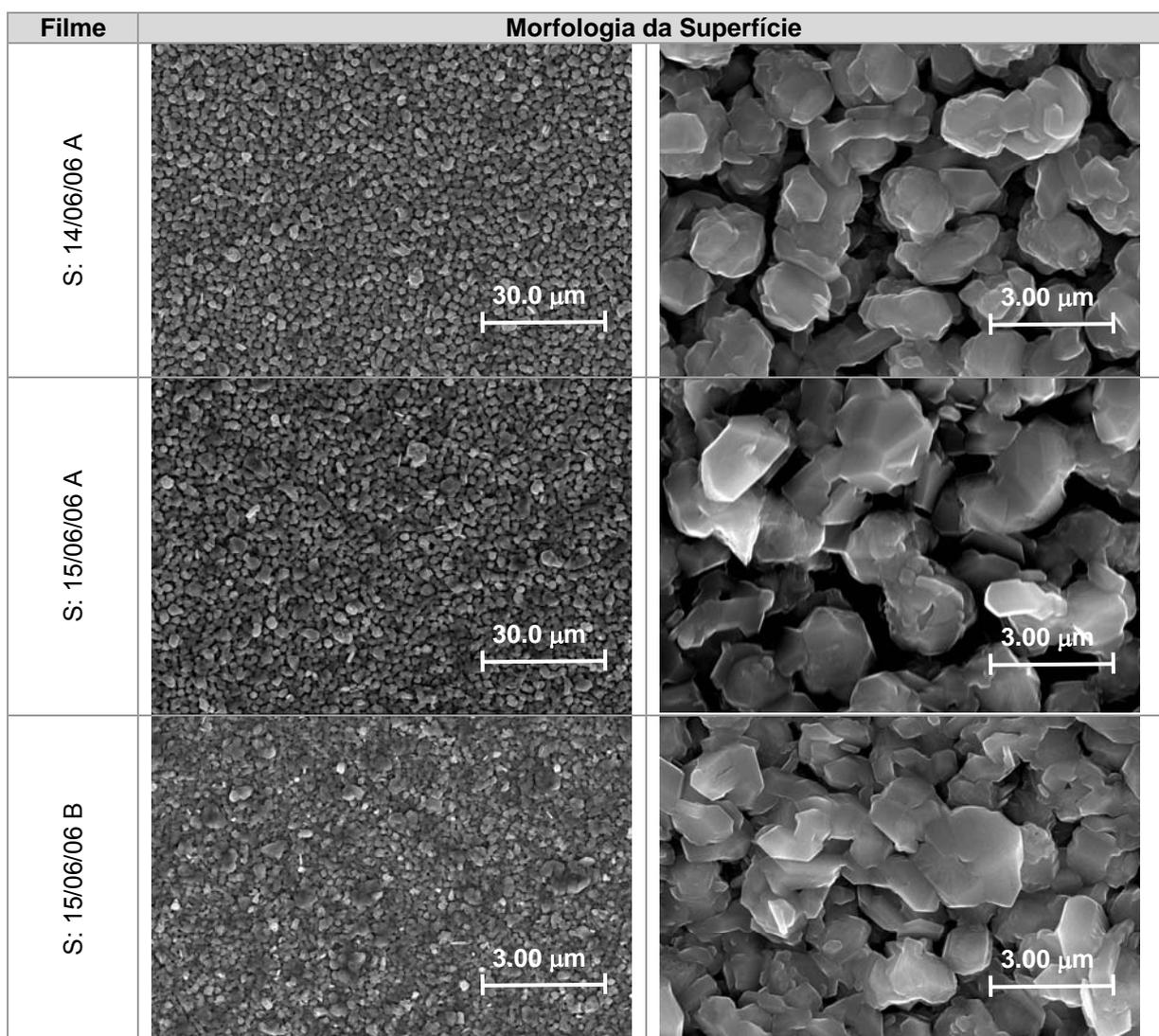


Figura 54: Resultados da análise de SEM da superfície para $t_{Cu}=12\text{min}14\text{s}$ e $t_{In}=8\text{min}$ sem tratamento de KCN em multicamadas.

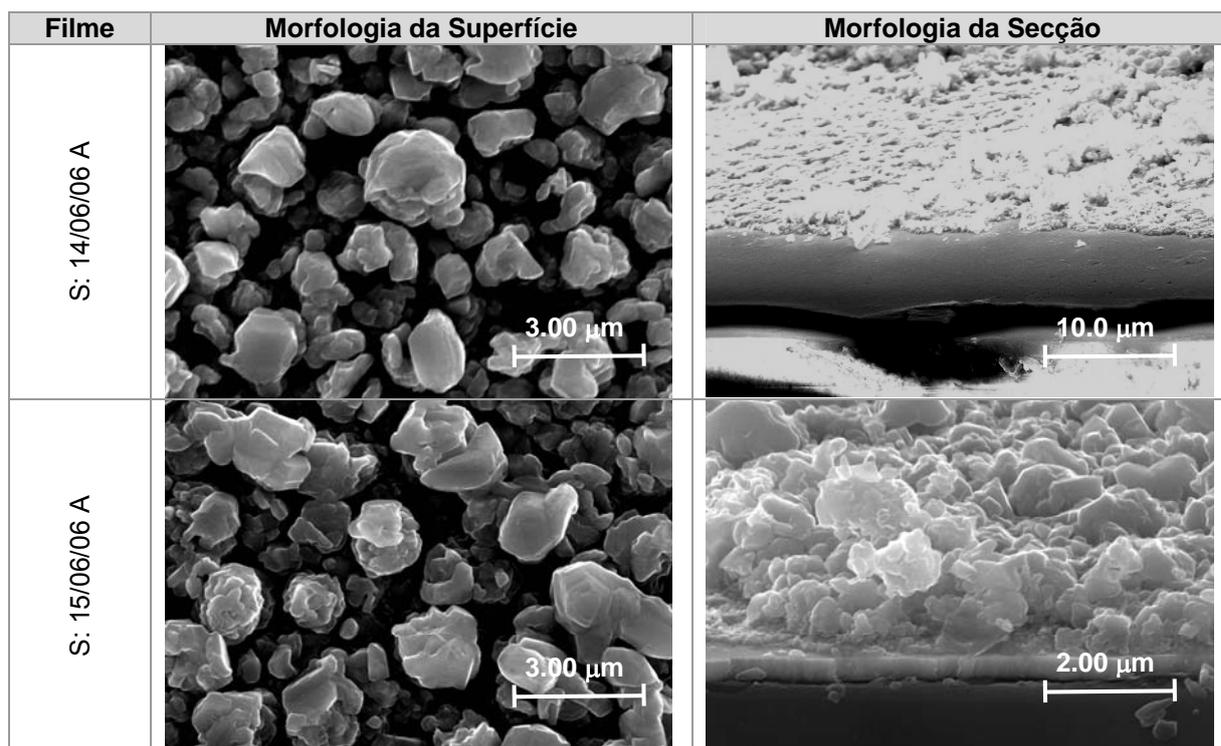


Figura 55: Resultados da análise de SEM da superfície para $t_{Cu}=12\text{min}14\text{s}$ e $t_{In}=8\text{min}$ com tratamento de KCN em multicamadas.

A morfologia da secção da Figura 51, mostra que ambos os filmes têm um crescimento muito irregular talvez devido ao crescimento vertical do índio e, possivelmente também devido ao perfil de aquecimento durante a sulfurização.

5.2. Resultados de Difracção de Raio-X

A difracção de raio-X foi um dos métodos de análise utilizados para caracterizar o semicondutor tipo-p, CuInS₂.

Na Figura 52 apresenta-se o espectro de difracção de raio-X de dois filmes com tempos de sulfurização diferentes, 15min e 30min. No espectro podem ver-se os picos característicos da calcopirite (112), (204,220) e (116,312) [53],[55]. A presença dos picos (004,200) [38] de baixa intensidade confirmou a cristalinidade dos filmes. O filme S:04/10/05 tem um tempo de sulfurização mais elevado, 30min, logo é natural que o pico de CIS (112) [53],[55] seja mais intenso que no filme S:06/10/05. Observaram-se os picos correspondentes à fase CuS em ambos os

filmes, o que confirmou o excesso de cobre constatado na sua composição (Tabela 1).

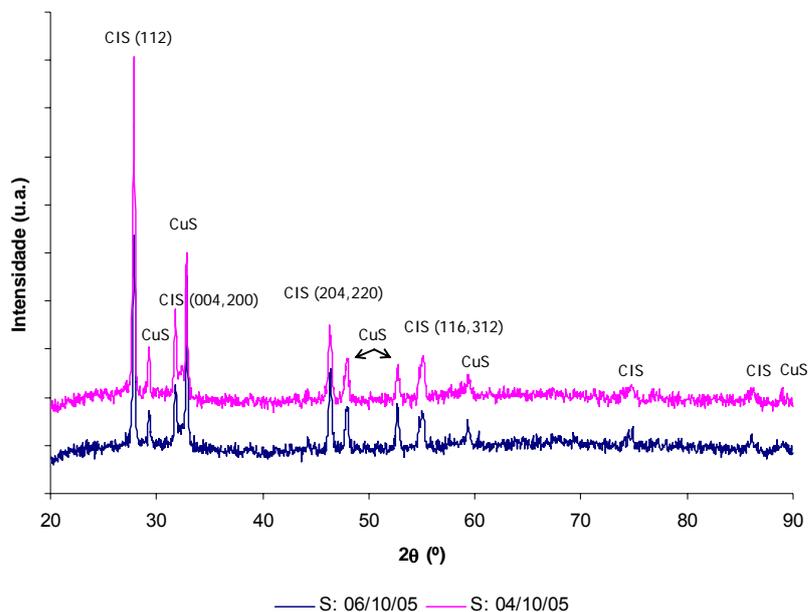


Figura 56 Espectro de difracção de raio-X de dois filmes com diferentes tempos de sulfurização $t_{In}=1\text{min}22\text{s}$ e $t_{Cu}=6\text{min}07\text{s}$

Na Figura 53 apresenta-se os resultados da difracção de raio-X dos filmes S:25/10/05 e S:25/10/05 com tempos de índio 3min20 s e 4min, respectivamente, sem tratamento de KCN [38],[50],[51].

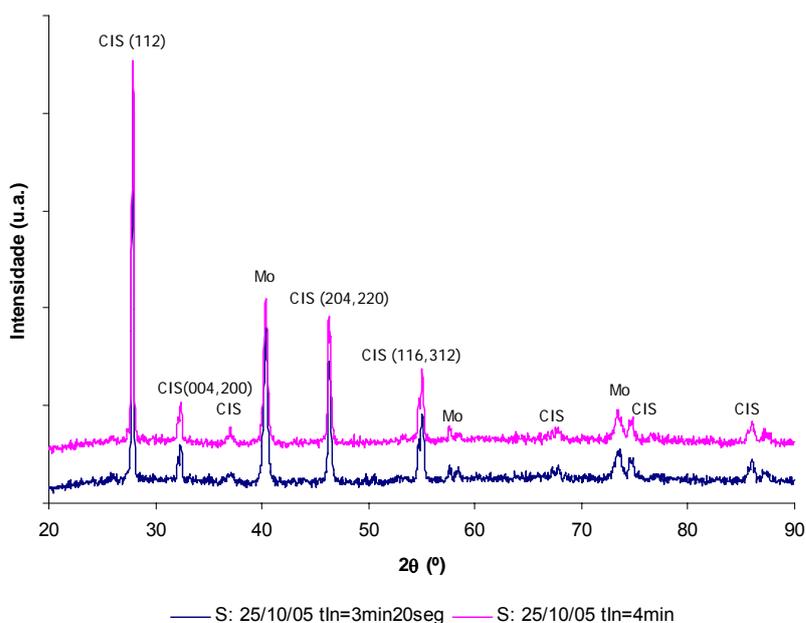


Figura 57: Espectro de difracção de raio-X de dois filmes com tempos de deposição de índio diferentes 3min20s e 4min, sem tratamento de KCN.

A análise da Figura 53, permite concluir que os picos presentes correspondem à fase de calcopirite nos dois filmes. O pico (004,200) [38] uma vez mais comprova a boa cristalinidade dos filmes. No estudo da sua morfologia observaram-se grãos de faces planas indicando existência de cobre em excesso, apesar disso não se observaram picos de CuS no espectro significando que distribuição dessas fases não é uniforme. Observam-se, ainda, os picos de molibdénio indicando que os filmes estavam pouco espessos, tal como foi visto na Figura 42.

Na Figura 54 apresenta-se os resultados da difracção de raio-X dos filmes S:25/10/05 e S:25/10/05 com tempos de índio 3min20s e 4min, respectivamente, com tratamento de KCN [38],[50],[51].

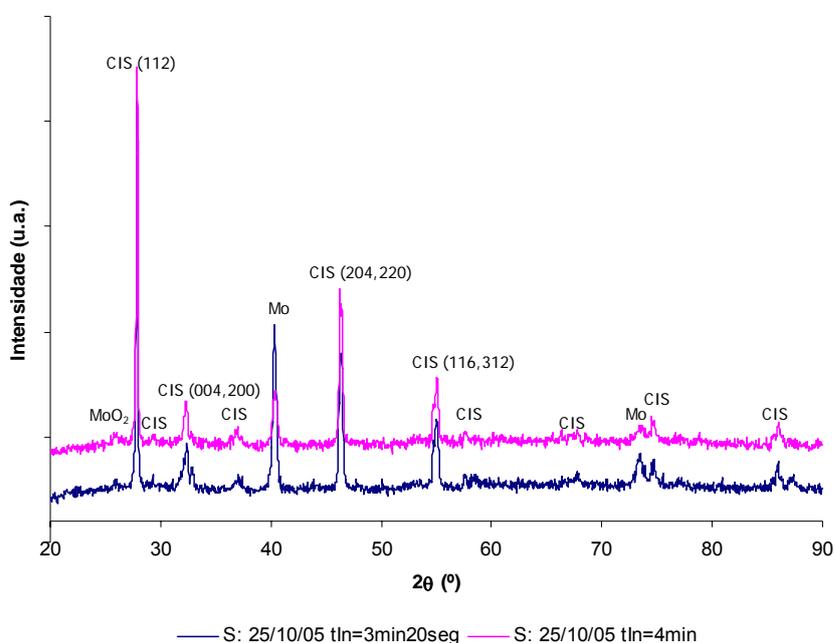


Figura 58: Espectro de difracção de raio-X de dois filmes com tempos de deposição de índio diferentes 3min20s e 4min, com tratamento de KCN.

Os resultados da Figura 54 mostram que não há diferença significativa para os filmes sem KCN. Os picos característicos da calcopirite (112) (204,220) e (116,312) [53],[55] eram bem visíveis, assim como, o pico indicativo da cristalinidade, (004,200) [38].

Na Figura 55 apresenta-se os resultados da difracção de raio-X dos filmes S:8/02/2006 A, S:15/02/2006 A e 15/02/2006 B com tempos de índio 8min e com tempos de cobre 12min14s.

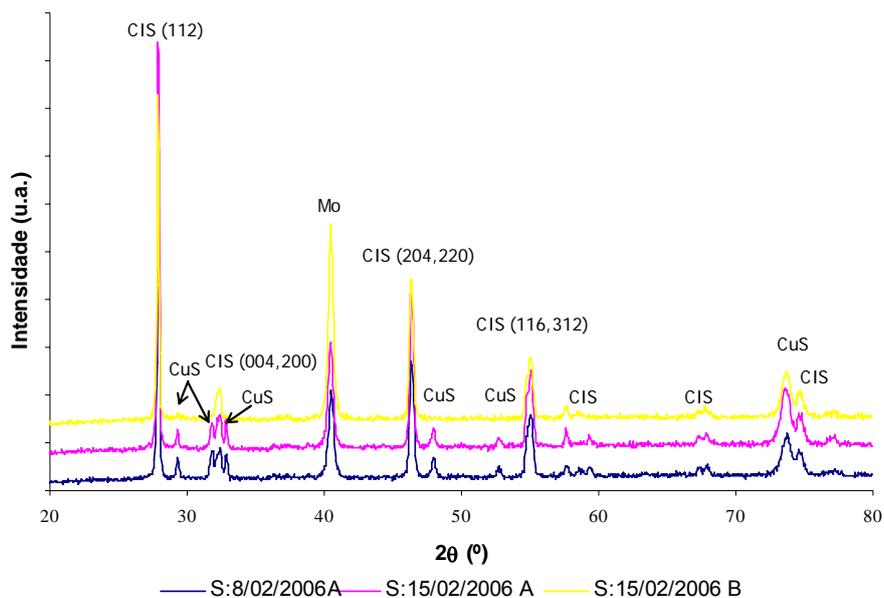


Figura 59: Espectro de difração de raios-X de três filmes com tempo de deposição de índio 8min sem tratamento de KCN.

Na Figura 55, verifica-se a existência dos picos característicos da calcopirite nos três filmes. Verifica-se também os picos de CuS [53],[55] nos filmes S:8/02/2006 A e S:15/02/2006 A que indicam que estes dois filmes têm excesso de cobre, tal como foi observado na morfologia superfície e da sua composição. No filme 15/02/2006 B não se encontram os picos CuS [53],[55]. A diferença deste último filme e dos primeiros é a posição do filme quando está a ser sulfurizado.

Os filmes eram bastante cristalinos pois foi observado o pico (004,200) [38]. Os picos característicos de CISu [53],[55] eram bem notórios assim como, o pico de molibdénio. Este último, comprovou que os filmes estavam pouco espessos, como foi analisado no estudo da Tabela 6 e Figura 47.

A Figura 56 mostra o espectro de difração de raios-X de três filmes de CIS obtido a partir de percursos de cobre e índio depositados em multicamadas sem tratamento de KCN com $t_{In}=8\text{min}$ e $t_{Cu}=12\text{min}14\text{s}$ [38],[50],[51].

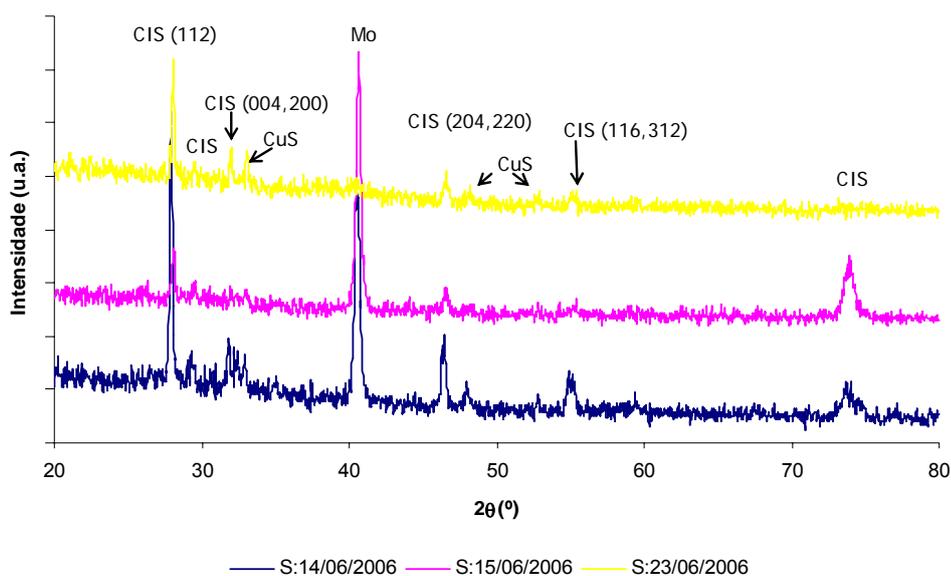


Figura 60: Espectro de difracção de raios-X de três filmes de CIS obtido a partir de precursores de cobre e índio depositados em multicamadas sem tratamento de KCN com $t_{\text{In}}=8\text{min}$ e $t_{\text{Cu}}=12\text{min}14\text{s}$.

Após a análise da Figura 56, conclui-se que os filmes contêm a estrutura pretendida da calcopirite, pois possuem os seus picos característicos, (112), (204,220) e (116,312) [53],[55]. Como se observa o pico (004,200) [38] conclui-se que os filmes eram bastante cristalinos, com excepção ao S:15/06/2006 que não possui este pico. Verifica-se também que o pico do molibdénio não aparece no filme S:23/06/2006, sendo mais intenso no filme S:15/06/2006. Os picos de CuS [53],[55] aparecem nos filmes S:14/06/2006 e S:23/06/2006 indicando que têm excesso de cobre, enquanto que no filme S:15/06/2006 não se evidencia.

Com o objectivo de remover a camada exterior do filme rica em cobre decidiu-se fazer um tratamento de KCN aos filmes [38],[50],[51]. O espectro de difracção de raios-X dos três filmes de CIS, obtido a partir de precursores de cobre e índio ($t_{\text{In}}=8\text{min}$ e $t_{\text{Cu}}=12\text{min}14\text{s}$) depositados em multicamadas com tratamento de KCN, pode ser visualizado na Figura 57.

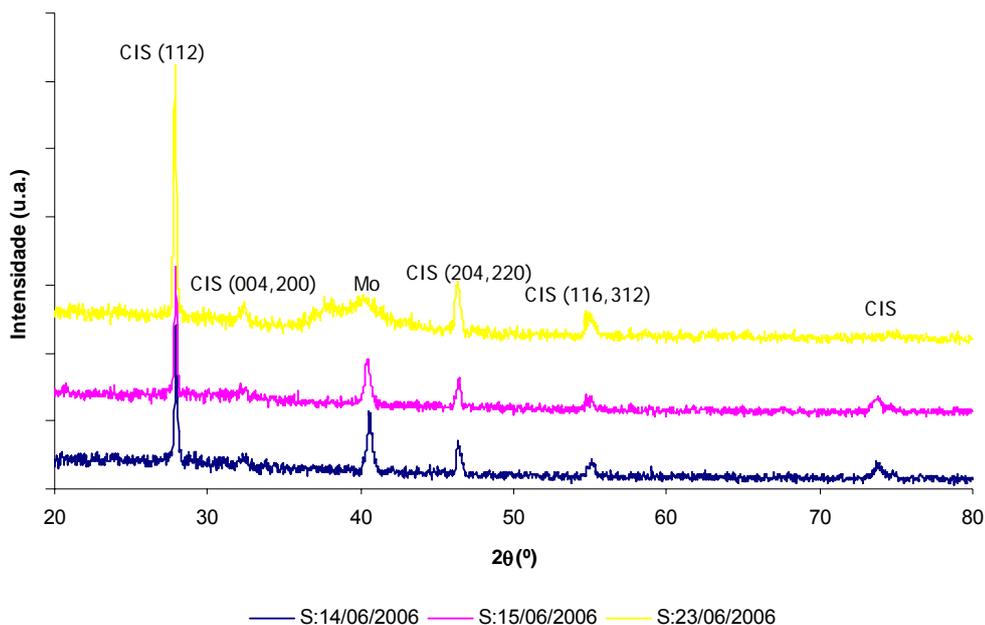


Figura 61: Espectro de difração de raios-X de três filmes de CIS obtido a partir de precursores de cobre e índio depositados em multicamadas com tratamento de KCN com $t_{in}=8\text{min}$ e $t_{Cu}=12\text{min}14\text{s}$.

Pela observação da Figura 57, verifica-se que a fase CuS com o tratamento de KCN desapareceu nos três filmes. Logo, o tratamento de KCN [38],[50],[51] foi eficaz na remoção da camada externa rica em cobre. Os picos característicos da calcopirite são bem visíveis, (112) (204,220) e (116,312) [53],[55], assim como, o pico indicativo da cristalinidade (004/200) [38]. O pico de Mo está agora presente nos três filmes, o que indica que os filmes continuam pouco espessos. Estas observações vêm confirmar os resultados obtidos na morfologia destes filmes (Tabela 9 e Tabela 10). É de notar ainda que o pico de CIS (112) [53],[55] é agora o mais intenso, o que não acontece na Figura 56.

Pela análise dos resultados de raio-X pode-se determinar as constantes de rede da célula unitária de CISu e o tamanho dos grãos. O valor médio obtido para a constante a é de 5.532 \AA , que é próximo do valor da literatura ($a = 5.596 \text{ \AA}$ [36],[37]). O valor médio da constante unitária c é de 11.039 \AA , sendo o seu valor da literatura de 11.004 \AA [36],[37]. Estes resultados podem ser visualizados na Tabela 11.

| | Filmes | c (Å) | a (Å) | $B_{1/2}$ (°) | L (µm) |
|--------|-----------------------------|--------|-------|---------------|--------|
| s/ KCN | S:06/10/05 | 10,965 | 5,536 | 0,201 | 0,408 |
| | S:04/10/05 | 11,118 | 5,526 | 0,196 | 0,418 |
| | S:25/10/05 t_{in} 3min20s | 10,884 | 5,602 | 0,171 | 0,478 |
| | S:25/10/05 t_{in} 4min | 11,118 | 5,526 | 0,181 | 0,452 |
| | S:8/02/2006 A | 10,745 | 5,656 | 0,213 | 0,384 |
| | S:15/12/2006 A | 11,164 | 5,515 | 0,193 | 0,424 |
| | S:15/02/2006 B | 11,028 | 5,549 | 0,196 | 0,418 |
| | S:14/06/2006 | 11,176 | 5,480 | 0,186 | 0,441 |
| | S:15/06/2006 | 11,009 | 5,544 | 0,181 | 0,452 |
| | S:23/06/2006 | 10,999 | 5,558 | 0,188 | 0,434 |
| c/ KCN | S:25/10/05 t_{in} 3min20s | 11,054 | 5,513 | 0,178 | 0,460 |
| | S:25/10/05 t_{in} 4min | 11,118 | 5,526 | 0,174 | 0,470 |
| | S:14/06/2006 | 11,020 | 5,529 | 0,199 | 0,412 |
| | S:15/06/2006 | 11,166 | 5,424 | 0,377 | 0,217 |
| | S:23/06/2006 | 11,015 | 5,496 | 0,333 | 0,246 |
| | Valor Médio | 11,039 | 5,532 | 0,211 | 0,408 |

Tabela 11 Resultados das constantes de rede da célula unitária de CISu e o tamanho dos grãos nos filmes obtidos pela difracção de raio-X [36],[37].

5.3. Espectroscopia Raman

Com este estudo pretende-se complementar a informação já obtida por difracção de raio-X sobre a estrutura e qualidade cristalina dos filmes de CISu.

Os modos Raman [53] característicos do CISu estão resumidos na Tabela 12.

| Componente | Lit. (cm^{-1}) |
|------------------------------|---------------------------|
| $\text{CuInS}_2\text{-Ch}$ | 244 |
| | 266 |
| | 294 |
| | 321 |
| | 352 |
| $\text{CuInS}_2\text{-CuAu}$ | 305 |
| CUS | 475 |
| MoS_2 | 382 |
| | 407 |

Tabela 12: Modos de vibração do CuInS_2 , CuS e MoS_2 na espectroscopia Raman [53].

A Figura 58 apresenta dois filmes de CIS obtido a partir de percursos de cobre e índio com $t_{in}=8\text{min}$ e $t_{Cu}=12\text{min}14\text{s}$ sem tratamento de KCN [38],[50],[51].

Na Figura 58, verifica-se a presença de três modos. Os modos 266 cm⁻¹ e 294 cm⁻¹ [53] indicam a existência de calcopirite e o modo 305 cm⁻¹ indica a presença de uma segunda fase estrutural do tipo CuAu [53],[55]. O modo mais intenso a 475 cm⁻¹ indica a presença de CuS [53],[55], confirmando que os filmes tinham excesso de cobre, como já foi verificado na morfologia de superfície e na difracção de raio-X. Uma das formas de eliminar o modo de CuS [53],[55] foi a introdução de um tratamento de KCN [38],[50],[51].

A análise da Figura 58 confirma a presença da fase CuS [53],[55] já detectada na difracção de raio-X do mesmo filme apresentado na Figura 55.

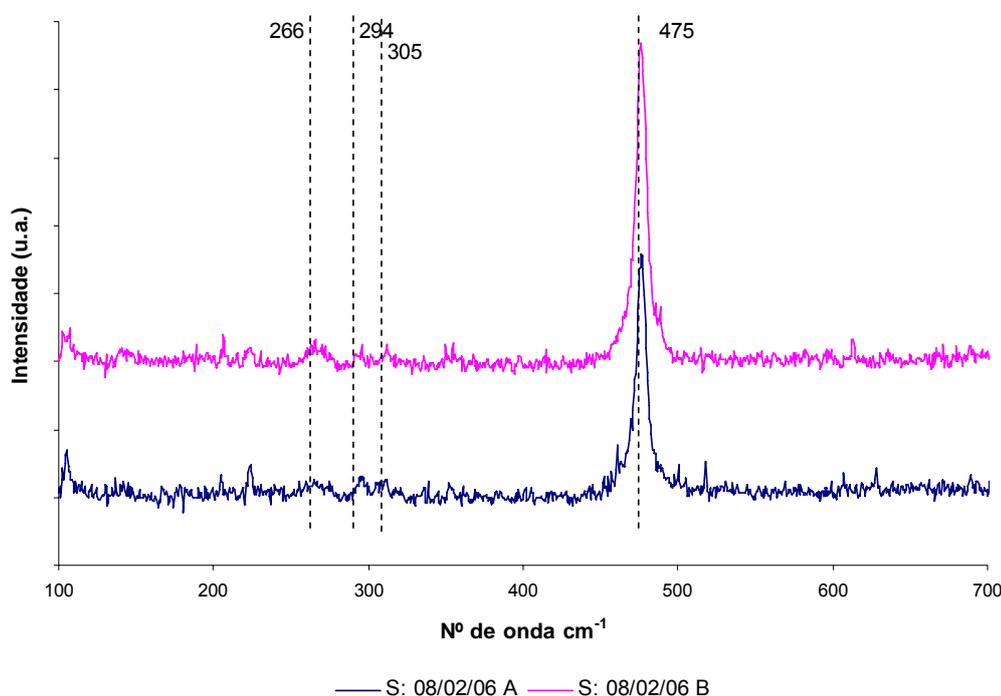


Figura 62: Espectro Raman de dois filmes com t_{Cu} = 12min14s e t_{In} = 8min, sem tratamento de KCN.

Com vista a confirmar os resultados anteriores para os quais se fez a desmultiplicação das camadas de cobre e de índio. Na Figura 59 estão representadas os resultados dos filmes de CISu resultantes da sulfurização de Cu-In (S:14/06/2006), Cu-In-Cu-In (S:15/06/2006), Cu-In-Cu-In-Cu-In (S:23/06/2006) com tempos totais de deposição t_{Cu} =12min14s e t_{In} =8min, sem tratamento de KCN [38],[50],[51]. Na Figura 60, os filmes são os mesmos após tratamento de KCN. Comparando a Figura 59 e Figura 60 verifica-se que o pico 475 cm⁻¹ [53] desaparece após o tratamento de KCN [38],[50],[51] mostrando que este foi eficaz na remoção do excesso de cobre. Na Figura 60 observam-se apenas picos

característicos da calcopirite a 294cm^{-1} [53],[55] e da estrutura CuAu a 305cm^{-1} [53] com intensidades idênticas. Essa constatação sugere que as duas fases existirão em proporções idênticas.

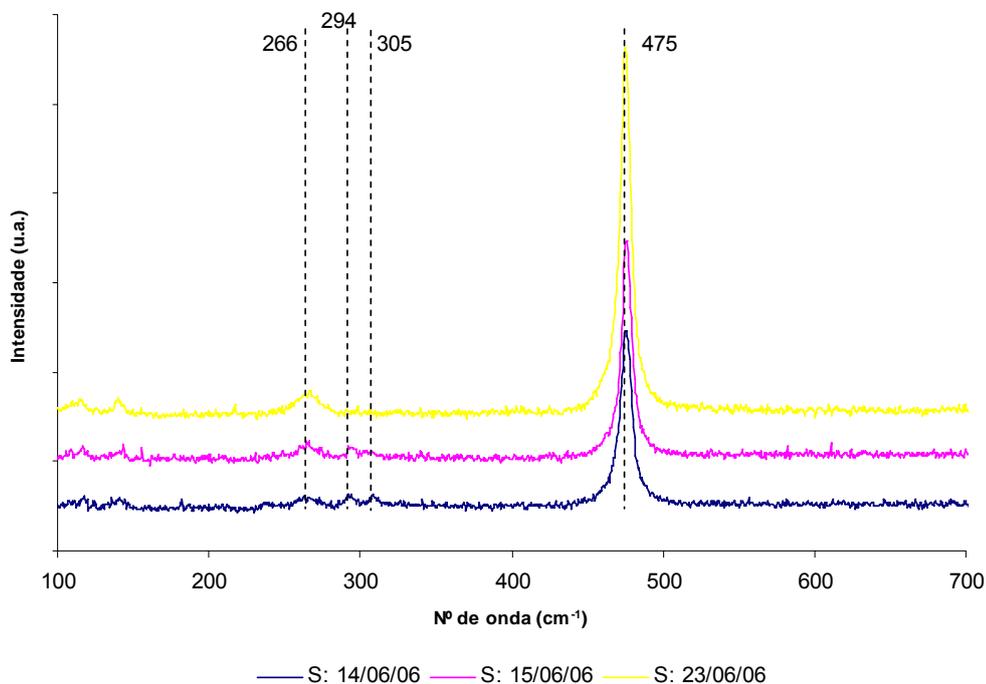


Figura 63: Espectro Raman de filmes com $t_{\text{Cu}} = 12\text{min}14\text{s}$ e $t_{\text{In}} = 8\text{min}$, sem tratamento de KCN.

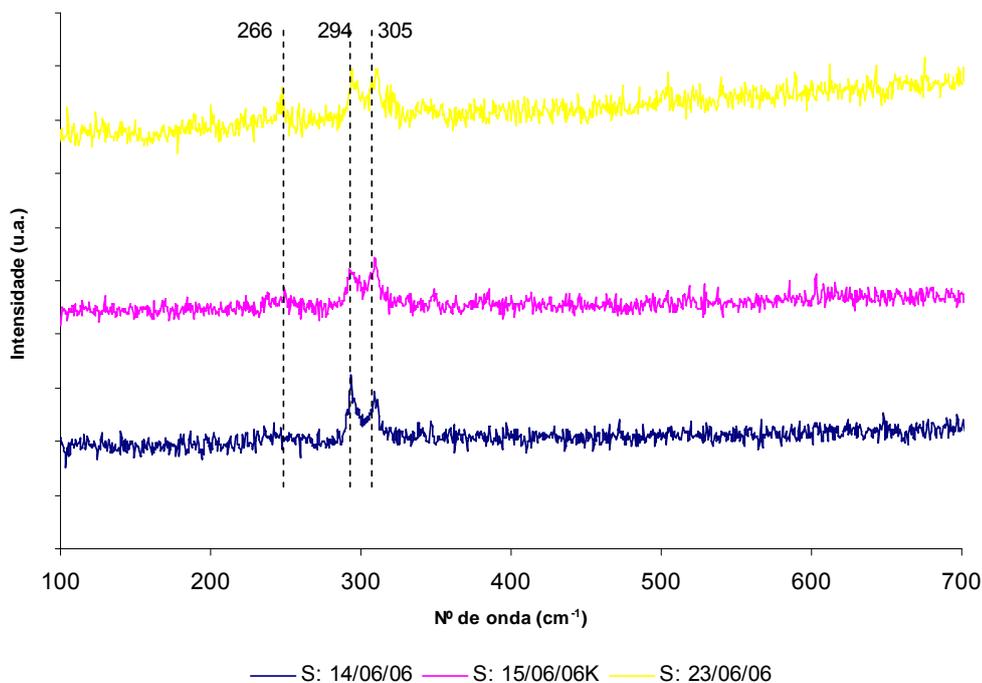


Figura 64: Espectro Raman de filmes com $t_{\text{Cu}} = 12\text{min}14\text{s}$ e $t_{\text{In}} = 8\text{min}$, com tratamento de KCN.

5.4. Preparação de Células Solares e sua Caracterização I-V

Alguns dos filmes de CISu foram usados para preparar células solares. Uma amostra dos melhores resultados em termos de células é apresentada na Figura 61. Esta célula fotovoltaica baseada no filme de CISu S:08/06/2006 A. A partir da característica I-V da célula calculou-se a resistência de série e paralela, o factor de forma, a tensão de circuito aberto, a corrente de curto-circuito e a eficiência.

Os resultados da caracterização I-V (Figura 65) de células preparadas com estes filmes revelam que mesmo com a presença da fase de CuS é possível obter dispositivos funcionais (Tabela 13).

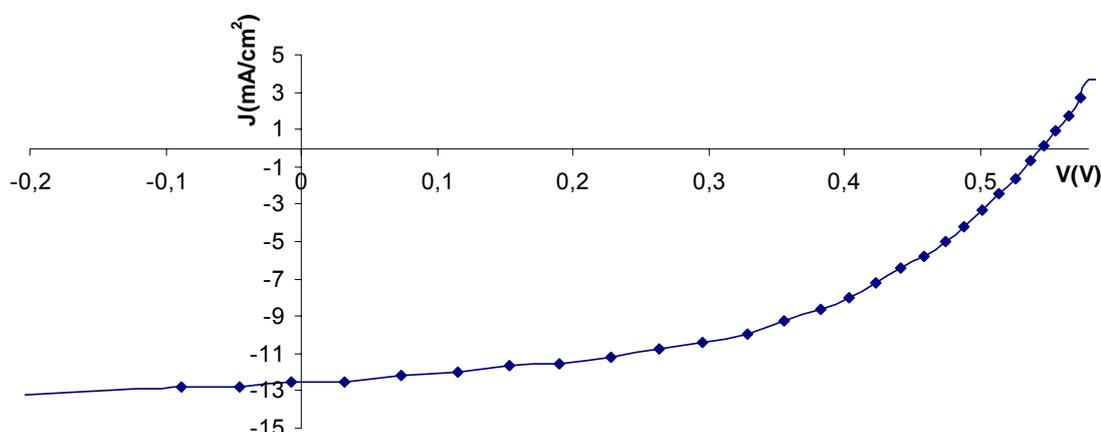


Figura 65: Característica I-V da célula baseada na diferença de potencial da célula de 08/06/2006.

| | V _{oc} (mV) | J _{sc} (mA/cm ²) | R _s (Ohm.cm ²) | R _p (Ohm.cm ²) | FF(%) | Eficiência(%) |
|--------------|----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------|---------------|
| S:08/06/06 A | 545.55 | -12.49 | 9.95 | 258.98 | 48.18 | 3.28 |

Tabela 13: Resistência em série e paralela, factor de forma, tensão de circuito aberto, corrente de curto-circuito e eficiência da célula de 08/06/06 A.

Os resultados do desempenho das células estão aquém do pretendido. Estes podem ser explicados pela presença da fase CuAu [53],[55] e ainda pela fraca morfologia dos filmes.

Capítulo VI: Conclusões

Os filmes de CuInS₂ constituem a camada absorvente deste tipo de células fotovoltaicas. Estes filmes foram preparados por sulfurização dos precursores Cu/In por *Dc-sputtering*. Várias sequências de deposição dos precursores foram testadas e, verificou-se que quando a primeira camada precursora era o índio o filme CISu tinha uma boa adesão ao substrato, caso contrário descascavam.

A morfologia dos filmes CuInS₂ tinha um aspecto irregular e com espaços vazios, influenciada pelo crescimento vertical do precursor índio.

O tratamento de KCN foi eficaz na remoção do excesso de cobre na superfície dos filmes quando a solução era preparada no momento da sua utilização.

Os resultados de difracção de raio-X permitiram confirmar a existência da fase CISu calcopirite e uma segunda fase Cu_{2-x}S.

É sabido que as fases de Cu_{2-x}S tendem a formar-se à superfície, daí a introdução do tratamento de KCN. Os picos característicos da calcopirite (112), (204,220), (116,312) e (004,200) foram bem visíveis, sendo os dois últimos indicativos de boa cristalinidade. Pela análise dos resultados de raio-X determinaram-se também as constantes de rede da célula unitária de CISu e o tamanho dos grãos. O valor médio obtido para a constante a foi de 5.532 \AA , que é próximo do valor da literatura ($a=5.596 \text{ \AA}$). O valor médio da constante unitária c foi de 11.039 \AA , sendo o seu valor teórico de 11.004 \AA . O tamanho dos grãos nos filmes tinha um valor médio de $0.408 \mu\text{m}$.

Pela Espectroscopia Raman obtiveram-se os modos característicos da calcopirite de CuInS₂ na fase de calcopirite a 266 cm^{-1} e 294 cm^{-1} (modo mais intenso). Com esta técnica foi ainda possível identificar nestes filmes uma segunda fase estrutural tipo CuAu com um pico a 305 cm^{-1} . Esta técnica permitiu identificar muito claramente a presença de Cu_{2-x}S através do seu bem pronunciado pico a 475 cm^{-1} . Esta técnica mostrou claramente a eficácia do tratamento de KCN na remoção do excesso de Cu.

Os resultados da caracterização I-V de células preparadas com estes filmes revelaram que mesmo com a presença da fase de Cu_{2-x}S foi possível obter dispositivos funcionais.

Capítulo VII: Sugestões de trabalho futuro

Neste capítulo pretende-se analisar as dificuldades que surgiram ao longo deste trabalho e, propor alternativas para as ultrapassar.

A primeira dificuldade foi a deposição dos precursores. Como foi anteriormente referido, os filmes CuInS₂ não tinham uma boa adesão ao substrato quando a deposição dos precursores era feita segundo a sequência Cu:In.

Um outro problema foi a deposição do índio que influenciou a morfologia do filme CuInS₂, resultando num aspecto irregular e com espaços vazios.

Durante o período desta tese foram implementadas algumas modificações no processo de sulfurização. Uma delas foi a diminuição da temperatura do substrato. Sabemos agora que esta diminuição está na origem do aparecimento da estrutura CuAu nos filmes. Verificou-se que os filmes consistiam numa mistura da fase de calcopirite e da fase CuAu em proporções idênticas. É sabido que a presença da fase CuAu degrada as propriedades optoelectrónicas dos filmes.

Com vista a melhorar as propriedades do CISu neste trabalho destaco alguns pontos: melhorar a morfologia da deposição do índio e, conseqüentemente, a do CISu através da alteração dos parâmetros de deposição, aumentar a temperatura de sulfurização e mantê-la constante entre 500 e 550°C, introduzir o tratamento térmico rápido (RTP) para minimizar o possível “de-wetting” das camadas elementares.

Bibliografia

- [1] www.dgge.pt (Direcção Geral de Geologia e Energia).
- [2] www.sourceoecd.org/factbook (OCDE, Organização para a Cooperação Económica e Desenvolvimento).
- [3] <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010115060608>
- [4] A. Valleria, *et al.* “Energia solar eléctrica (fotovoltaica)”, FCUL –Dep. Física, CFMC, Conferência sobre AS ENERGIAS DO PRESENTE E DO FUTURO, 2005.
- [5] <http://www.energaia.pt/asia/definicao.php>
- [6] Jesus, Luciana, Almeida, Manuela and Pereira, Eduardo, *The Difficulties of Implementation of BIPV in Portugal, rejection or abstention?*, Department of Civil Engineer, University of Minho and Consulting and Services, Lda (2005).
- [7] www.netplan.pt - Net Plan – Telecomunicações e Energia, S.A.
- [8] www.bpsolar.com – Bpsolar.
- [9] Alexandre Cerdeira, Mário Alves, “Maximização da Energia Fornecida por um Painel Fotovoltaico”, Trabalho Final de Curso, Escola Superior de Tecnologia do Instituto Politécnico de Setúbal (2001).
- [10] Eiffert, Patrina and Kiss, Gregory J., *Building Integrated Photovoltaic-Designs for Commercial and Institutional Structures*, USA: NREL (2000).
- [11] Kiss, Gregory and Kinkead, J., *Optimal Building – Integration Photovoltaic Applications*, New York: NREL (1995).
- [12] <http://www.scheutensolar.com> - Scheuten Solar Ibérica.
- [13] Collares – Pereira, Manuel, *Energia Solar- “A opção adiada”*, Portugal (2004).
- [14] <http://www.ineti.pt/>
- [15] www.iea-pvps.org - IEA Photovoltaic Power Systems Programme.
- [16] Castro, Rui M.G., “Introdução à Energia Fotovoltaica”, DEEC/Secção de Energia, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, 2007.
- [17] <http://spes.pt/> - Revista SPES- Sociedade Portuguesa da Energia Solar.
- [18] N.Meyer, I.luck, U. Röhle, J. KlenK, M. Ch. Lux-Steiner, R. Scheer, “TOWARDS THIN FILM MODULE PRODUCTION USING A SIMPLIFIED CIS

PROCESS” Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, 7-11 June 2004.

[19] Yunbin He, “ CuInS_2 Thin Films for Photovoltaic: RF Reactive Sputter Deposition and Characterization”, JUSTUS-LIEBIG-UNIVERSITÄT GIESSEN, Mai 2003.

[20] C. H. Henry, *J. Appl. Phys.*, vol. 51, p. 4494, 1980.

[21] S. Siebentritt, *Thin Solid Films*, vol. 403-404, p. 1, 2002.

[22] R. Klenk, P. Dobson, M. Falz, N. Janke, J. Kaer, I. Luck, A. Perez-Rodriguez, R. Scheer, and E. Terzini, *Proceedings of 16th EPVSEC*. Glasgow, 2000.

[23] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, and D. Bräunig, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, vol. 67, p. 159, 2001.

[24] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, F. Hasoon, and R. Noufi, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 7, p. 311-316, 1999.

[25] L. Stolt, J. Hedström, J. Kessler, M. Ruckh, K. O. Velthaus, and H. W. Schock, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, p. 597, 1993.

[26] L. L. Kazmerski and G. A. Sanborn, *J. Appl. Phys.*, vol. 48, p. 3178, 1977.

[27] R. Scheer, T. Walter, H. W. Schock, M. L. Fearheiley, and H. J. Lewerenz, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, p. 3294, 1993.

[28] Y. Ogawa, A. Jäger-Waldau, Y. Hashimoto, and K. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, p. L1775, 1994.

[29] H. L. Hwang, C. Y. Sun, C. S. Fang, S. D. Chang, C. H. Cheng, H. M. Yang, H. H. Lin, and T. Tuwan-mu, *J. Cryst. Growth*, vol. 55, p. 116, 1981.

[30] H. L. Hwang, C. L. Cheng, L. M. Liu, Y. C. Liu, and C. Y. Sun, *Thin Solid Films*, vol. 67, p. 83, 1980.

[31] G. Hodes, T. Engelhard, and D. Cahen, *Thin Solid Films*, vol. 128, p. 93, 1985.

[32] R. Gambôa, “Desenvolvimento de Técnicas de Processamento do Silício para Aplicação Fotovoltaica”, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa 2000.

[33] R., Dominik, “Effects of Sodium on growth and properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films and solar cells”, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 2004.

[34] Stanbery, B. J., *Copper Indium Selenides and Related for Materials for photovoltaic Devices*, HelioVolt Corporatin, Critical Reviews and Material Sciences, 2002.

- [35] Todorov, T.; Cordoncillo, E.; Sanchez-Royo, J. F.; Carda, J. and Escribano, P., "CuInS₂ Films for Photovoltaic Applications Deposited by a Low-Cost Method", *Chem. Mater.* 2006, 18, 3145-3150.
- [36] Garcia, Jacobo Alvarez, "Characterisation of CuInS₂ films for solar cell applications by Raman Spectroscopy", Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona, 2002
- [37] L., Raniero, "Produção e Caracterização de Células Fotovoltaicas de Silício Nano-Estruturado produzido por plasma 27,12 MHz", Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2006.
- [38] Scheer, R.; Klenk, R.; Klaer, J.; Luck, I., "CuInS₂ based thin film photovoltaics", *Solar Energy* 77 (2004) 777–784.
- [39] Lines, M.E., "Nuclear quadrupole coupling constants in I-III-VI₂ chalcopyrite semiconductors", *Physical Review B*, volume 18, number 8, October, 1978.
- [40] Chopra, K.L., Paulson, P.D. and Dutta, V., *Thin-Film Solar Cells: An Overview*, Prog. Photovolt.:Res. Appl.(2004).
- [41] Djordjevic, J., Rudigier, E., Scheer, R., *Real-time studies of phase transformations in Cu–In–Se–S thin films—Selenization of Cu–In precursors*, *Journal of Crystal Growth* 294 (2006) 218–230.
- [42] Da Cunha, A.F., Kurdzesau F., Rudmann, D., and Salomé, P.M.P., Performance comparison of hybrid sputtering/evaporation CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells with different transparent conducting oxide window layers, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 352, Pages 1976-1980 (2006).
- [43] Da Cunha A. F.; Kurdzesau F. ; Salome P. M. P. ; Cu(In,Ga)Se₂ prepared by a 2 and 3-stage hybrid RF-magnetron sputtering and se evaporation method : Properties and solar cell performance; *Materials science forum*, vol. 514-16 (1), pp. 93-97 (2006).
- [44] Da Cunha, A.F., Rudmann, D., Salomé, P.M.P., F. Kurdesau, Growth and characterization of CIGS solar cells by RF magnetron sputtering with continuous Se evaporation and end point detection, 20-th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Barcelona (2005).
- [45] Da Cunha, A.F., Rudmann, D., Salomé, P.M.P., *Formation of high-quality CIGS absorber layers by two-stage RF-magnetron sputtering in Se vapours*, E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, 31.05-3.06.(2005).

- [46] Kurdesau, F.; Khripunov, G.; Da Cunha, A.F.; Tiwari, A.N.; *Comparative Study of ITO layers deposited by DC and RF magnetron sputtering*, ICANS-21, Lisbon, (2005).
- [47] Cardoso, C.I., Cardoso, M.G., Salomé, P.M.P. and Da Cunha, A.F., *CuInSe₂ thin Film Growth and Characterization by Selenization of DC-sputtered Cu/In Elemental layers*, Conferência Internacional MATERIAIS 2007 – 13th Conference of Sociedade Portuguesa de Materiais, Universidade do Porto (2007).
- [48] Kurdzesau F., *Report for Fundação para Ciência e Tecnologia (FCT)*, Departamento de Física, Universidade de Aveiro.
- [49] Ramanathan, Kannan; Contreras, Miguel A.; Perkins, Craig L.; Asher, Sally; Hasoon, Falah S.; Keane, James; Young, David; Romero, Manuel; Metzger, Wyatt; Noufi, Rommel, Ward, James and Duda, Anna; *Properties of 19.2% Efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ Thin-Film Solar Cells*, Prog. Photovolt: Res. Appl. (2003) 11:225-230.
- [50] Thomas Riedle, “Raman Spectroscopy for the Analysis of Thin CuInS_2 Films”, Technischen Universität Berlin, Berlin, 2002.
- [51] T. Walter, D. Baunger, H. Dittrich, Ch. Köble, R. Herberholz, H.W. Schock, “Sequential process for the deposition of polycrystalline $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ ”, Solar Energy Material and Solar Cells 41/42 (1996) 355-372.
- [52] Raymond Chang, “Química”, Editora McGraw-Hill, 1994, 5ª edição.
- [53] Xianghui Hou, Kwang-Leong Choy, “Synthesis and characteristics of CuInS_2 films for photovoltaic application”, Thin Solid Films 480–481 (2005) 13– 18.
- [54] A.O. Lobo; A.A. Martin; E.F. Antunes; V.J. Trava-Airoldi; E.J. Corat, “CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CARBONOSOS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN”, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 24, n. 2, 98-103, 2005.
- [55] Ashcroft, Neal W., Mermin, N. David, Solid State Physics, Saunders College Publishing International Edition, 1988.
- [56] N. Martins, “A Microscopia Electrónica de Varrimento na caracterização de Materiais”.
- [57] Meier, Mike, “Crystallite Size Measurement using XRay Diffraction”, Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of California, Davis September 13, 2004.

- [58] James H. Ely, T.R. Ohno, T.E. Furtaka, A.J. Nelson, U, "Raman characterization of epitaxial Cu-In-Se thin films", *Thin Solid Films* 371(2000)36-39.
- [59] Xianghui Hou, Kwang-Leong Choy, "Synthesis and characteristics of CuInS_2 films for photovoltaic application", *Thin Solid Films* 480–481 (2005) p. 13– 18.
- [60] J. H. Schön and E. Bucher, "Characterization of Intrinsic Defect Levels in CuInS_2 ", *phys. stat. sol. (a)* 171, 511 (1999).
- [61] I. Ojaa, M. Nanub, A. Katerskia, M. Krunksa, A. Merea, J. Raudojaa, A. Goossens, "Crystal quality studies of CuInS_2 films prepared by spray pyrolysis", *Thin Solid Films* 480–481 (2005) p. 82–86.
- [62] T. Todorov, E. Cordoncillo, J. F. Sánchez-Royo, J. Carda, and P. Escribano, "CuInS₂ Films for Photovoltaic Applications Deposited by a Low-Cost Method", *Chem. Mater.* 2006, 18, 3145-3150.
- [63] M. Kanzari, B. Rezig, "Effect of deposition temperature on the optical and structural properties of as-deposited CuInS_2 films", *Semicond. Sci. Technol.* 15 (2000) 335–340.
- [64] R. Scheer, K. Diesner, H.-J. Lewerenz, "Experiments on the microstructure of evaporated CuInS_2 ", thin films, *Thin Solid Films* 268 (1995) p. 130-136.
- [65] I. Konovalov, "Material requirements for CIS solar cells", *Thin Solid Films* 451 – 452 (2004) p. 413–419.
- [66] C. Dzionk, H. Metzner, S. Hessler, H.E. Mahnke, "Phase formation during the reactive annealing of Cu-In films in H_2S atmosphere", *Thin Solid Films* 299 (1997) p. 38-44.