

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

PAULO VICTOR NOGUEIRA DA COSTA

CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE CIGS

**Rio de Janeiro
2018**

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

PAULO VICTOR NOGUEIRA DA COSTA

CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE CIGS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof^ª. Leila Rosa de Oliveira Cruz - D.C.

Rio de Janeiro
2018

c2018

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha
Rio de Janeiro – RJ CEP: 22.290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

620.1	Costa, Paulo Victor Nogueira da
C837c	Caracterização de células solares de CIGS / Paulo Victor Nogueira da Costa; orientado por Leila Rosa de Oliveira Cruz – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2018.
	90p.: il.
	Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2018.
	1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Pulverização catódica. 3. Células solares. I. Cruz, Leila Rosa de Oliveira. II. Instituto Militar de Engenharia. III. Título.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

PAULO VICTOR NOGUEIRA DA COSTA

CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE CIGS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências, em Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof^a Leila Rosa de Oliveira Cruz – D.C.do IME

Aprovada em 31 de agosto de 2018 pela seguinte Banca Examinadora:

Profa. Leila Rosa de Oliveira Cruz – D.C. do IME (Orientadora)

Prof. Carlos Luiz Ferreira – D.C. do IME

Prof. Ronaldo Sergio de Biasi – Ph.D. do IME

Marcos de Castro Carvalho – D.C. do CBPF

Rio de Janeiro
2018

Aos meus pais, aos meus irmãos, à minha
esposa e filho

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por sempre terem acreditado, por serem exemplo de determinação e força de vontade, terem me ensinado a seguir sempre em frente independente dos desafios.

A Mariana, minha esposa, por todo apoio, compreensão e revisão textual. Ao meu filho por me fazer rir nos momentos mais difíceis. Aos meus irmãos, Pedrin e Junior por todo apoio, orientação.

A todos meus amigos e companheiros de mestrado; Wesley, Gabriel, Andreza e um especial a Geórgia, por sempre me emprestar o alvo de Mo quando precisei.

Ao Prof Carlos Luiz Ferreira, ao Irani e ao Rodrigo por todo apoio, ajuda e ensinamento no laboratório. A todos que me ajudaram a concluir este trabalho.

À CAPES, pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desse trabalho.

A minha orientadora, Prof.^a Leila Rosa de Oliveira Cruz, por todas as orientações, apoio e por sempre ter acreditado.

Ao Instituto Militar de Engenharia, pela oportunidade de fazer o mestrado e por proporcionar as condições para a realização do mesmo.

O futuro não é algo escondido na esquina. O futuro a
gente constrói no presente

Paulo Freire

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	8
LISTA DE TABELAS	15
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	16
LISTA DE SIGLAS	17
1 INTRODUÇÃO	20
1.1 Posicionamento da Dissertação	20
1.2 Objetivos	23
2 REVISÃO DA LITERATURA	24
2.1 Filmes finos de CIS e suas ligas.....	24
2.2 Configuração das Células CIS/CIGS	26
2.3 Filmes de CIGS depositados por pulverização catódica	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1 Células FSEC_IME_VIDRO	48
3.2 Células FSEC_IME_SS.....	50
3.3 Filmes finos de CIGS e Molibdênio.....	52
3.4 Caracterização	53
4 RESULTADOS	54
4.1 Células FSEC_IME_VIDRO	54
4.2 Células FSEC_IME_SS.....	58
4.3 Filmes finos de CIGS e Molibdênio.....	61
4.4 Discussão.....	82
5 CONCLUSÕES	82
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- FIG. 2.1. Coeficiente de absorção de materiais utilizados em células solares fotovoltaicas em função da energia (Adaptado de: KAZMERSKI, 1997). 24
- FIG. 2.2. Curva teórica da eficiência solar máxima em função da banda proibida do semicondutor absorvedor (Adaptado de: KAZMERSKI, 2005). 25
- FIG. 2.3. Curva característica I-V e resposta espectral de células solares fotovoltaicas de: (a) CIS; (b) CIGS (Adaptado de: KAZMERSKI, 1997) 26
- FIG. 2.4. Esquema de uma célula solar fotovoltaica de CIGS, evidenciando a configuração de substrato, e uma micrografia da sua seção reta (Adaptado de: KAZMERSKI, 2005). 27
- FIG. 2.5. Ilustração das configurações de células solares fotovoltaicas: (a) substrato; (b) superstrato (Adaptado de: CHOPRA et al., 2004). 27
- FIG. 2.6. Eficiência quântica externa de células solares fotovoltaicas de CGS, CIGS e CIS fabricadas com e sem SLGTF (Adaptado de: ISHIZUKA et al., 2009). 28
- FIG. 2.7. Eficiência quântica interna de células solares fotovoltaicas com diferentes tipos de camada janela (Adaptado de: GARRIS et al., 2017). 31
- FIG. 2.8. Curva característica J-V de células solares fotovoltaicas de CIGS com estruturas de camada única e de bicamada com a espessura da HQCL (Adaptado de: PENG et al., 2017) 32
- FIG. 2.9. Eficiência quântica externa de células solares fotovoltaicas de CIGS com estrutura de camada única e de bicamada (Adaptado de: PENG et al., 2017). 33
- FIG. 2.10. Micrografia transversal de filmes de CIS com concentrações diferentes: (a) Cu/In = 0,50; (b) Cu/In 0,84; (c) Cu/In = 0,90 (Adaptado de: PENG et al., 2017) 34
- FIG. 2.11. Micrografia de filmes de CIGS fabricados por co-deposição via pulverização catódica dos precursores Cu-Ga, In-Se, Cu-Se: (a) seção transversal do filme como depositado; (b) seção transversal do filme após tratamento RTA sem selênio; (c) visão

superficial do filme após tratamento RTA sem selênio (Adaptado de: PARK et al, 2013)	34
.....	
FIG. 2.12. Micrografia de filmes de CIGS fabricados por co-deposição via pulverização catódica dos precursores Cu-Ga, In-Se e Cu-Se após tratamento convencional na presença de selênio: (a) seção transversal; (b) visão superficial (Adaptado de: PARK et al., 2013).	35
.....	
FIG. 2.13. Micrografia de filmes de CIGS depositados por pulverização catódica sem pós selenização a: (a) 100 W, visão superficial; (b) 100 W, seção transversal; (c) 200 W, visão superficial; (d) 200 W, seção transversal (Adaptado de: FRANTZ et al., 2011).....	36
FIG. 2.14. Curva característica J-V de células solares fotovoltaicas fabricadas com filmes de CIGS depositados por pulverização catódica sem pós-selenização em potências diferentes (Adaptado de: FRANTZ et al., 2011)	37
FIG. 2.15. Difratoogramas de raios x de filmes de CIGS depositados a 80 W e 5 mTorr por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS, em temperaturas diferentes: (a) 300 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C; (d) 550 °C (Adaptado de: KONG et al., 2013)	38
FIG. 2.16. Micrografias transversal e superficial de filmes de CIGS depositados a 80 W e 5 mTorr por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS, em temperaturas diferentes: (a) 300 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C; (d) 550 °C (Adaptado de: KONG et al., 2013)	38
.....	
FIG. 2.17. Difratoogramas de raios x de filmes de CIGS depositados a 5 mTorr com 500 °C, de temperatura de substrato, por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS em potências diferentes: (a) 60 W; (b) 80 W; (c) 100 W; (d) 120 W (Adaptado de: KONG et al., 2013)	39
FIG. 2.18. Micrografia superficial de filmes de CIGS depositados a 5 mTorr com 500°C, de temperatura de substrato, por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS em potências diferentes: (a) 60 W; (b) 80 W; (c) 100 W; (d) 120 W (Adaptado de: KONG et al., 2013)	39

FIG. 2.19. Difratoogramas de raios x de filmes de CIGS depositados a 80 W com 500 °C, de temperatura de substrato, por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS a pressões diferentes: (a) 2 mTorr; (b) 2,5 mTorr; (c) 5 mTorr; (d) 10 mTorr (Adaptado de: KONG et al., 2013)	40
FIG. 2.20. Micrografia superficial de filmes de CIGS depositados a 80 W com 500 °C, de temperatura de substrato, por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS a pressões diferentes: (a) 2 mTorr; (b) 2,5 mTorr; (c) 5 mTorr; (d) 10 mTorr (Adaptado de: KONG et al., 2013)	41
FIG. 2.21. Concentrações atômicas em filmes de CIGS, obtidos por EDS, depositados a 80 W com 500 °C, de temperatura de substrato, por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS a pressões diferentes (Adaptado de: KONG et al., 2014)	41
FIG. 2.22. Difratoogramas de raios x de filmes de CIGS e Cu/CIGS depositados por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS (Adaptado de: LIANG et al., 2014)	42
FIG. 2.23. Micrografias superficial e transversal de filmes depositados por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS: (a) CIGS; (b) Cu/CIGS (Adaptado de: LIANG et al., 2014)	43
FIG. 2.24. Curva característica J-V das células solares fotovoltaicas fabricadas com filmes de CIGS e Cu/CIGS depositados por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS (Adaptado de: LIANG et al., 2014)	43
FIG. 2.25. Micrografias de filmes depositados por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS: (a) CIGS/Cu-, visão superficial; (b) CIGS/Cu-, seção transversal; (c) CIGS/Cu+, visão superficial; (d) CIGS/Cu+, seção transversal; (e) CIGS/Cu+ tratado com In ₂ Se ₃ , visão superficial; (f) CIGS/Cu+ tratado com In ₂ Se ₃ , seção transversal (Adaptado de: XIAO et al., 2018)	44
FIG. 2.26. Espectros Raman de filmes de CIGS/Cu-, CIGS/Cu+ e CIGS/Cu+ tratado com In ₂ Se ₃ depositados por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS (Adaptado de: XIAO et al., 2018).....	44

FIG. 2.27. Variação dos parâmetros fotovoltaicos de células solares fotovoltaicas de CIGS/Cu+ depositados por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS e tratados com In ₂ Se ₃ em função da espessura do In ₂ Se ₃ (Adaptado de: XIAO et al., 2018).....	45
FIG. 2.28. Difratoogramas de raios x de filmes de CIGS/Se+ e CIGS/Se- depositados por pulverização catódica de alvos únicos quaternários (Adaptado de: ZHANG et al., 2017)46	46
FIG. 2.29. Micrografias de filmes de CIGS depositados por pulverização catódica de alvos únicos quaternários: (a) CIGS/Se+, visão superficial; (b) CIGS/Se+, seção transversal; (c) CIGS/Se-, visão superficial; (d) CIGS/Se-, seção transversal (Adaptado de: ZHANG et al., 2017).....	46
FIG. 2.30. Espectros Raman dos filmes de CIGS/Se+ e CIGS/Se- depositados por pulverização catódica de alvos únicos quaternários (Adaptado de: ZHANG et al., 2017).....	47
FIG. 2.31. Curva característica J-V das células solares fotovoltaicas, de maior eficiência, fabricadas com filmes de CIGS/Se+ e CIGS/Se- depositados por pulverização catódica de alvos únicos quaternários. (Adaptado de: ZHANG et al., 2017).....	47
FIG. 3.1. Esquema das células solares fotovoltaicas de CIGS isoladas sobre o substrato de vidro	49
FIG. 3.2. Esquema das células solares fotovoltaicas de CIGS isoladas sobre o substrato de aço inoxidável.....	52
FIG. 4.1. Espectro de transmitância de uma bicamada de ZnO/ZnO:Al	55
FIG. 4.2. Coeficiente de absorção de uma bicamada de ZnO/ZnO:Al	56
FIG. 4.3. Curva característica I-V de uma célula solar fotovoltaica de CIGS crescida sobre substrato de vidro	58
FIG. 4.4. Eficiência quântica interna de uma célula solar fotovoltaica de CIGS crescida sobre substrato de vidro.	59
FIG. 4.5. Curva característica I-V de uma célula solar fotovoltaica de CIGS crescida sobre substrato aço inoxidável.....	60

FIG. 4.6. Eficiência quântica interna de uma célula solar fotovoltaica de CIGS crescida sobre substrato de aço inoxidável	61
FIG. 4.7. Morfologia da superfície e análise de EDS de filmes de CIGS fabricados sobre substratos de aço inoxidável.....	61
FIG. 4.8. Resistividade de filmes de Mo depositados a 80W em função da pressão de deposição	62
FIG. 4.9. Imagem de AFM da superfície de filmes de Mo depositados com 80 W a: (a) 3,5 mTorr; (b) 11,5 mTorr	63
FIG. 4.10. Difratoformas de raios x (radiação Co K α) de filmes de Mo depositados a 80 W em diferentes pressões. O pico destacado como X é um artefato experimental relacionado ao equipamento	64
FIG. 4.11. Difratoformas de raios x (radiação Cu K α) de um filme de CIGS depositado com 75 W e 5 mTorr	65
FIG. 4.12. Mobilidade de portadores de filmes de CIGS depositados com 75 W e tratados a 50 °C por 15 min, em função da pressão de deposição	66
FIG. 4.13. Concentração de portadores de filmes de CIGS depositados com 75 W e tratados a 50 °C por 15 min, em função da pressão de deposição	66
FIG. 4.14. Resistividade de filmes de CIGS depositados com 75 W e tratados a 50 °C por 15min, em função da pressão de deposição	67
FIG. 4.15. Micrografia superficial, com ampliações diferentes, de filmes de CIGS depositados com 75 W e 5 mTorr, tratados a temperaturas diferentes sem selenização: (a) como depositado; (b) 450 °C por 60 min; (c) 500 °C por 60 min; (d) 550 °C por 60 min	68
FIG. 4.16. Difratoformas de raios x (radiação Cu K α) de filmes de CIGS depositados com 75 W e 5 mTorr, tratados em temperaturas diferentes sem selenização	69
FIG. 4.17. Micrografia superficial, com ampliações diferentes, dos filmes de CIGS depositados com 75 W, 6 mTorr e tratados a temperaturas diferentes com selenização: (a)	

tratados a 400 °C por 60 min; (b) tratados a 450 °C por 30 min; (c) tratados a 450 °C por 60 min.....	70
FIG. 4.18. Difratoformas de raios x (radiação Co $k\alpha$) de filmes de CIGS depositados com 75 W e 6 mTorr, tratados em temperaturas diferentes com selenização. O pico destacado como X é um artefato experimental relacionado ao equipamento	71
FIG. 4.19. Difratoforma de raios x de filme de CIGS depositado com 75 W e 6 mTorr tratado a 150°C sem selenização	72
FIG. 4.20. Micrografia superficial de filme de CIGS depositado com 120 W e 6 mTorr: (a) como depositado; (b) tratado a 150 °C, por 60 min, sem selenização.....	73
FIG. 4.21. Micrografia superficial de filmes de CIGS depositados, a 6 mTorr e tratados a 150 °C, por 60 min, sem selenização, com potências diferentes: (a) 75 W; (b) 90 W.....	73
FIG. 4.22. Difratoformas de raios x de filmes de CIGS como depositados a 6 mTorr, potências diferentes	74
FIG. 4.23. Difratoformas de raios x de filmes de CIGS depositados a potências diferentes e 6 mTorr, tratados termicamente a 150 °C, por 60 min, sem selenização	74
FIG. 4.24. Difratoformas de raios x de filmes de CIGS depositados a 6 mTorr e potências diferentes, tratados termicamente a 150 °C, por 60 min, com e sem selenização.....	75
FIG. 4.25. Espectro de transmitância de filmes de CIGS como depositados a 6 mTorr com potências diferentes.....	76
FIG. 4.26. Espectro de transmitância de filmes de CIGS depositados a 6 mTorr e tratados a 150 °C, por 60 min, sem selenização, com potências diferentes.....	77
FIG. 4.27. Espectro de transmitância de filmes de CIGS depositados a 6 mTorr, com potências de 150 W e 160 W: como depositado, tratado termicamente a 150 °C por 60 min, com e sem selenização	77
FIG. 4.28. Banda proibida de filmes de CIGS depositados a 6 mTorr com potências e tratamentos diferentes	78

FIG. 4.29. Concentrações atômicas obtidas por EDS em filmes de CIGS como depositados a 6 mTorr , com potências diferentes 79

FIG. 4.30. Concentrações atômicas obtidas por EDS em filmes de CIGS depositados a 6 mTorr e tratados a 150 °C, por 60 min, sem selenização, com potências diferentes 80

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1. Parâmetros fotovoltaicos de células de CIGS com diferentes tipos de camada de janela (Adaptado de: GARRIS et al., 2017).....	30
TAB. 4.1. Parâmetros fotovoltaicos das células de CIGS crescidas no substrato I.	57
TAB. 4.2. Parâmetros fotovoltaicos das células de CIGS crescidas no substrato II.	57
TAB. 4.3. Parâmetros fotovoltaicos das células de CIGS crescidas no substrato III.....	57
TAB. 4.4. Parâmetros fotovoltaicos das células de CIGS fabricadas sobre substratos de aço inoxidável.....	59
TAB. 4.5. Banda proibida de filmes de CIGS depositados a 6 mTorr com potências e tratamentos diferentes	78
TAB. 4.6. Resistividade de filmes de CIGS depositados a 6 mTorr com potências diferentes e tratados termicamente a 150 °C, por 60 min.	80
TAB. 4.7. Parâmetros de deposição para o Mo.....	82
TAB. 4.8. Parâmetros de fabricação para o CIGS.	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

ASTL	camada fina de vidro de silicato alcalino
CBD	deposição por banho químico
CIGS	disseleneto de cobre, índio e gálio
CIS	disseleneto de cobre e índio
EDS	espectroscopia por dispersão de energia
HQCL	camada cristalina de alta qualidade
PVD	deposição física a vapor
SS	aço inoxidável
SLGTF	filme fino de vidro de soda lime

SÍMBOLOS

FF	fator de forma
I	corrente
Isc	corrente de curto circuito
J	densidade de corrente
Jsc	densidade de corrente de curto circuito
V	volt
Voc	tensão de circuito aberto
η	eficiência
eV	elétron-volt
Eg	banda proibida
mV	milivolts
mA	miliampére
°C	graus Celsius
cm ²	centímetro quadrado
nm	nanômetro
μm	micrômetro
Å	angstrom

ml	mililitro
M	molaridade
h	constante de Planck
α	coeficiente de absorção
ν	frequência da luz

LISTA DE SIGLAS

EU	União Europeia
FSEC	Florida Solar Energy Center
IME	Instituto Militar de Engenharia
MEV	microscopia eletrônica de varredura

RESUMO

A energia fotovoltaica, hoje, é parte integrante da matriz elétrica de vários países, tais como China e Alemanha. Sua geração é basicamente dominada pelos módulos de silício cristalino, enquanto que os módulos de filme fino representaram apenas 5% da produção em 2017. Entretanto, o investimento na pesquisa em células de filmes finos é justificado pela eficiência de algumas delas, tais como a de CIGS (22,9%), que, em 2018, ultrapassou a das células de silício multicristalino (22,3%). Esta dissertação apresenta as propriedades de filmes de CIGS e de Mo crescidos por pulverização catódica RF com magnetron para fabricação de células solares de CIGS. Como o filme de Mo atua como contato traseiro da célula foram investigadas as pressões de deposição que garantissem boa aderência do filme ao substrato e baixa resistência, as quais ficaram em torno de 3,5 mTorr. Para os filmes de CIGS, investigou-se o efeito dos parâmetros de deposição e do tratamento térmico com o objetivo de otimizar suas propriedades. Os parâmetros que forneceram filmes cristalinos e tipo-p foram: pressão de deposição – 6 mTorr, potência de deposição – 160W, temperatura de tratamento sem selenização – 450°C, temperatura de tratamento com selenização – 500°C. Entretanto, devido à falta de aderência do CIGS ao substrato após os tratamentos térmicos nestas temperaturas, temperaturas mais baixas foram investigadas. A maior temperatura suportada pelo filme durante o tratamento com e sem selenização foi 150°C. Os filmes continuaram amorfos após esse tratamento, o que inviabilizou a obtenção de dispositivos com estes filmes. Os filmes de CIGS também foram crescidos sobre substratos de vidro e aço inoxidável no Florida Solar Energy Center (FSEC) e os dispositivos foram finalizados no IME. As células FSEC_IME depositadas sobre vidro tiveram eficiência (6,1%) próxima à de uma célula totalmente fabricada no FSEC (6,6%), com fator de forma superior ao desta célula, indicando que o processo realizado no LFF/IME diminuiu as resistências advindas do contato frontal. As células FSEC_IME depositadas sobre aço inoxidável tiveram eficiência (1,4%) bem abaixo das convencionais, fato esse atribuído à provável difusão do ferro do substrato para as demais camadas da célula.

ABSTRACT

Photovoltaic energy is an integral part of the electrical matrix of several countries, such as China and Germany. Their generation is largely dominated by crystalline silicon modules, while thin film modules represented only 5% of production in 2017. However, investment in thin film cell research is justified by the efficiency reached by these cells, such as CIGS (22.9%), which in 2018 exceeded that of multicrystalline silicon cells (22.3%). This dissertation presents the properties of CIGS and Mo films grown by RF magnetron sputtering for the manufacture of CIGS solar cells. As the Mo film acts as the back contact of the cell, the deposition pressures were investigated to guarantee good adhesion of the film to the substrate and low resistance. The best films were deposited under 3.5 mTorr. For CIGS films, the effect of the deposition parameters and the heat treatment were investigated in order to optimize their properties. The parameters that provided crystalline and p-type films were: deposition pressure - 6 mTorr, deposition power - 160W, heat treatment temperature without selenization - 450°C, heat treatment temperature with selenization - 500°C. However, due to the lack of adhesion of the CIGS to the substrate after heat treatment at these temperatures, lower temperatures were investigated. The highest temperature supported by the film during the treatment with and without selenization was 150 ° C. As the films remained amorphous after this treatment, it was not possible to fabricate solar devices with these films. CIGS films were also grown on glass and stainless-steel substrates at the Florida Solar Energy Center (FSEC) and the devices were finalized at the IME. These FSEC_IME cells had efficiency (6.1%) similar to a cell fully fabricated at FSEC (6.6%), with a higher fill factor, indicating that the process performed at IME led to lower resistance front contacts. The FSEC_IME cells deposited on stainless steel had efficiency well below the conventional ones (1.4%), fact probably attributed to the iron diffusion from the substrate to the cell.

1 INTRODUÇÃO

1.1 POSICIONAMENTO DA DISSERTAÇÃO

O sol é a fonte primária da maior parte da energia na Terra. Utilizamos essa fonte energética de várias maneiras distintas, para nos aquecer, alimentar e como fonte de energia elétrica indireta - através de queima de combustíveis fósseis, de biomassa – ou direta através do efeito fotovoltaico.

O efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez em 1839 por Alexandre Edmond Becquerel. Ele consiste na criação de tensão elétrica ou de uma corrente elétrica correspondente em um material após sua exposição à luz.

O efeito fotovoltaico teve sua aplicação em 1954 quando cientistas do Laboratório Bell desenvolveram a primeira célula solar de silício cristalino com uma eficiência de 4%. Em 1958, o satélite U.S. Vanguard levou consigo um pequeno módulo solar para fornecer energia para um rádio. A célula funcionou tão bem que passou a fazer parte do programa espacial, impulsionando esta tecnologia para aplicações na “corrida espacial” (COOK et al., 1995). Além disso, também foi impulsionada para aplicações em localidades remotas, mas devido ao custo de produção ela não era fabricada em larga escala (PINHO, GALDINO, 2014). Porém, com a crise do petróleo em 1973 renovou-se o interesse em aplicações terrestres (PINHO, GALDINO, 2014). Desde então, governos e indústrias trabalharam juntos, dividindo os custos da pesquisa e do desenvolvimento das células com o objetivo de baratear esta tecnologia e melhorar sua eficiência. Devido a esta parceria e ao desenvolvimento de políticas públicas, a energia solar fotovoltaica hoje é parte integrante da matriz elétrica de vários países, por exemplo, China e Alemanha (FRAUNHOFER, 2018 e REN21, 2018).

Atualmente, o mercado de energia solar fotovoltaica é basicamente dominado pelos módulos de silício cristalino, enquanto que os módulos de filme fino representaram apenas 5% da produção de módulos em 2017 (FRAUNHOFER, 2018 e REN21, 2018). Entretanto, o investimento na pesquisa em células de filmes finos é justificado pela sua eficiência (22,9%), que, em 2018, ultrapassou à das células de silício multicristalino (22,3%) (FRAUNHOFER, 2018 e GREEN et al., 2018).

No início os módulos solares eram baseados em silício (Si), sendo que 50% do custo era devido à pastilha de silício. Uma maneira de diminuir esse custo foi eliminar a necessidade de utilização desta pastilha, substituindo-a por filmes finos (GREEN, 2007).

A primeira tecnologia de filme fino candidata para manufaturas em larga escala foi baseada em células de sulfeto de cádmio (CdS) e começou a ser comercializada no meio da década de 1970 e início de 1980 (GREEN, 2007). A produção não foi bem-sucedida devido a questões de instabilidade e o surgimento da tecnologia de silício amorfo nos anos 1980 (GREEN, 2007). O forte da tecnologia baseada em silício amorfo é a simplicidade combinada com a abundância do silício, mas o problema é a baixa eficiência comparada com as demais tecnologias de filmes finos (GREEN et al., 2018).

Outro material estudado, em paralelo, foi o telureto de cádmio (CdTe) mas seu maior problema era a toxicidade do cádmio. O cádmio também está presente no CdS, no entanto as células atuais utilizam quantidades ínfimas de Cd (50 – 100 nm), diferentemente do CdTe que utiliza espessuras de até 5000 nm. Os módulos de CdTe chegaram a ser banidos de alguns países, como a Holanda. Porém, os proponentes desta tecnologia pontuam que o cádmio é um subproduto da mineração do zinco e sugerem que esses módulos são benéficos para o meio ambiente, porque “aprisionam” o cádmio na célula, na forma de compostos estáveis, como CdS e CdTe (GREEN, 2007).

Em 1970 começou o interesse pelas ligas ternárias de cobre (Cu) para aplicação em células solares. Esse interesse se deu após a demonstração da junção n-CdS/p-CuInSe₂ (CIS) como um detector óptico de banda larga (KAZMERSKI, 1997). Logo em 1982 foi confirmada uma eficiência maior do que 10% para uma célula de CdS/CIS (KAZMERSKI, 1997). Com o objetivo de aumentar a banda proibida do CIS (1,02 eV), foi adicionado gálio (Ga), obtendo, assim, uma solução sólida substitucional de disseleneto de cobre, índio e gálio (CIGS) com 1,15-1,20 eV de banda proibida (KAZMERSKI, 1997).

Uma célula típica de CIGS é depositada na configuração chamada de “substrato” (substrato/contato traseiro/p-CIGS/n-CdS/contato frontal), na qual a luz incide no lado oposto ao substrato, pois verificou-se que as células crescidas na configuração superstrato, onde a luz incide pelo substrato, têm uma eficiência inferior (CHOPRA et al., 2004).

Um dos materiais comumente utilizados como substrato é o vidro de soda lime (73% de SiO₂, 14% de Na₂O, 9% de CaO, 0,15% de Al₂O₃, 0,03% de K₂O, 4% de MgO, 0,1% de Fe₂O₃, 0,02% de TiO₂), devido à difusão de sódio (Na) durante a deposição do CIGS, pois sua presença gera um estado aceitador raso no interior da banda proibida. Células solares de

CIGS sobre vidro de soda lime apresentam hoje uma eficiência recorde de 22,9% (GREEN et al., 2018).

No entanto, os substratos de vidro apresentam alguns pontos negativos, como: fragilidade, peso e custo de produção. Devido a essas questões passou-se a investigar os substratos flexíveis, pois são uma boa alternativa para aplicação em estruturas curvas e com tamanhos diferentes. Além disso, os módulos são leves e podem ser aplicados em situações em que o peso é importante. As células de CIGS em substrato flexível têm mostrado eficiências próximas às das células depositadas em substratos de vidro. Por exemplo, células solares de CIGS crescidas em polímeros flexíveis mostraram uma eficiência de 20,4% (LIN et al., 2014), enquanto que as crescidas sobre aço inoxidável (SS) apresentaram uma eficiência de 17,7% (LIN et al., 2014).

Geralmente a fabricação de uma célula de CIGS inicia-se com a deposição de um contato traseiro de molibdênio (Mo) sobre o substrato, devido a sua natureza inerte e bom ajuste de afinidade eletrônica com o semicondutor CIGS. Em seguida, deposita-se a camada absorvedora tipo-p de CIGS. A camada tipo-n de CdS, chamada de janela da célula, é depositada por banho químico (CBD). Para melhorar a resposta da célula na faixa do azul (comprimento de onda em torno de 400nm) geralmente utilizam-se espessuras de CdS bem pequenas, entre 50-100nm, para evitar que ele absorva os fótons mais energéticos (na faixa do azul) (CHOPRA et al., 2004). Após a deposição da camada de janela, adiciona-se o contato frontal, que geralmente é um óxido condutor transparente (TCO), um semicondutor do tipo-n degenerado com boa condutividade elétrica e alta transparência no espectro do visível. Os TCOs em dispositivos de CIGS com alta eficiência são geralmente fabricados com estruturas de bicamadas, tais como as de óxido de zinco dopadas e não dopadas com alumínio (ZnO/ZnO:Al). Para melhorar a coleta de portadores, uma grade metálica é usada sobre o TCO (CHOPRA et al., 2004), por exemplo, Cr/Ag, onde o papel do cromo é de promover aderência ao substrato, finalizando assim o dispositivo solar com a configuração substrato/Mo/CIGS/CdS/ZnO/ZnO:Al/Cr/Ag.

Este trabalho apresenta as propriedades de filmes de CIGS e de Mo crescidos por pulverização catódica RF com magnetron no Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia (LFF/IME) para fabricação de células solares de CIGS. A ênfase foi dada nos filmes Mo/CIGS porque as outras camadas da célula já foram tema de dissertação no LFF/IME (LOPES, 2016 e FERNANDES, 2009). Estes filmes também foram crescidos sobre substratos de vidro e aço inoxidável no Florida Solar Energy Center (FSEC) pelo grupo do Prof. Neelkanth Gurupad Dhere, que participa de um projeto colaborativo com o LFF-IME. Dois conjuntos de dispositivos inacabados foram fornecidos pelo FSEC: i) estrutura vidro/Mo/CIGS/CdS, sobre a

qual foram depositados no IME os contatos frontais transparentes (ZnO/ZnO:Al) e a grade de contato (Cr/Ag), finalizando o dispositivo FSEC_IME_VIDRO; ii) estrutura SS/Mo/CIGS, sobre a qual foram depositados no IME o filme semiconductor tipo-n de CdS, os contatos frontais transparentes (ZnO/ZnO:Al) e a grade de contato (Cr/Ag), finalizando o dispositivo FSEC_IME_SS.

1.2 OBJETIVOS

O trabalho teve por objetivo fabricar e caracterizar células solares de CIGS. Mais especificamente, esta dissertação teve por objetivos:

i) finalizar as estruturas inacabadas depositadas no FSEC sobre substratos de vidro (vidro/Mo/CIGS/CdS) e de aço inoxidável (SS/Mo/CIGS) para obtenção da célula solar de CIGS (substrato/Mo/CIGS/CdS/ZnO/ZnO:Al/Cr/Ag);

ii) obter as curvas características I x V e a resposta espectral dos dispositivos a fim de se comparar o desempenho dos dispositivos crescidos sobre substratos de vidro e SS;

iii) depositar e estudar as propriedades de filmes de Mo e CIGS para implantar o processo de fabricação de células de CIGS, via pulverização catódica RF com magnetron, no LFF-IME.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 FILMES FINOS DE CIS E SUAS LIGAS

Dentre as ligas ternárias de cobre para aplicação em células solares, as que despertaram maior interesse tecnológico foram o CuInSe_2 , o CuInTe_2 e o CuInS_2 , porque possuem banda proibida direta, o que minimiza os requisitos para o comprimento de difusão dos portadores minoritários e conseqüentemente a espessura da camada absorvedora (KAZMERSKI, 1997). Além disso, a estrutura cristalina e a afinidade eletrônica destes materiais têm combinações adequadas com diversas camadas janelas de tipo-n. Estes materiais podem ser produzidos como tipo-n ou tipo-p, dependendo de sua razão estequiométrica, com uma ampla gama de propriedades eletro-ópticas.

O coeficiente de absorção do CIS é um dos maiores entre os semicondutores, como se pode ver na Figura 2.1, com valores medidos de $1,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Ele possui uma banda proibida de 1,02 eV, como pode ser visto na Figura 2.2 (nesta Figura, o CuInSe_2 é chamado de CISe), e as suas propriedades eletro-ópticas são extremamente estáveis, mesmo quando exposto por longos períodos a ambientes normais (KAZMERSKI, 1997).

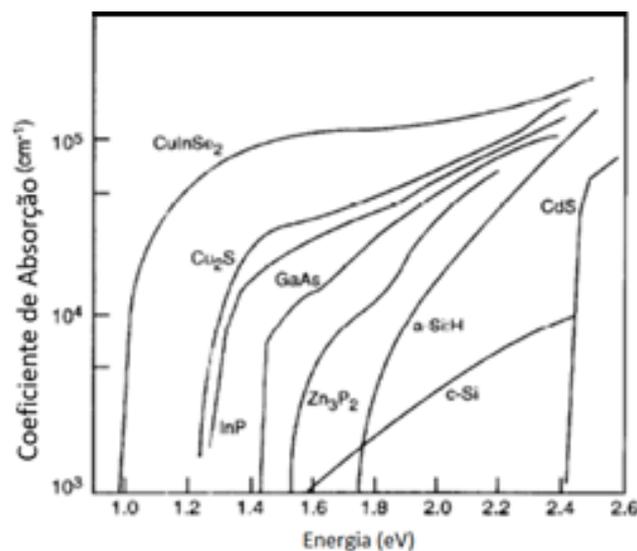


FIG 2.1 Coeficiente de absorção de materiais utilizados em células solares fotovoltaicas em função da energia (Adaptado de: KAZMERSKI, 1997).

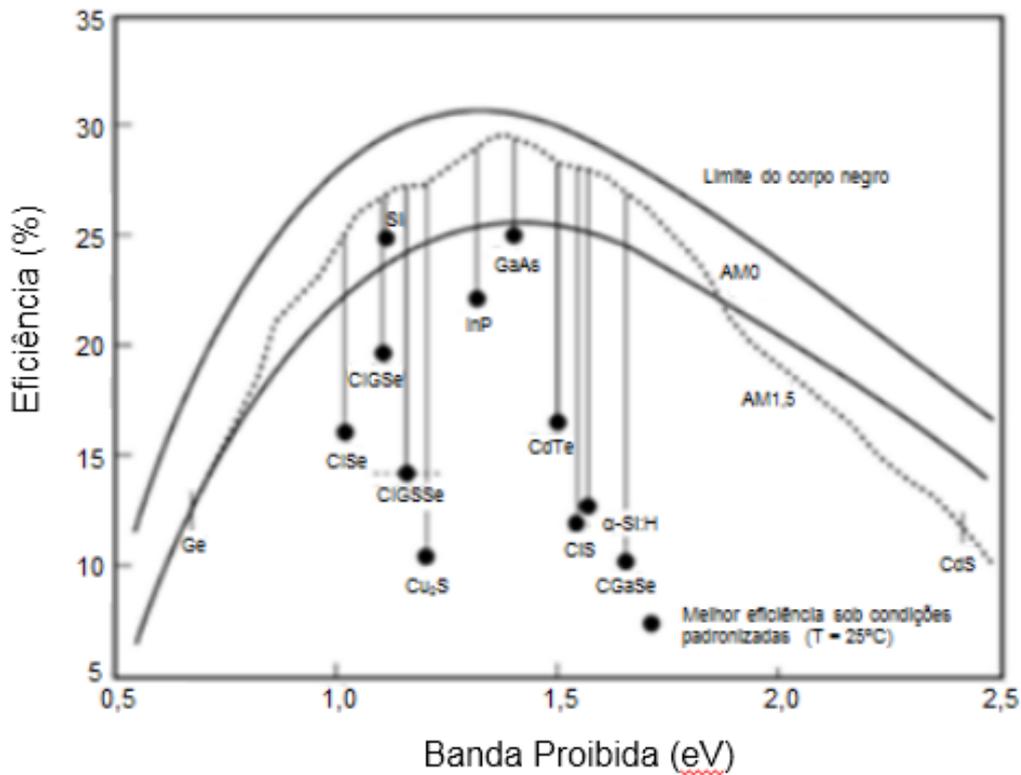
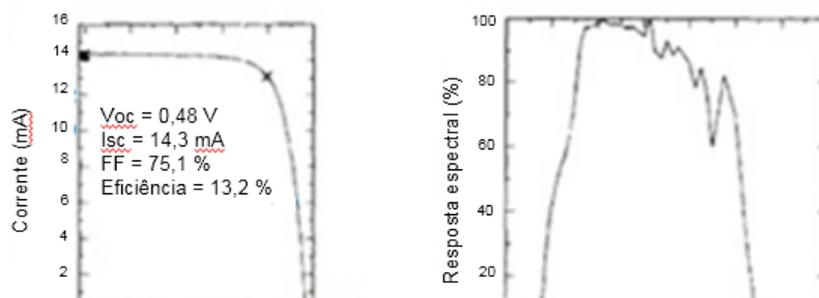


FIG 2.2. Curva teórica da eficiência solar máxima em função da banda proibida do semicondutor absorvedor (Adaptado de: KAZMERSKI, 2005).

Na intenção de aumentar a banda proibida do CIS aproximando-a de valores em torno de 1,5 eV, que é o valor que fornece a maior eficiência teórica em homojunções (Figura 2.2), foi adicionado gálio (Ga), formando uma solução sólida substitucional de Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) (KAZMERSKI, 1997). No entanto, essa substituição tem uma concentração ideal de Ga, sendo verificado que concentrações de $\text{Ga} > 30\%$ produzem uma tensão de circuito aberto (V_{oc}) maior, mas a eficiência da célula é reduzida, pois a corrente foto gerada diminui com o aumento demasiado da banda proibida (KAZMERSKI, 1997). Então, utilizando-se uma concentração entre 25 – 30 % de Ga, uma banda proibida próxima de 1,15 - 1,20 eV é obtida, como pode ser visto na Figura 2.2. Foi observado que um gradiente de concentração de Ga, com uma alta concentração próximo ao contato de Mo e baixa concentração na região de superfície, provoca um aumento no valor de V_{oc} , em torno de 0,73 V (KAZMERSKI, 1997). O ganho nos parâmetros fotovoltaicos devido à adição do Ga pode ser visto na Figura 2.3, que mostra uma comparação entre as curvas corrente (I) - tensão (V) e resposta espectral do CIS e do CIGS.



(a)

(b)

FIG 2.3. Curva característica I-V e resposta espectral de células solares fotovoltaicas de: (a) CIS; (b) CIGS
(Adaptado de: KAZMERSKI, 1997).

2.2 CONFIGURAÇÃO DAS CÉLULAS CIS/CIGS

Após a otimização do CIS, definindo a composição ideal do CIGS para maximização dos parâmetros fotovoltaicos, deve-se otimizar a configuração da célula para produzir o máximo de eficiência. Uma célula típica otimizada de CIGS pode ser vista na Figura 2.4, com todas as camadas que serão descritas adiante.

Há, basicamente, dois tipos de estruturas de células solares: substrato, em que a luz incide no lado contrário ao substrato, e superstrato, em que a luz incide no substrato. Ambas as estruturas podem ser vistas na Figura 2.5. As células de CIGS mais eficientes são depositadas na configuração substrato. As eficiências para cada configuração estão, em geral, na faixa de 10% (superstrato) e 19% (substrato) (CHOPRA et al., 2004). Na configuração superstrato, existe o risco de difusão do CdS para o CIGS devido à alta temperatura durante o crescimento do CIGS. Esse problema não existe na configuração substrato, pois o CdS é depositado sobre o CIGS por banho químico, uma técnica que não envolve altas temperaturas (CHOPRA et al., 2004).

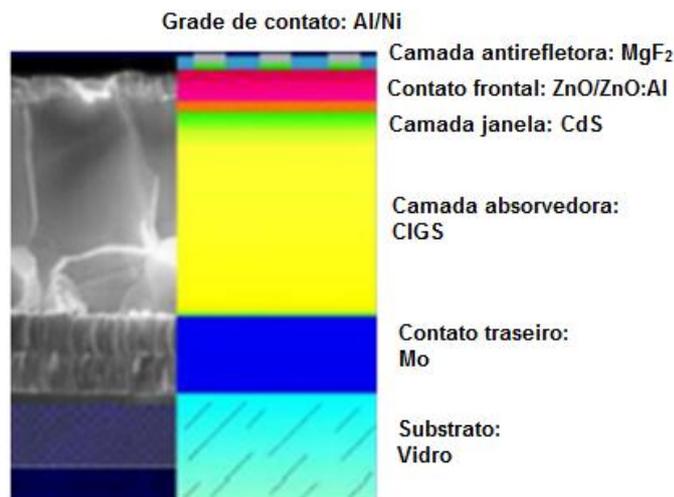


FIG 2.4. Esquema de uma célula solar fotovoltaica de CIGS, evidenciando a configuração de substrato, e uma micrografia da sua seção reta (Adaptado de: KAZMERSKI, 2005).

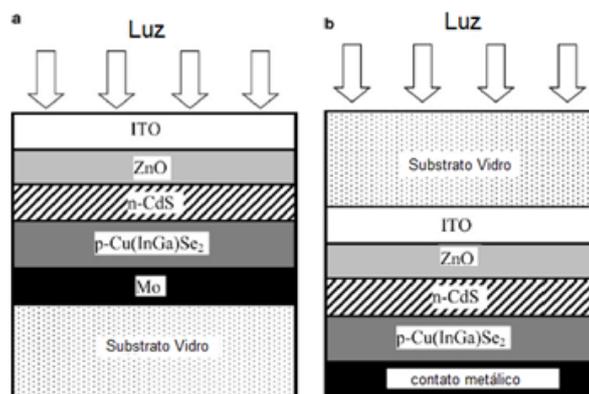


FIG 2.5. Ilustração das configurações de células solares fotovoltaicas: (a) substrato; (b) superstrato (Adaptado de: CHOPRA et al., 2004).

Inicialmente as células de CIGS eram depositadas somente sobre vidro de borossilicato revestidos com metal ou cerâmicas polidas, mas devido ao custo do borossilicato começaram a ser depositadas em vidros soda lime (KAZMERSKI, 1997). As células crescidas em vidros soda lime produziram as maiores eficiências, devido à presença de sódio na camada absorvedora, difundido do substrato para a mesma durante a deposição. Logo verificou-se que a presença e a concentração do Na influenciava na eficiência do dispositivo, pois ele facilitava o crescimento do grão e induzia um crescimento preferencial na direção [112]. Os resultados também indicaram a geração de um estado aceitador raso no interior da banda proibida, aumentando a concentração de portadores livres (KAZMERSKI, 1997).

Quando as células são depositadas sobre substratos flexíveis, como aço inoxidável (SS) ou polímeros, o Na não está naturalmente disponível nos substratos. Como o Na aumenta a eficiência da célula, ele é introduzido por difusão a partir de precursores, como NaF, Na₂S e Na₂Se, depositados antes ou durante o crescimento do CIGS. ISHIZUKA et al. (2009) desenvolveram uma técnica de deposição alcalina para formar uma camada fina de vidro de silicato alcalino (ASTL) em outros substratos. Quando uma camada de 100-120 nm de filme fino de vidro de soda lime (SLGTF) era depositada antes da camada do contato traseiro de Mo, observava-se um aumento na eficiência quântica externa e, conseqüentemente, na corrente fotogerada pelo dispositivo, como pode ser observado na Figura 2.6.

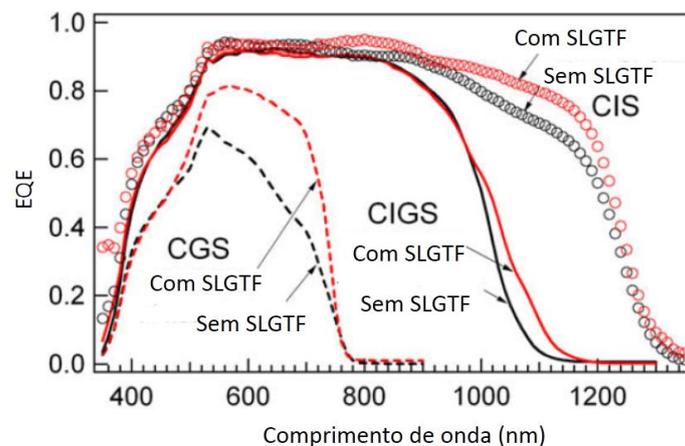


FIG 2.6. Eficiência quântica externa de células solares fotovoltaicas de CGS, CIGS e CIS fabricadas com e sem SLGTF (Adaptado de: ISHIZUKA et al., 2009).

Os substratos poliméricos não suportam as altas temperaturas ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) nas quais as células de CIGS de alta eficiência são produzidas. Já os substratos flexíveis de aço inoxidável (SS) têm a vantagem de suportar altas temperaturas, sendo assim muito promissores. Entretanto, alguns elementos do substrato SS, como o ferro, podem se difundir através do contato de Mo para a camada de CIGS durante o processamento a altas temperaturas, diminuindo os parâmetros fotovoltaicos, tais como, a tensão de circuito aberto (V_{oc}), a corrente de curto circuito (J_{sc}) e o fator de forma (FF). Para impedir a difusão do Fe, uma camada de Cr_2O_3 , que atua como barreira de difusão, foi proposta por SIM et al. (2016). Por exemplo, sem a barreira de difusão, os parâmetros típicos foram: $V_{oc} = 531\text{ mV}$, $J_{sc} = 22,9\text{ mA/cm}^2$, $\text{FF} = 70,5\%$, eficiência = 8,6 %; com a barreira, estes parâmetros evoluíram para $V_{oc} = 536\text{ mV}$, $J_{sc} = 27,7\text{ mA/cm}^2$, $\text{FF} = 71,6\%$ e eficiência = 10,6 %.

A fabricação da célula na configuração substrato tem início com a deposição do contato traseiro sobre o substrato. O material escolhido para contato deve formar uma junção ôhmica

com a camada absorvedora de CIGS depositada sobre ele, pois assim terá um comportamento linear de corrente versus tensão e uma baixa resistência, minimizando a potência dissipada por efeito Joule. Como a camada absorvedora de CIGS é tipo p, o metal escolhido para contato deve possuir uma função trabalho tão alta quanto a do CIGS ($\phi_{\text{Mo}} = 4,3 \text{ V}$, $\phi_{\text{CIGS}} = 5,46 \text{ V}$), porque este equilíbrio alinha o nível de Fermi entre o metal e o semiconductor, diminuindo a resistência em série da célula (CHOPRA et al., 2004). Devido à natureza inerte às condições corrosivas de deposição do CIGS, o metal usado é o Mo, formando um contato ôhmico devido à formação de uma fina camada interfacial de MoSe_2 durante a deposição do CIGS (CHOPRA et al., 2004).

No intuito de otimizar a deposição da camada de Mo, alguns autores investigaram o efeito da pressão de deposição na condutividade elétrica (BRIOT et al., 2018) e na aderência dos filmes depositados por pulverização catódica. HUANG et al. (2017) concluíram que filmes depositados em baixas pressões, em torno de $1 \cdot 10^{-3}$ Torr, apresentavam baixa resistência elétrica, mas possuíam baixa aderência ao substrato, enquanto que filmes depositados em pressões mais elevadas apresentavam alta resistência elétrica e alta aderência. Os autores então propuseram que o contato traseiro fosse formado por uma bicamada de Mo, cada uma com 500nm de espessura, sendo a camada inferior (substrato/Mo) depositada à alta pressão, entre $7,5 \cdot 10^{-3} - 14 \cdot 10^{-3}$ Torr, para conferir aderência ao substrato, e a camada superior (Mo/CIGS) depositada à baixa pressão, $1,5 \cdot 10^{-3}$ Torr, para formar o contato de baixa resistência.

O CIGS é a camada absorvedora da célula e o semiconductor do tipo-p da heterojunção, o CdS é a camada de janela e o semiconductor do tipo-n da heterojunção. O CdS tem por função primária formar uma junção PN com a camada absorvedora e, ao mesmo tempo, transmitir uma quantidade máxima de luz. A absorção de luz, e a consequente geração de portadores na camada janela, deve ser evitada, para produzir uma absorção máxima na camada absorvedora. Como o CdS tem banda proibida em torno de 2,5 eV, ele irá absorver os fótons mais energéticos, os de comprimento de onda pequenos, então, para se aumentar a resposta da célula do verde até o azul (comprimento de onda em torno de 400 nm), deve-se trabalhar com finas camadas de CdS, por volta de 50 nm (KAZMERSKI, 2005). Desta forma, fótons nesta faixa de comprimento de onda serão transmitidos para a camada de CIGS.

O CdS é normalmente depositado por banho químico (CBD), mas trabalhos atuais mostram que é possível obter o mesmo resultado utilizando deposição física a vapor (PVD). Para tal, a superfície do CIGS deve passar por um tratamento químico (CHOPRA et al., 2004).

Devido à toxicidade do Cd, seu uso foi limitado para menos de 0,01% por peso em equipamentos elétricos ou eletrônicos, na versão mais recente da Restrição de Substâncias Perigosas (RoHS) para produtos importados ou manufaturados na União Europeia (EU) (GARRIS et al., 2017). Essa restrição ainda não alcançou a manufatura ou instalação de células solares, mas há o risco futuro dela minar qualquer grande investimento em células dependentes de Cd. Por isso, estudos estão sendo feitos para reduzir a quantidade de Cd na camada janela ou até mesmo suprimi-la. Uma boa alternativa é o Zn(O,S), pois ele potencializa a corrente devido à sua grande banda proibida, por volta de 3,8 eV, possibilitando uma maior absorção do espectro pelo CIGS. Além do Zn(O,S) também pode ser utilizado uma camada híbrida de CdS/Zn(O,S) que respeite a restrição do RoHS (GARRIS et al., 2017). Os resultados podem ser vistos na Figura 2.7 e na Tabela 2.1.

Após a deposição da camada janela, é depositado o contato frontal, que geralmente é um óxido condutor transparente (TCO), um semiconductor do tipo-n degenerado com alta condutividade elétrica e alta transparência no espectro do visível. Dispositivos de CIGS de alta eficiência são geralmente fabricados com contatos frontais de bicamadas (CHOPRA et al., 2004), pois, como o CdS é depositado com espessura muito fina, é possível haver buracos no filme, o que permitiria a ligação direta do CIGS com o TCO. Neste caso, como a junção CIGS/TCO é uma junção de baixo Voc, isto prejudicaria a eficiência da célula. Para que isto não aconteça é depositada uma camada “tampão”, resistiva e fina, tal como o ZnO, e, em seguida, uma camada condutora.

Tabela 2.1: Parâmetros fotovoltaicos de células de CIGS com diferentes tipos de camada de janela (Adaptado de: GARRIS et al., 2017).

Camada de janela	Eficiência η (%)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)
CdS	16,3	656	32,9	75,6
Zn(O,S)	12,1	546	32,0	69,4
CdS/Zn(O,S) com aquecimento	16,4	666	32,9	75,8
CdS/Zn(O,S) sem aquecimento	12,2	585	32,1	65,0

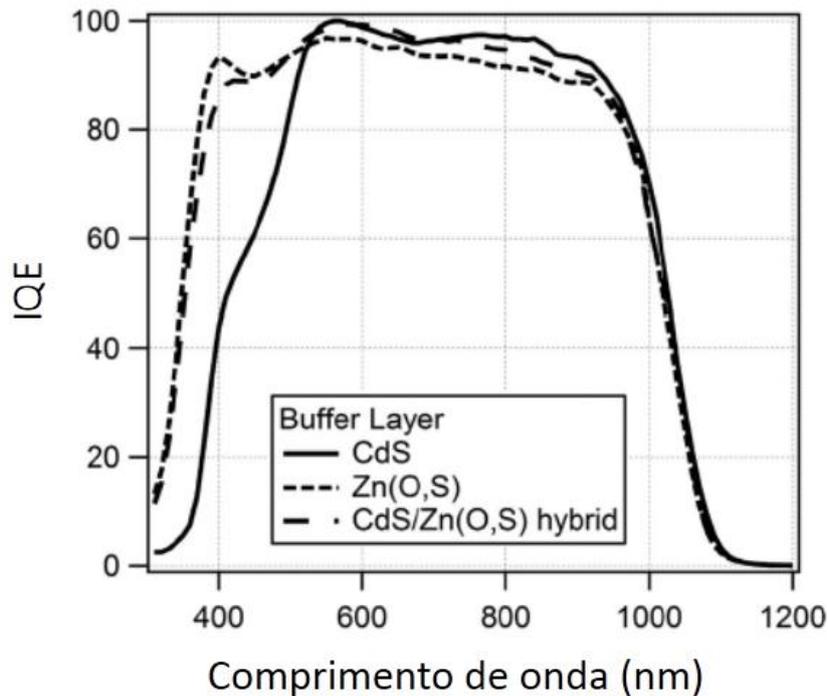


FIG 2.7. Eficiência quântica interna de células solares fotovoltaicas com diferentes tipos de camada janela (Adaptado de: GARRIS et al., 2017).

2.3 FILMES DE CIGS DEPOSITADOS POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

As células de CIGS mais eficientes são depositadas por co-deposição a partir da evaporação térmica de fontes individuais, seguida de um tratamento de selenização (LIANG et al., 2014). Entretanto, há várias dificuldades nesta técnica, como por exemplo, a obtenção de uniformidade de deposição em grandes áreas, o complexo controle dos parâmetros de deposição das diferentes fontes e a perda de material durante a deposição.

Outro método utilizado para obtenção de células de CIGS de alta eficiência é o da co-deposição de camadas precursoras por pulverização catódica, seguida de selenização (LIANG et al., 2014). Ele é capaz de preparar filmes de CIGS uniformes em uma grande área, com alta taxa de deposição, permitindo um ganho na fabricação em larga escala. As camadas precursoras podem ser In/CuGa, CuGa/In, CuGa/In/CuGa ou In/CuGa/In. Um exemplo seria a deposição da liga CuGa, seguida da deposição do In, ambas por pulverização catódica DC, obtendo assim

a bicamada precursora de CuGa/In. Para converter a camada precursora na camada absorvedora CIGS é necessário um processo de pós selenização em altas temperaturas.

Atualmente estudos estão sendo desenvolvidos para a produção de filmes de CIGS a partir de um único alvo quaternário por pulverização catódica com e sem pós tratamento de selenização.

Em filmes de CIGS fabricados por pulverização catódica com pós-tratamento de selenização, onde este tratamento é conduzido em temperaturas da ordem de 400-600 °C sob atmosfera de H₂Se ou de Se, observou-se que esta estratégia provoca um aumento no tamanho de grão do CIGS, aumento este que fica restrito à superfície do filme (PENG et al., 2017). Isto ocorre porque a qualidade do filme formado na superfície, com alta cristalinidade e densidade, contribui para torná-lo uma barreira de difusão, não permitindo que o H₂Se difunda para camadas mais internas. Esta camada cristalina superficial é conhecida como camada cristalina de alta qualidade (HQCL). Assim, inúmeros autores têm depositado os filmes na forma de bicamada de filmes individuais selenizados, com espessura da HQCL, para que os grãos sejam grandes desde a superfície até a interface CIGS/Mo. Esta técnica provocou um aumento na eficiência da célula, como pode ser visto na Figura 2.8, e na reposta espectral, como pode ser visto na Figura 2.9

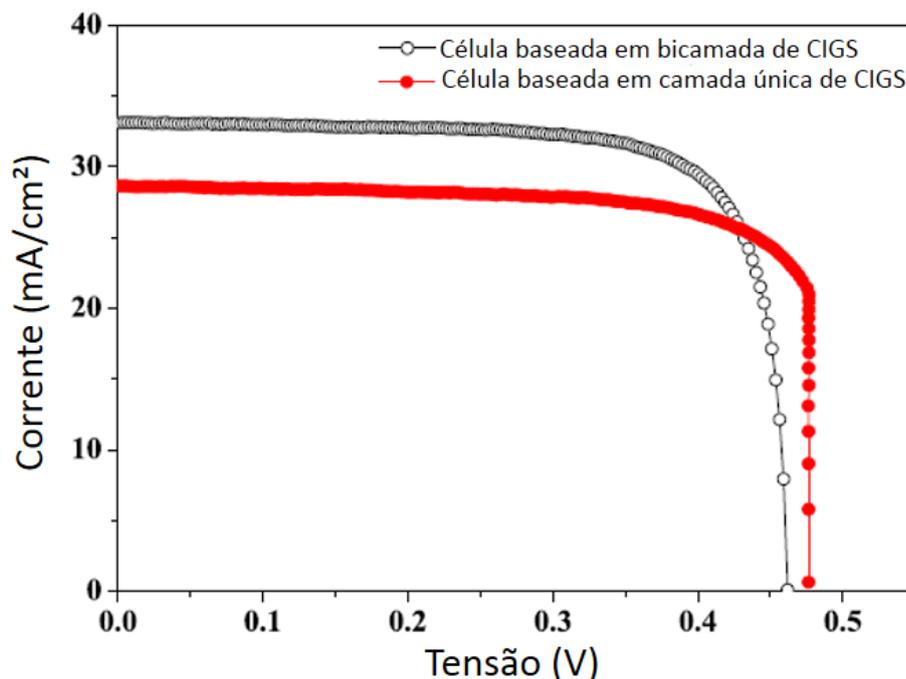


FIG 2.8. Curva característica J-V de células solares fotovoltaicas de CIGS com estrutura de camada única e de bicamada com a espessura da HQCL (Adaptado de: PENG et al., 2017).

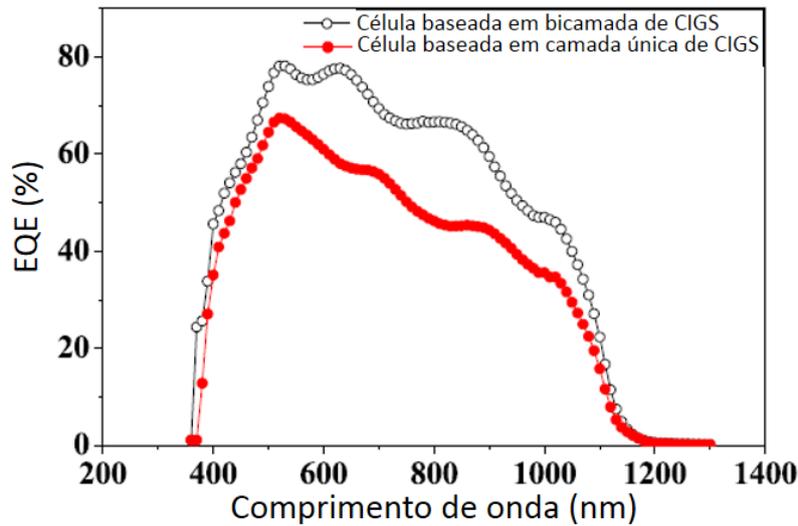


FIG 2.9. Eficiência quântica externa de células solares fotovoltaicas de CIGS com estrutura de camada única e de bicamada (Adaptado de: PENG et al., 2017).

Para otimizar a HQCL, alguns autores estudaram o efeito da concentração de Cu no crescimento de grão nos filmes de CIGS (PENG et al., 2017). Inicialmente os autores avaliaram esta concentração em filmes de CIS e posteriormente analisaram esse efeito sobre filmes de CIGS. O tamanho de grão aumentou com a concentração de Cu, como pode ser visto na Figura 2.10. O maior tamanho de grão, 1000nm, foi obtido para $Cu/In = 0,9$, como pode ser visto na Figura 2.10 (c). A razão pela qual o filme rico em Cu tem um maior tamanho de grão está relacionada com o aumento na concentração da fase Cu_xSe , pois acredita-se que em altas temperaturas esta fase é líquida, acelerando a difusão dos elementos do CIGS e facilitando o crescimento de grão (PENG et al., 2017).

As células analisadas por PENG et al. (2017) passavam pelo processo de pós-selenização, que é altamente tóxico. Devido à toxicidade do Se e do risco na pós-selenização, estudos estão sendo desenvolvidos para a produção de filmes de CIGS sem a necessidade deste processo. Entretanto, células solares de CIGS baseadas nessa técnica apresentam eficiências abaixo das convencionais (com pós selenização). Devido a isso, técnicas foram propostas para melhorar o desempenho desses dispositivos.

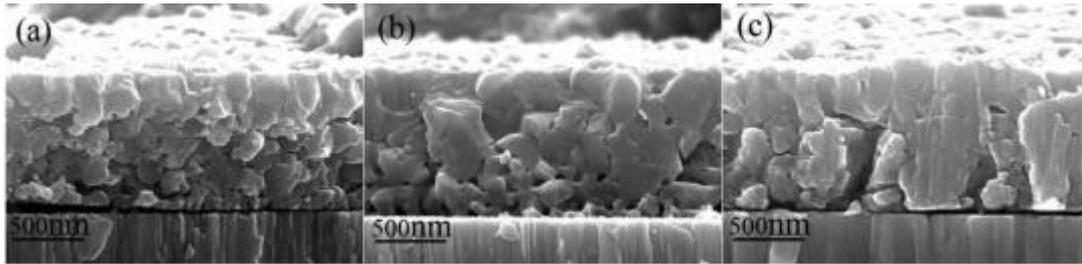


FIG 2.10. Micrografia transversal de filmes de CIS com concentrações diferentes: (a) Cu/In = 0,50; (b) Cu/In 0,84; (c) Cu/In = 0,90 (Adaptado de: PENG et al., 2017).

Para entender o fator limitante da eficiência, PARK et al. (2013) analisaram células fabricadas com filmes de CIGS depositados por co-deposição dos precursores Cu-Ga, In-Se, Cu-Se, via pulverização catódica, e submetidos posteriormente a um rápido tratamento térmico (RTA) sem selenização ($\text{CIGS}_{\text{RTA/noSe}}$) e as compararam com células convencionais, aquelas com tratamento de selenização ($\text{CIGS}_{\text{long/Se}}$). Os filmes de $\text{CIGS}_{\text{RTA/noSe}}$ tiveram um notório crescimento de grão, com grãos maiores do que os do filme como depositado, como pode ser visto na Figura 2.11. Entretanto, os grãos da superfície eram menores do que os do interior do filme (Figura 2.11 (b) e (c)), provocando uma diferença nas propriedades eletro-ópticas entre a superfície e o volume.

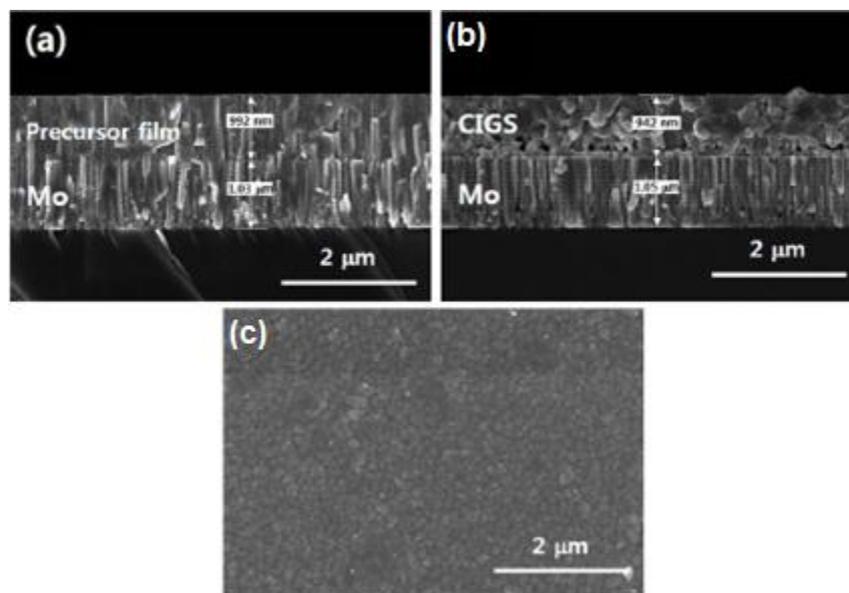


FIG 2.11. Micrografia de filmes de CIGS fabricados por co-deposição via pulverização catódica dos precursores Cu-Ga, In-Se, Cu-Se: (a) seção transversal do filme como depositado; (b) seção transversal do filme após tratamento RTA sem selênio; (c) visão superficial do filme após tratamento RTA sem selênio (Adaptado de: PARK et al., 2013).

A célula solar feita com os filmes de $\text{CIGS}_{\text{RTA/noSe}}$ apresentou uma eficiência de 6,48 % bem abaixo da eficiência das células convencionais, em torno de 10 %. Para entender o que provocou essa baixa eficiência, PARK et al. (2013) fabricaram uma célula de CIGS convencional ($\text{CIGS}_{\text{long/Se}}$). Inicialmente, analisaram a morfologia, que está mostrada na Figura 2.12. Comparando as morfologias dos filmes $\text{CIGS}_{\text{RTA/noSe}}$ e $\text{CIGS}_{\text{long/Se}}$, os autores perceberam uma diferença entre os tamanhos de grão. O tamanho de grão do filme $\text{CIGS}_{\text{long/Se}}$ está por volta de 800-900 nm e os grãos da superfície e do interior do filme são similares, como observado na Figura 2.12. A célula baseada neste filme teve uma eficiência de 10,90 % (PARK et al., 2013).

Sabendo que o desempenho de células solares de CIGS com eficiências abaixo de 16 % não depende do tamanho dos grãos do filme da camada absorvedora, os autores analisaram as propriedades da superfície dos filmes de $\text{CIGS}_{\text{RTA/noSe}}$ e $\text{CIGS}_{\text{long/Se}}$ e da junção CIGS/CdS em vez de as propriedades do interior do filme, verificando a condutância em paralelo (G), a resistência em série e o fator do diodo (A) (extraídos da curva J-V) (PARK et al., 2013).

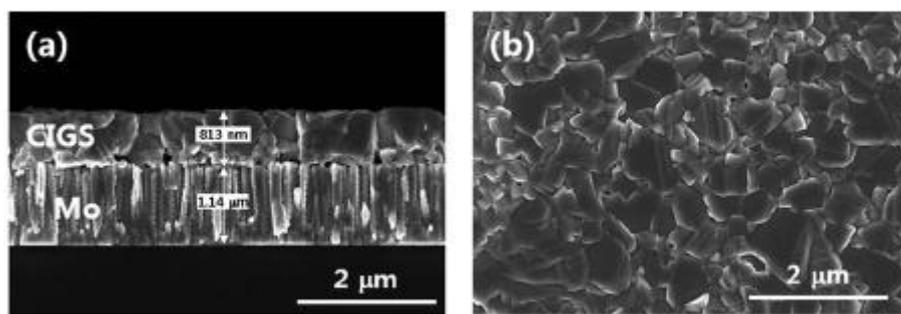


FIG 2.12. Micrografia de filmes de CIGS fabricados por co-deposição via pulverização catódica dos precursores Cu-Ga, In-Se e Cu-Se após tratamento convencional na presença de selênio: (a) seção transversal; (b) visão superficial (Adaptado de: PARK et al., 2013).

Os resultados mostraram que os dispositivos com $\text{CIGS}_{\text{RTA/noSe}}$ apresentaram alta perda de corrente, presumivelmente, devido à junção CIGS/CdS do dispositivo. Também apresentaram uma resistência em série menor do que a dos dispositivos $\text{CIGS}_{\text{long/Se}}$, confirmando que a baixa eficiência não pode ser atribuída apenas ao tamanho dos grãos, e um alto valor do fator do diodo (excedendo 2), que indica a presença de uma recombinação significativa (PARK et al., 2013). Então, o desempenho inferior do $\text{CIGS}_{\text{RTA/noSe}}$ é devido às propriedades inferiores da superfície do filme absorvedor (e então da baixa qualidade da junção CIGS/CdS) ao invés das propriedades do interior do filme. Isto é devido à presença de defeitos doadores, provocados

pelas vacâncias de Se, ocorridos por causa da evaporação do mesmo na superfície do filme durante o tratamento térmico sem selenização (PARK et al., 2013).

Como visto, o tamanho do grão de filmes de CIGS depositados por pulverização catódica sem pós selenização é bem menor do que o dos filmes produzidos de maneira convencional. Devido a isto, FRANTZ et al. (2011) estudaram o efeito da potência de deposição na morfologia de filmes de CIGS fabricados por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS estequiométrico ($\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$) com substrato aquecido a $550\text{ }^\circ\text{C}$ sem pós selenização. Eles afirmaram que o tamanho do grão aumentou com potência na faixa de 100 a 200 W, que também produziu grãos mais uniformes e bem definidos, proporcionando uma superfície mais uniforme (Figura 2.13). Devido a isso, a eficiência aumentou, como pode ser visto na Figura 2.14 (FRANTZ et al., 2013).

KONG et al. (2013, 2014) estudaram o efeito da pressão e da potência de deposição, além da temperatura do substrato nas propriedades dos filmes de CIGS depositados por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS. Eles constataram que a intensidade do pico [112] do CIGS aumentava com a temperatura até $500\text{ }^\circ\text{C}$, onde a intensidade diminuiu suavemente e uma segunda fase era observada, como pode ser visto na Figura 2.15, significando que a temperatura do substrato a partir de $500\text{ }^\circ\text{C}$, tem efeito negativo na cristalinidade do filme (KONG et al., 2013).

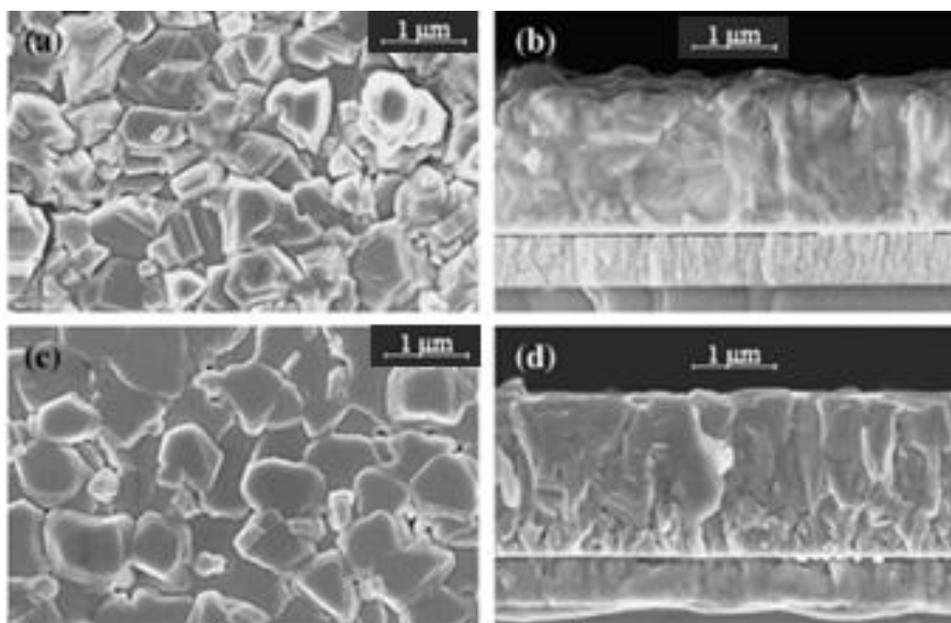


FIG 2.13. Micrografia de filmes de CIGS depositados por pulverização catódica sem pós-selenização a:

- (a) 100W, visão superficial; (b) 100W, seção transversal; (c) 200W, visão superficial; (d) 200W, seção transversal (Adaptado de: FRANTZ et al., 2011).

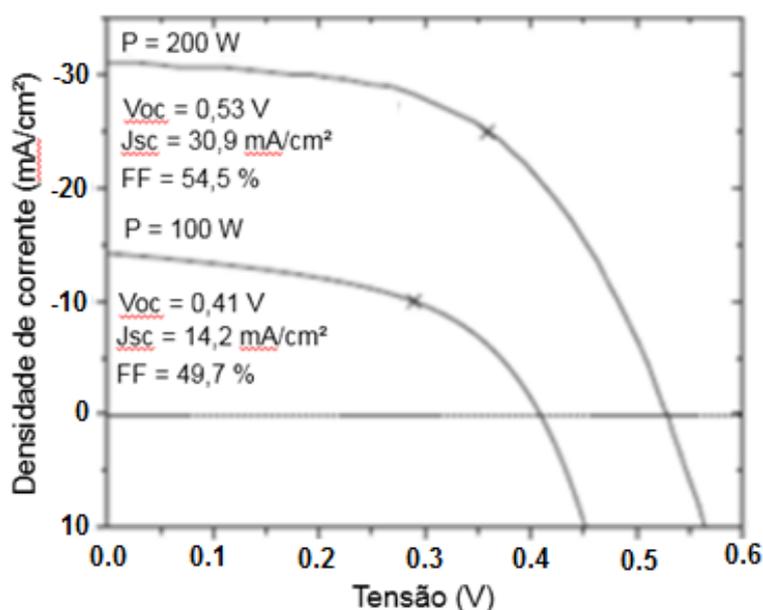


FIG 2.14. Curva característica J-V de células solares fotovoltaicas fabricadas com filmes de CIGS depositados por pulverização catódica sem pós-selenização em potências diferentes (Adaptado de: FRANTZ et al., 2011).

KONG et al. (2013, 2014) estudaram o efeito da pressão e da potência de deposição, além da temperatura do substrato nas propriedades dos filmes de CIGS depositados por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS. Eles constataram que a intensidade do pico [112] do CIGS aumentava com a temperatura até 500 °C, onde a intensidade diminuiu suavemente e uma segunda fase era observada, como pode ser visto na Figura 2.15, significando que a temperatura do substrato a partir de 500 °C, tem efeito negativo na cristalinidade do filme (KONG et al., 2013).

Os autores afirmaram através da análise morfológica (Figura 2.16) que todos os filmes eram policristalinos com uma alta densidade de grãos e que o tamanho do grão aumentava com a temperatura do substrato, até 500 °C (KONG et al., 2013).

O pico principal [112] diminuiu com o aumento da potência na faixa de 60 a 120 W, como pode ser visto na Figura 2.17, indicando que a condição de deposição lenta, com baixas potências RF, é mais efetiva para filmes de boa cristalinidade. Este resultado foi confirmado pela análise morfológica, mostrada na Figura 2.18 (KONG et al., 2013). No entanto, este resultado não está de acordo com o discutido pelo FRANTZ et al. (2011). Provavelmente devido a temperatura de substrato e as condições de processamento serem diferentes.

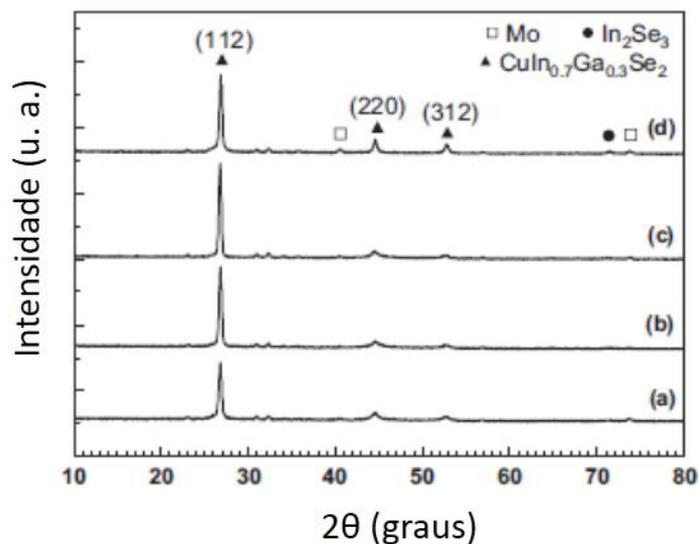


FIG 2.15. Difratomogramas de raios x de filmes de CIGS depositados a 80 W e 5 mTorr, por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS, em temperaturas diferentes: (a) 300 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C; (d) 550 °C (Adaptado de: KONG et al., 2013).

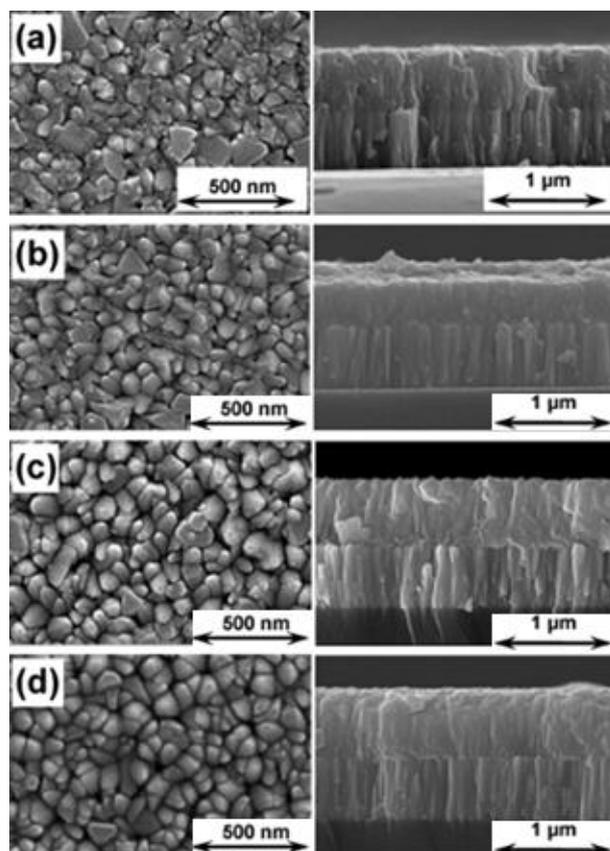


FIG 2.16. Micrografias transversal e superficial de filmes de CIGS depositados a 80 W e 5 mTorr por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS, em temperaturas diferentes: (a) 300 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C; (d) 550 °C (Adaptado de: KONG et al., 2013).

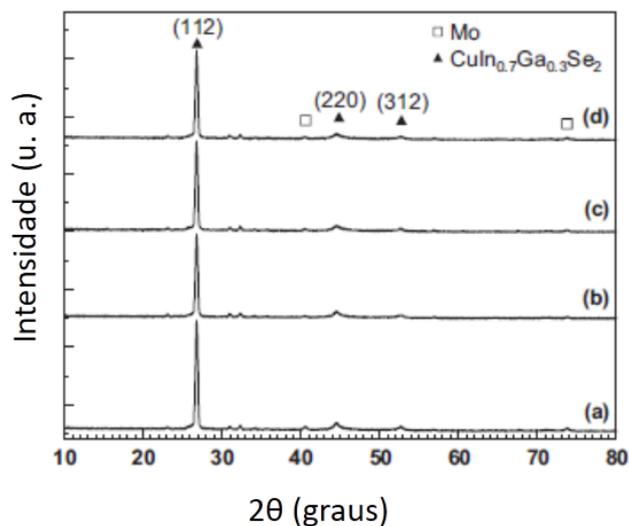


FIG 2.17. Difratoformas de raios x de filmes de CIGS depositados a 5 mTorr com 500 °C, de temperatura de substrato, por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS em potências diferentes: (a) 60 W; (b) 80 W; (c) 100 W; (d) 120 W (Adaptado de: KONG et al., 2013).

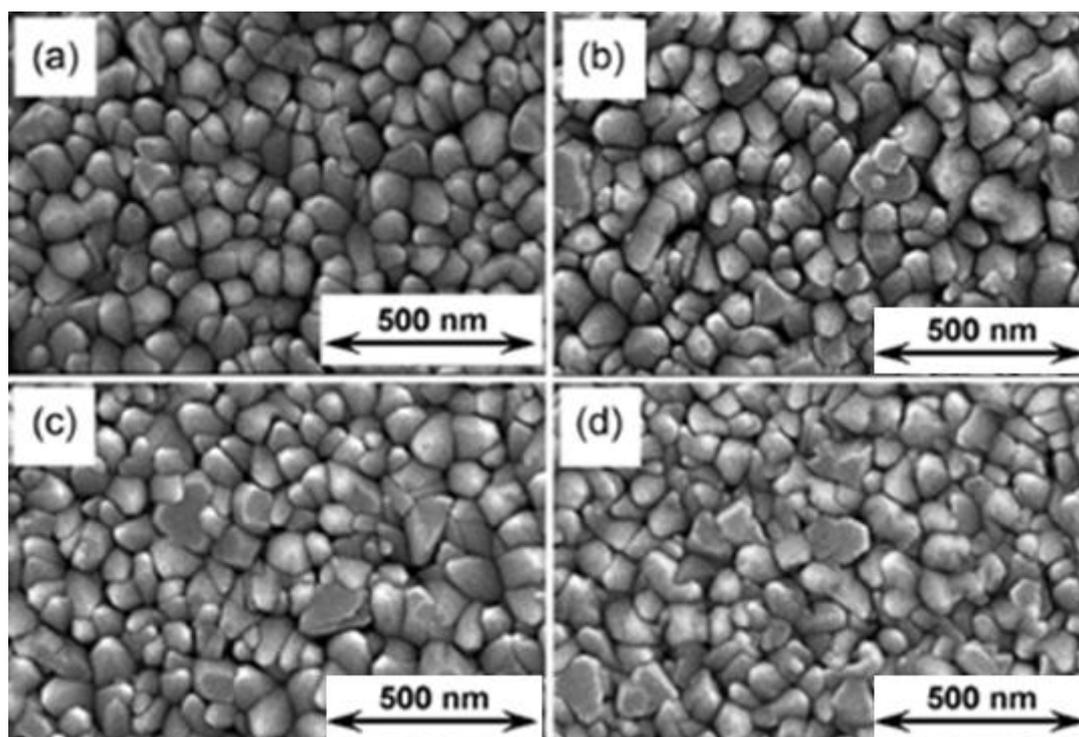


FIG 2.18. Micrografia superficial de filmes de CIGS depositados a 5 mTorr com 500 °C, de temperatura de substrato, por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS em potências diferentes: (a) 60 W; (b) 80 W; (c) 100 W; (d) 120 W (Adaptado de: KONG et al., 2013).

A intensidade do pico [112] aumentou com a pressão, indicando novamente que baixas taxas de deposição (altas pressões), provocaram uma melhora na cristalinidade, como pode ser observado na Figura 2.19 (KONG et al., 2013).

Confirmando este resultado, a análise morfológica mostrou que a baixas pressões os grãos não cresceram o suficiente, enquanto que filmes depositados a pressões mais elevadas, entre 5 mTorr e 10 mTorr, possuíam grãos maiores e mais definidos, como pode ser observado na Figura 2.20 (KONG et al., 2013).

Os autores concluíram que os melhores parâmetros de deposição foram 60 W, 10 mTorr e 500 °C de temperatura de substrato (KONG et al., 2014). Além disso, eles constataram que todos os filmes como depositados eram deficientes em Se e Cu, uma vez que a concentração do filme estequiométrico seria de 25 % de Cu, 25 % de In + Ga e 50 % de Se. A concentração de Cu diminuiu com o aumento da pressão, como se vê na Figura 2.21.

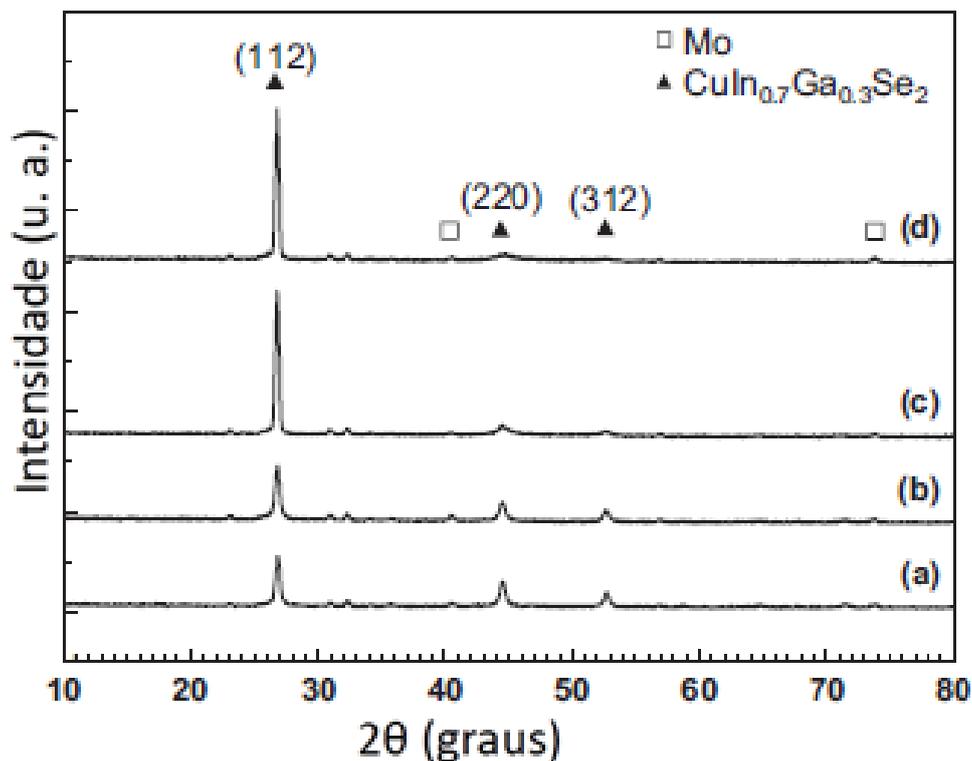


FIG 2.19. Difratogramas de raios x de filmes de CIGS depositados a 80 W com 500 °C, de temperatura de substrato, por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS a pressões diferentes: (a) 2 mTorr; (b) 2,5 mTorr; (c) 5 mTorr; (d) 10 mTorr (Adaptado de: KONG et al., 2013).

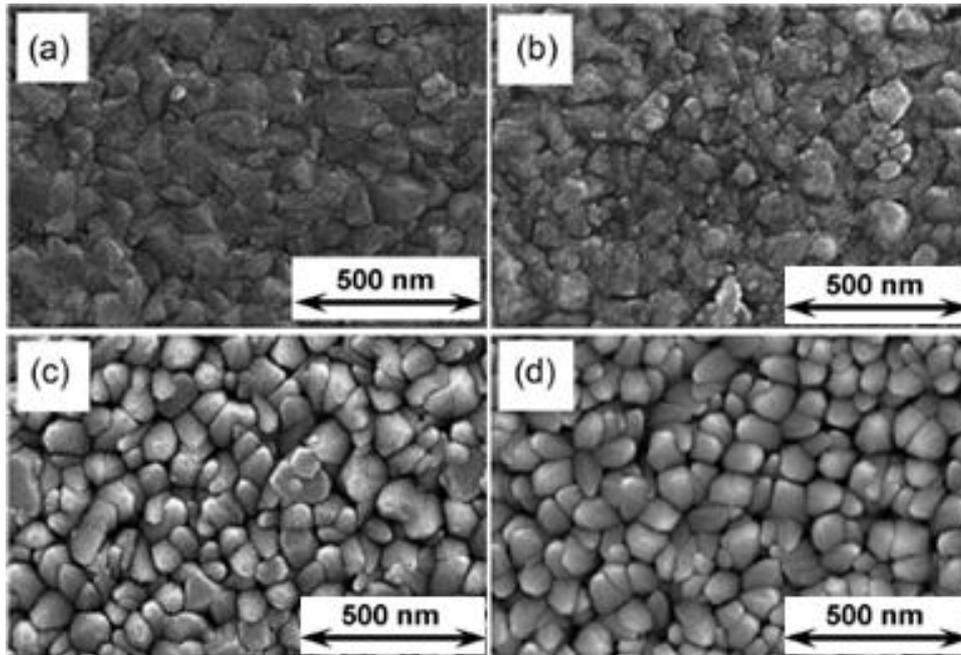


FIG 2.20. Micrografia superficial de filmes de CIGS depositados a 80 W com 500 °C, de temperatura de substrato, por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS a pressões diferentes: (a) 2 mTorr; (b) 2,5 mTorr; (c) 5 mTorr; (d) 10 mTorr (Adaptado de: KONG et al., 2013).

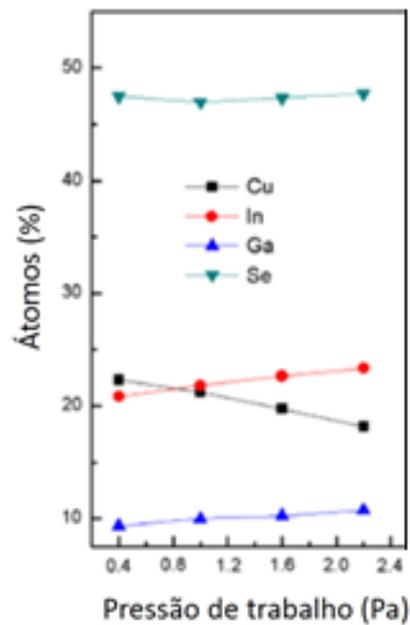


FIG 2.21. Concentrações atômicas em filmes de CIGS, obtidos por EDS, depositados a 80W com 500°C de temperatura de substrato por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS a pressões diferentes (Adaptado de: KONG et al., 2014).

LIANG et al. (2014) propuseram uma técnica para compensar a perda de Cu e melhorar o crescimento dos grãos. Para tal, depositaram um filme precursor de Cu com 150 nm antes da deposição do CIGS, esta feita por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS com 550 °C de temperatura de substrato. Isto resultou em uma melhor cristalização, como pode ser visto nas Figuras 2.22 e 2.23. Além disso, esta técnica provocou um aumento na eficiência da célula, como analisado na Figura 2.24.

XIAO et al. (2018) estudaram a morfologia e a microestrutura de filmes de CIGS ricos em Cu (CIGS/Cu+) depositados por pulverização catódica de alvo único quaternário de CIGS e um alvo de Cu puro, comparando-as com as de filmes de CIGS pobres em Cu (CIGS/Cu-) e de CIGS/Cu+ tratados termicamente na presença de In₂Se₃ depositado sobre o CIGS. Por fim, analisaram o efeito do tratamento com In₂Se₃ nos parâmetros fotovoltaicos. O exame morfológico mostrou que, dentre os três filmes avaliados, o CIGS/Cu- tem o menor tamanho de grão, enquanto que o CIGS/Cu+ e o filme tratado têm grãos com, aproximadamente, 1000 nm, como pode ser visto na Figura 2.25.

A proposta do tratamento é excluir a fase Cu_xSe. Esse efeito pode ser constatado na Figura 2.26. Além desses resultados, o tratamento aumentou os parâmetros fotovoltaicos, como pode ser notado na Figura 2.27 (XIAO et al., 2018).

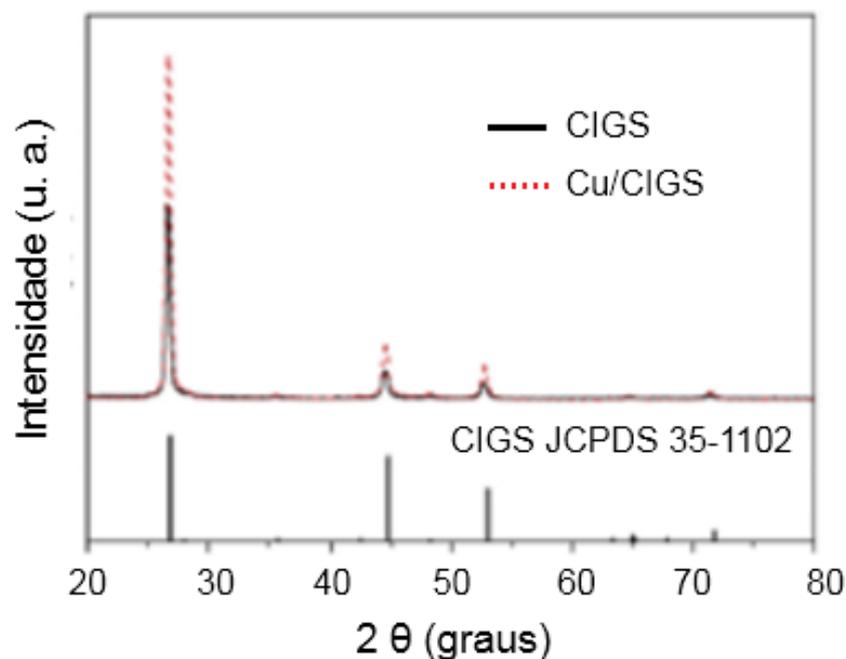


FIG 2.22. Difratomogramas de raios x de filmes de CIGS e Cu/CIGS depositados por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS (Adaptado de: LIANG et al., 2014).

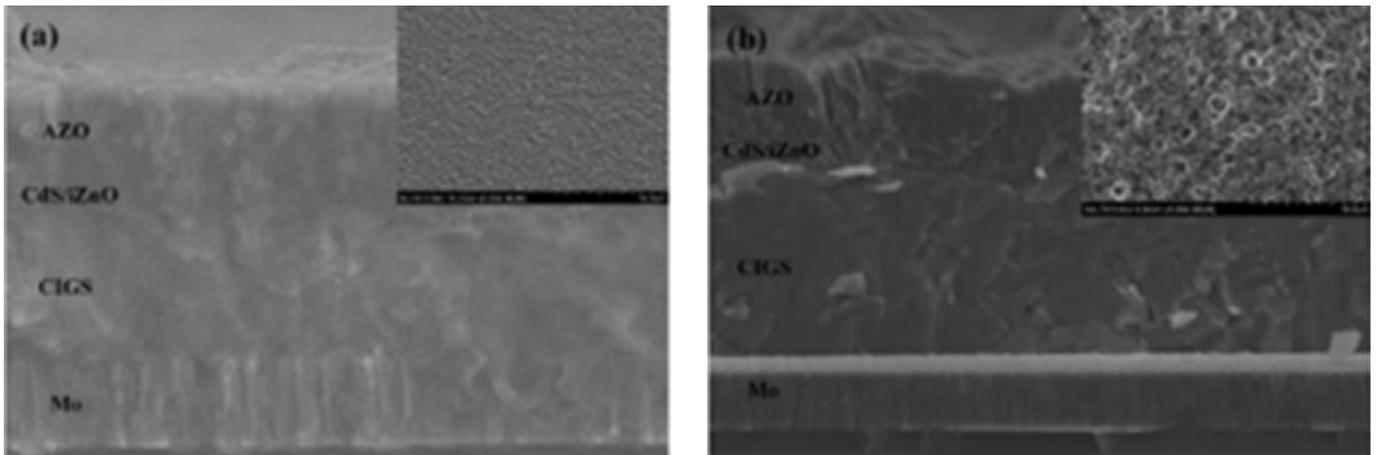


FIG 2.23. Micrografias superficial e transversal de filmes depositados por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS: (a) CIGS; (b) Cu/CIGS (Adaptado de: LIANG et al., 2014).

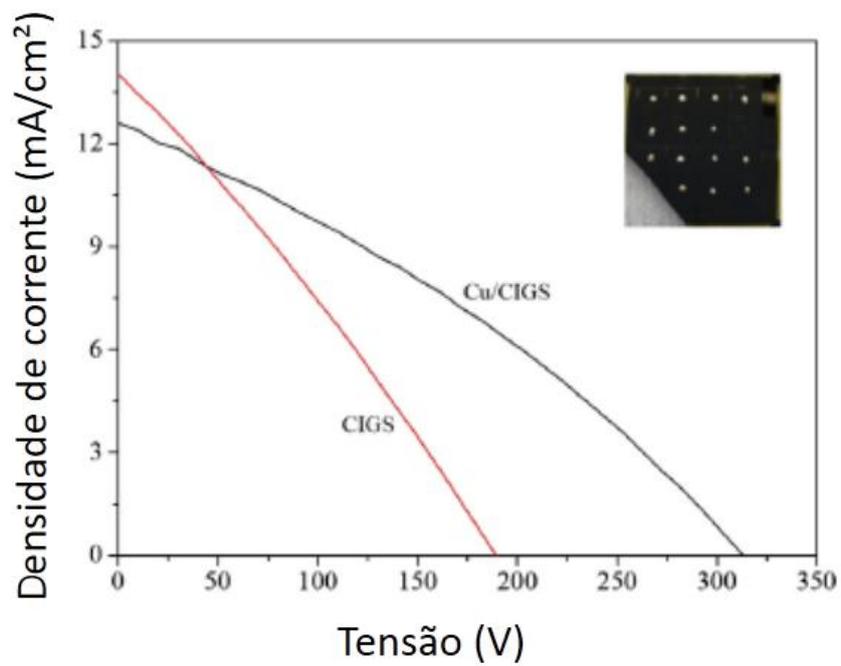


FIG 2.24. Curva característica J-V das células solares fotovoltaicas fabricadas com filmes de CIGS e Cu/CIGS depositados por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS (Adaptado de: LIANG et al., 2014)

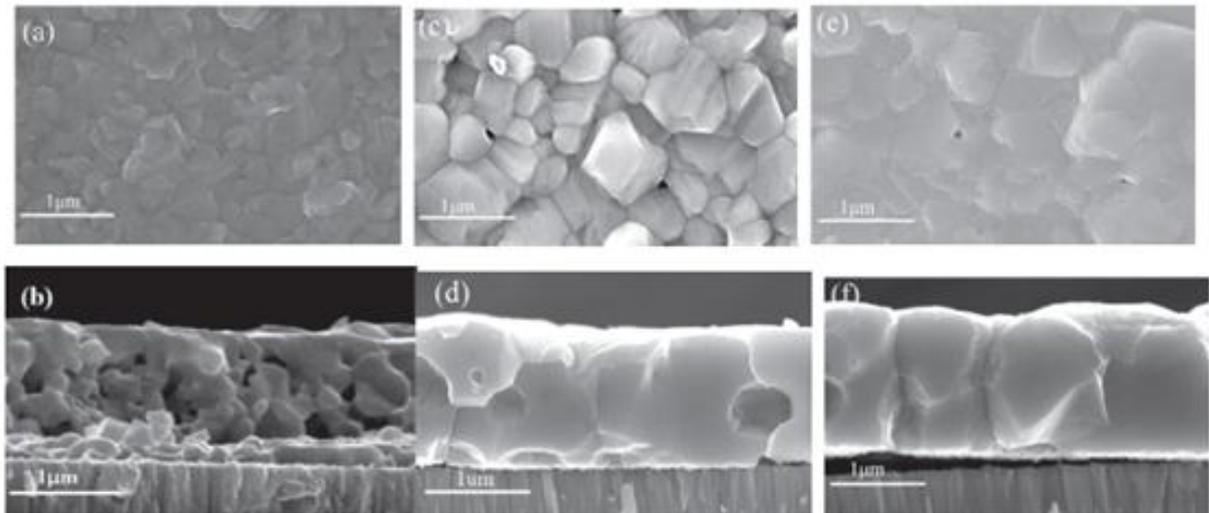


FIG 2.25. Micrografias de filmes depositados por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS: (a) CIGS/Cu-, visão superficial; (b) CIGS/Cu-, seção transversal; (c) CIGS/Cu+, visão superficial; (d) CIGS/Cu+, seção transversal; (e) CIGS/Cu+ tratado com In_2Se_3 , visão superficial; (f) CIGS/Cu+ tratado com In_2Se_3 , seção transversal (Adaptado de: XIAO et al., 2018).

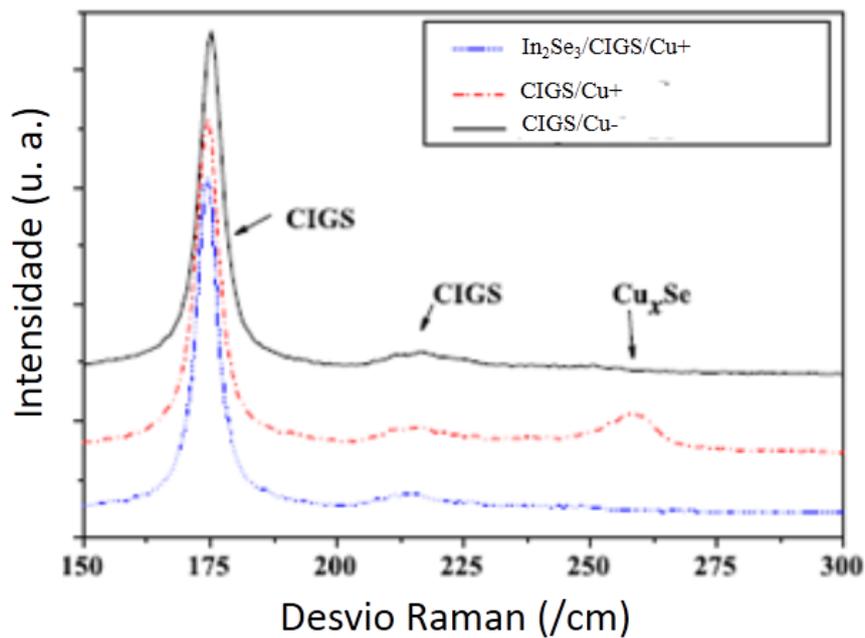


FIG 2.26. Espectros Raman de filmes de CIGS/Cu-, CIGS/Cu+ e CIGS/Cu+ tratados com In_2Se_3 depositados por pulverização catódica de um alvo único quaternário de CIGS (Adaptado de: XIAO et al., 2018).

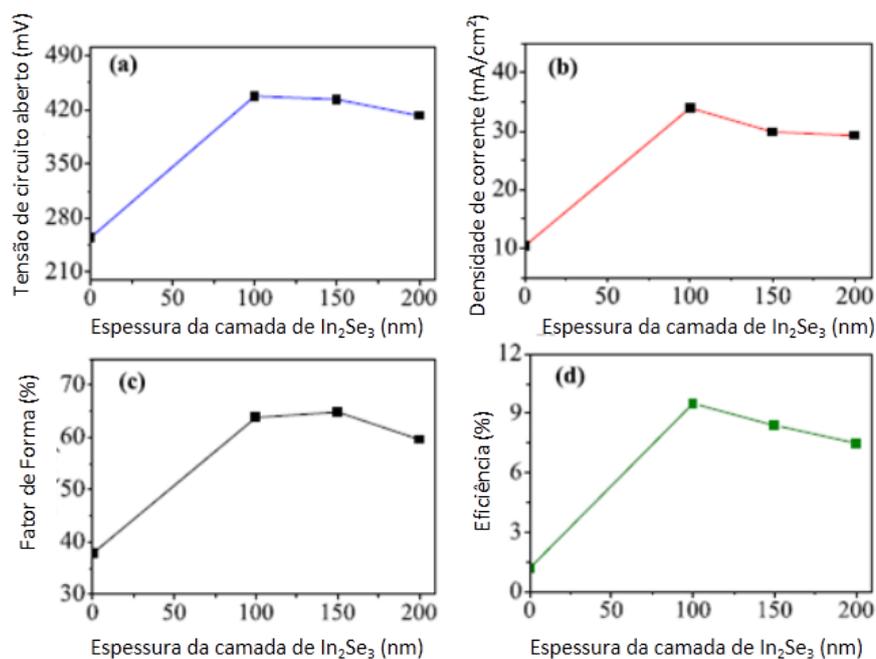


FIG 2.27. Variaçõo dos parâmetros fotovoltaicos de células solares fotovoltaicas de CIGS/Cu+ depositados por pulverizaçõo catódica de um alvo único quaternário de CIGS e tratados com In₂Se₃ em funçõo da espessura do In₂Se₃ (Adaptado de: XIAO et al., 2018).

ZHANG et al. (2017) estudaram o efeito de um filme de CIGS rico em Se (CIGS/Se+) na eficiência do dispositivo, comparando-o com um dispositivo fabricado com um filme pobre em Se (CIGS/Se-). Os filmes foram depositados por pulverizaçõo catódica de alvos únicos quaternários de e CIGS/Se-. Como primeiro efeito, o filme CIGS/Se+ tinha uma cristalinidade melhor, ao longo da direçõo [112], como afirmado pelo autor e mostrado na Figura 2.28, pois a largura a meia altura do pico do CIGS/Se+ é menor do que a do CIGS/Se-.

Os grãos do filme CIGS/Se+ são menores do que os do filme CIGS/Se-, como mostrado na Figura 2.29. Isto se dá pelo efeito da fase Cu_xSe, que auxilia no crescimento dos grãos. A sua presença está bem definida no espectro Raman, como observado na Figura 2.30.

Os autores também constataram que ambos os filmes são do tipo-p. A concentraçõo de portadores do filme CIGS/Se- foi maior do que a do CIGS/Se+, o que levou a mobilidade e a resistividade serem menores no CIGS/Se- do que no CIGS/Se+. Essas diferenças ocorrem por causa da formaçõo da fase Cu_xSe. Entretanto, o dispositivo de maior eficiência foi o fabricado com filme de CIGS/Se+ tratado a 550 °C (2,5% de eficiência), enquanto que o dispositivo pobre em Se apresentou uma eficiência de 1 %, como pode se ver na Figura 2.31. Esta baixa eficiência foi atribuída à fase condutora Cu_xSe que provocou uma pequena resistênça shunt e uma junçõo PN de baixa qualidade (ZHANG et al., 2017).

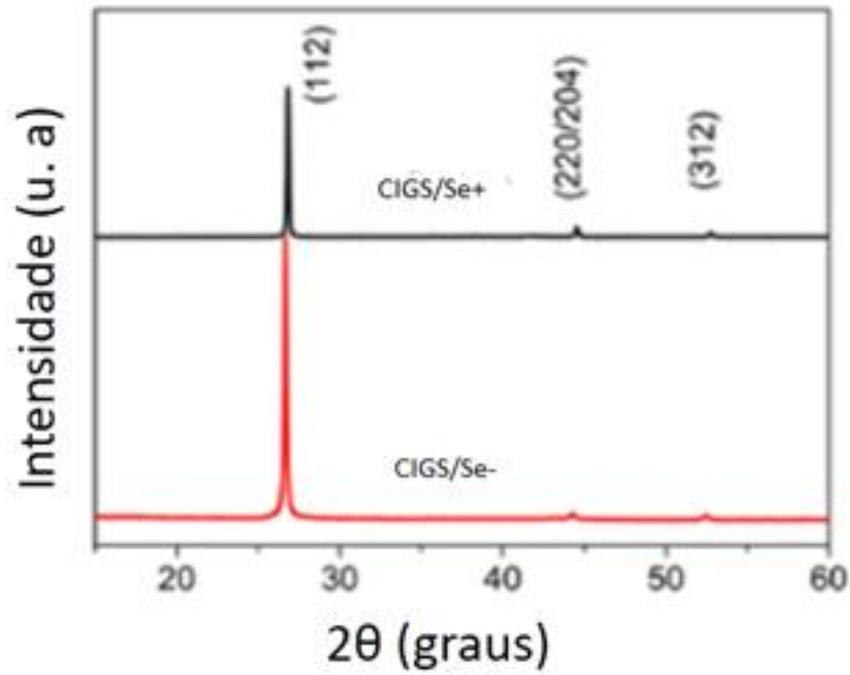


FIG 2.28. Difratogramas de raios x de filmes de CIGS/Se+ e CIGS/Se- depositados por pulverização catódica de alvos únicos quaternários (Adaptado de: ZHANG et al., 2017).

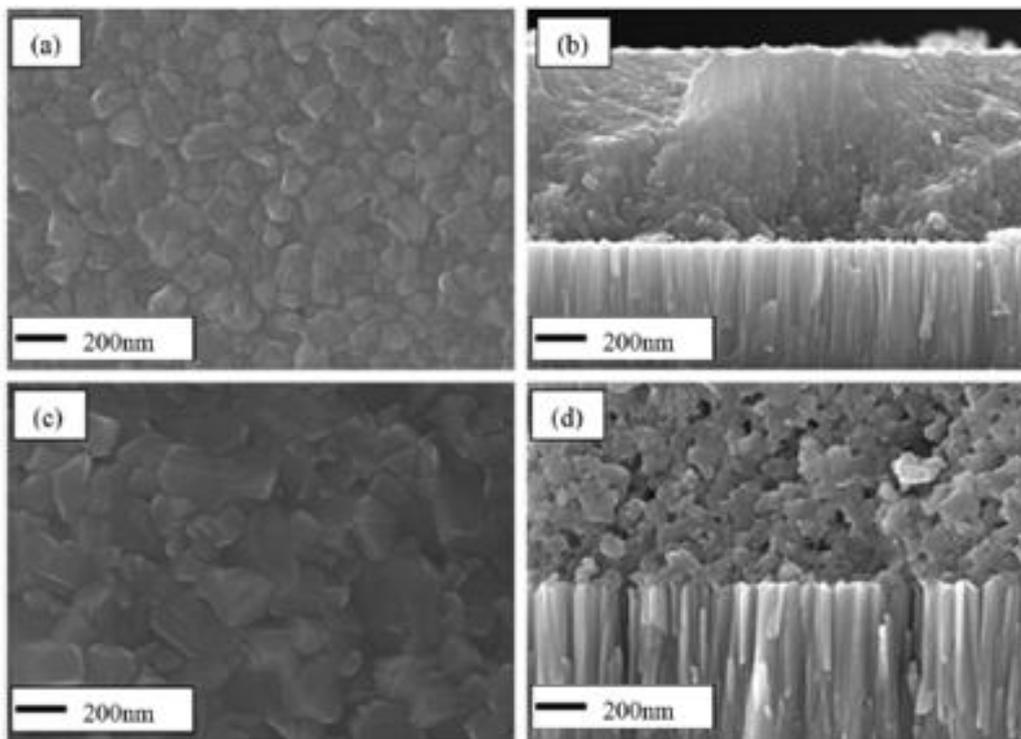


FIG 2.29. Micrografias de filmes de CIGS depositados por pulverização catódica de alvos únicos quaternários: (a) CIGS/Se+, visão superficial; (b) CIGS/Se+, seção transversal; (c) CIGS/Se-, visão superficial; (d) CIGS/Se-, seção transversal (Adaptado de: ZHANG et al., 2017).

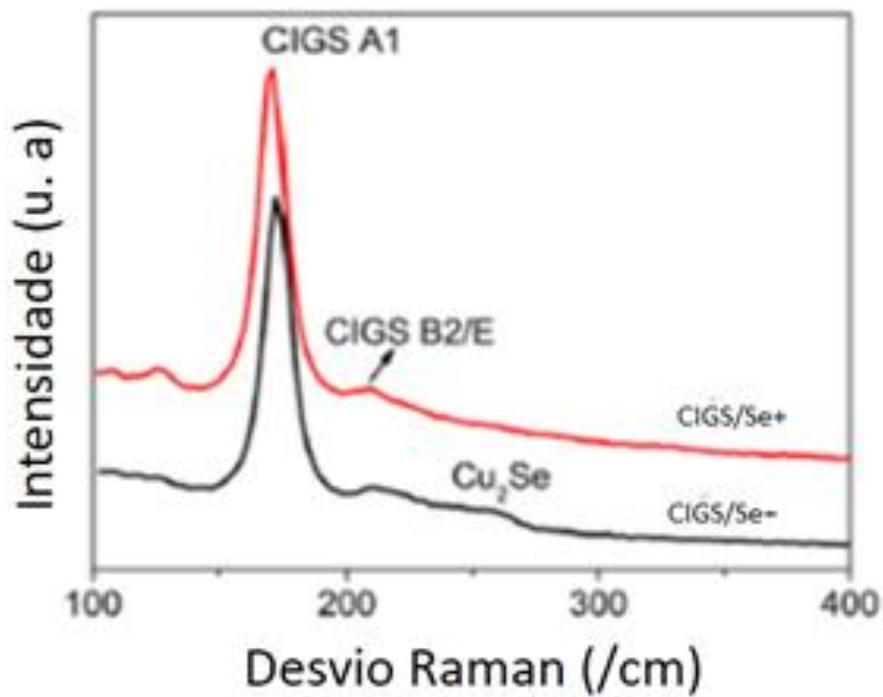


FIG 2.30. Espectros Raman dos filmes de CIGS/Se+ e CIGS/Se- depositados por pulverização catódica de alvos únicos quaternários (Adaptado de: ZHANG et al., 2017).

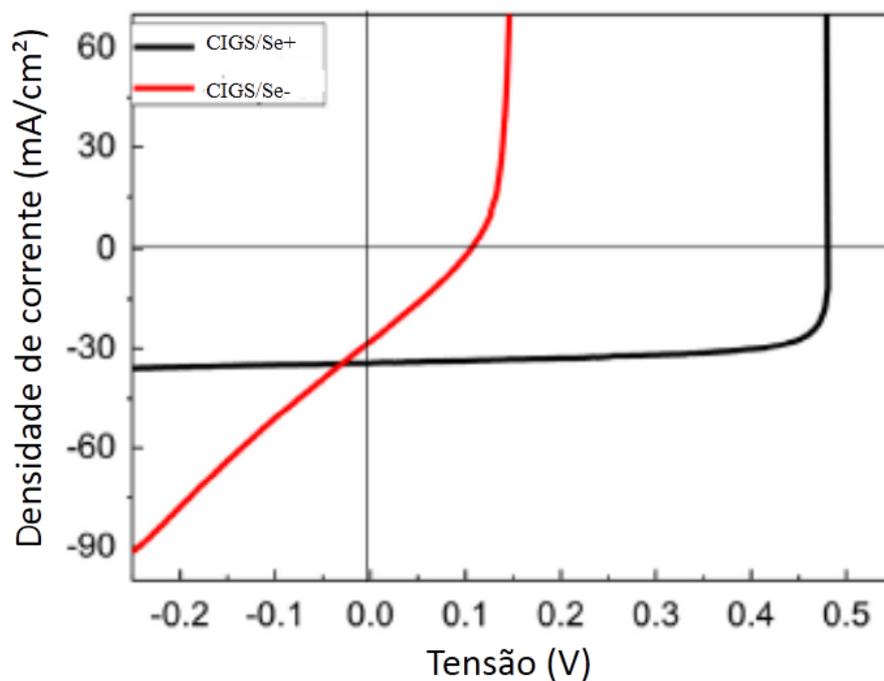


FIG 2.31. Curva característica J-V das células solares fotovoltaicas, de maior eficiência, fabricadas com filmes de CIGS/Se+ e CIGS/Se- depositados por pulverização catódica de alvos únicos quaternários. (Adaptado de: ZHANG et al., 2017).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CÉLULAS FSEC_IME_VIDRO

Estes dispositivos foram depositados parcialmente no FSEC em substratos de vidro de soda lime com 12,5 cm² com a seguinte configuração: vidro/Mo (1000 nm)/CIGS (2500 – 3000 nm)/CdS (50 nm). A camada de Mo, com espessura de 1000 nm, seguida pela camada de uma liga CuGa e pela de In, foram depositadas por pulverização catódica DC. As camadas de CuGa e In foram posteriormente selenizadas em uma mistura diluída de seleneto de dietil em nitrogênio, em um forno convencional a 500 °C, para formar a camada de tipo-p do semicondutor de CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ sobre a camada de Mo. A camada tipo-n da heterojunção, CdS, com espessura de 50 nm, foi preparada por deposição por banho químico, em uma solução de acetato de cádmio, tiouréia e hidróxido de amônio em água deionizada a 60-80 °C. Todas estas etapas foram realizadas no FSEC.

Esses dispositivos foram finalizados no IME, onde foi depositada a estrutura ZnO (50 nm)/ZnO:Al (800 nm)/Cr (50 nm)/Ag (1250 nm).

3.1.1 Deposição da bicamada de TCO (ZnO/ZnO:Al)

As deposições dos filmes de ZnO e de ZnO:Al foram feitas pela técnica de pulverização catódica por rádio frequência sem quebra de vácuo nas instalações do LFF/IME, seguindo os parâmetros descritos em estudos anteriores (LOPES, 2016). Foi utilizado o equipamento de pulverização catódica por rádio frequência construído no LFF com dois alvos, ZnO e ZnO:Al, da AJA International, dois catodos da MEIVAC, uma fonte de RF da AJA International, casador de impedância da AJA International, um controlador de cristal de quartzo da Sycon Instruments. Inicialmente foi feito um desbaste nos alvos de ZnO e ZnO:Al, para retirar possíveis impurezas. Após os desbastes, os filmes de ZnO:Al e ZnO foram depositados com uma potência de 120 W e 95 W, respectivamente. Os filmes foram crescidos sobre a estrutura vidro/Mo/CIGS/CdS e sobre vidro para medição de espessura. A espessura de cada camada foi previamente calibrada para alcançar as espessuras de: ZnO, 50 nm; ZnO:Al, 800 nm.

3.1.2 Deposição da grade de contato metálica

Para a grade metálica frontal, optou-se pelos filmes de Cr e Ag, pois estes eram os materiais utilizados no FSEC. As deposições dos filmes de Cr/Ag sobre a estrutura vidro/Mo/CIGS/CdS/ZnO/ZnO:Al foram feitas pelas técnicas de evaporação por feixe de elétrons ou resistiva do tipo flash com quebra de vácuo, utilizando a evaporadora Edwards, localizada no LFF/IME. Os parâmetros de deposição do Cr por evaporação de feixe de elétrons foram: temperatura – ambiente; corrente – 38 mA; pressão de base – 1.10^{-6} Torr; pressão de trabalho – 1.10^{-6} Torr. Os parâmetros de deposição do Ag por evaporação de feixe de elétrons foram: temperatura – ambiente; corrente – 39 mA; pressão de base – 9.10^{-7} Torr; pressão de trabalho – $1,5.10^{-6}$ Torr. Os parâmetros de deposição do Cr por evaporação resistiva do tipo flash foram: distância de trabalho – 13 cm; pressão de base – 4.10^{-5} Torr; corrente – 60 A. Os parâmetros de deposição do Ag por evaporação resistiva do tipo flash foram: distância de trabalho – 13 cm; pressão de base – 5.10^{-5} Torr; corrente – 130 A. Uma máscara mecânica fabricada no National Renewable Energy Laboratory (NREL) foi utilizada para definir as linhas de contato da grade. A espessura de cada camada foi previamente calibrada para alcançar as espessuras de: Cr, 50 nm; Ag, 1250 nm.

3.1.3 Finalização das células

Nove células com a configuração vidro/Mo/CIGS/CdS/ZnO/ZnO:Al/Cr/Ag foram isoladas ao longo de cada substrato de vidro, tal como mostra a Figura 3.1, o que permitiu a avaliação de vários dispositivos fabricados na mesma fornada. O isolamento entre as células foi feito por meio de riscos, os quais eram alinhados a partir de marcações de alinhamento contidas na máscara mecânica. Ao todo, foram caracterizadas as células solares de 3 substratos idênticos (I, II, III), porém fabricados em fornadas diferentes.

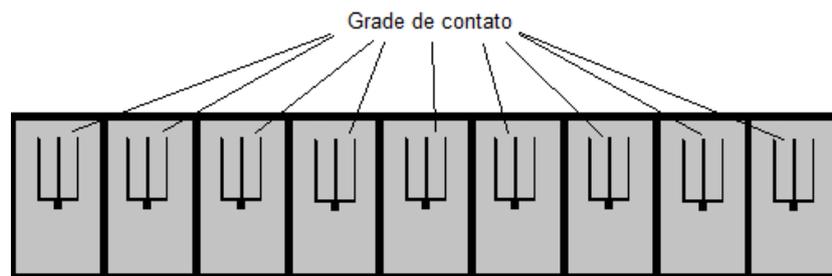


FIG. 3.1. Esquema das células fotovoltaicas de CIGS isoladas sobre o substrato de vidro.

3.2 CÉLULAS FSEC_IME_SS

Estes dispositivos foram depositados parcialmente no FSEC em substratos de aço inoxidável (SS), da mesma forma que nos substratos de vidro, com a seguinte configuração: SS/Mo/CIGS. Esses dispositivos foram finalizados no IME, onde foi depositada a estrutura CdS/ZnO/ZnO:Al/Cr/Ag. A estrutura ZnO/ZnO:Al/Cr/Ag foi depositada seguindo os mesmos passos descritos nos itens 3.1.1 e 3.1.2.

3.2.1 Deposição dos filmes de CdS

As deposições dos filmes de CdS foram feitas pela técnica CBD, que consiste em misturar um sal de cádmio e uma fonte de enxofre em solução para obter o CdS como produto da reação. Tal técnica foi utilizada, pois, além de ser utilizada no laboratório ela é reconhecida na literatura como a técnica que produz filmes com boa cobertura e células mais eficientes (CHOPRA et al., 2004).

Os seguintes materiais e equipamentos foram utilizados: placa aquecedora com agitador magnético, utilizada para o aquecimento e agitação da solução; vasilha de vidro Pyrex com cerca de 1 litro de óleo de silicone, utilizada para realizar o aquecimento em banho-maria da solução; béquer com capacidade de cerca de 250 ml, onde foram colocados os reagentes químicos; suporte de substratos e tampa de substratos de Teflon; termômetro de mercúrio, para medir a temperatura da solução; funil de vidro, usado para introduzir os reagentes na solução; dois variadores de tensão - Varivolt - para alimentação do aquecedor e do agitador magnético; medidor de pH – Oakton - utilizado para permitir o controle do pH da solução; pastilha de agitação magnética, utilizada no interior da solução para fornecer uma melhor homogeneização; capela de exaustão de gases - Quimis - no interior da qual todo o processo era realizado.

Os filmes finos de CdS foram depositados com 100 nm de espessura, seguindo a concentração e a relação de volume de reagentes na solução de deposição descrita em trabalhos anteriores (CRUZ et al., 2014). Inicialmente, 137,5 ml de água destilada, 6,0 ml de acetato de cádmio (0,033 M), 3,6 ml de acetato de amônia (1,0 M) e 6,0 ml de tiouréia (0,067 M) foram misturados. A temperatura do banho durante a deposição era 90 °C. Amônia (3,7 M) com volume variável foi usada para controlar o pH. A utilização da tiouréia, fonte de enxofre, foi dividida em quatro partes, onde inicialmente foi introduzido um quarto do volume e os demais

três quartos foram despejados a cada 10 minutos e o tempo de deposição foi de 50 min. Os substratos Mo/CIGS foram fixados a um suporte de Teflon (por intermédio de uma haste e um parafuso deste mesmo material), que foi colocado em um recipiente com água destilada (137,5 ml), de tal forma que os substratos ficaram completamente submersos na água. Uma pastilha de agitação magnética inserida na solução girava a uma velocidade controlada, sem, contudo, formar um movimento equivalente ao de um redemoinho d'água. Em seguida, o conjunto foi aquecido em um banho de óleo de silicone até que a água destilada alcançasse a temperatura de deposição. Convém ressaltar que o agitador magnético permaneceu ligado durante todo o processo de deposição. Durante o aquecimento dos substratos, e antes de ser atingida a temperatura de deposição, pôde-se observar o surgimento de pequenas bolhas de ar nas extremidades destes substratos e nas proximidades das hastes de Teflon utilizadas como suporte. Estas bolhas permaneciam durante toda a deposição. Para resolver este problema, foi realizado o seguinte procedimento: durante o aquecimento, assim que estas bolhas começavam a surgir, os substratos eram retirados da água e recolocados imediatamente diversas vezes, de forma lenta, até que estas bolhas desaparecessem por completo. Alcançada a temperatura de deposição, o processo de deposição de CdS teve seu início quando todos os reagentes foram acrescentados (momento no qual o cronômetro foi disparado). Assim, foram introduzidos, nesta ordem, o acetato de cádmio, o acetato de amônia e a amônia (esta última com a finalidade de controlar o pH). Com o pH ajustado no valor 9, foi feita a introdução da tiouréia, a qual deu efetivamente início à reação. Ao final da deposição, os substratos fixados em seus suportes foram retirados imediatamente da solução e colocados em um béquer com água destilada aquecida para serem enxaguados e levados ao ultrassom por 2 min. Terminada esta limpeza, os substratos foram secos em uma estufa.

Quatro células foram isoladas ao longo de cada substrato, como pode ser visto no esquema da Figura 3.2, permitindo a caracterização de vários dispositivos fabricados em um mesmo processo.

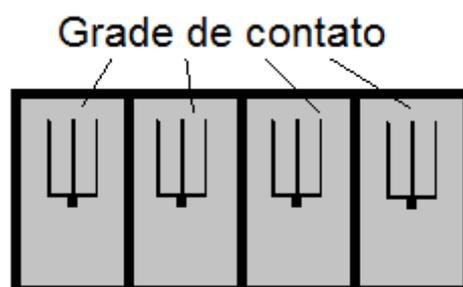


FIG. 3.2. Esquema das células fotovoltaicas de CIGS isoladas sobre o substrato de aço inoxidável.

3.3 FILMES FINOS DE CIGS E MOLIBDÊNIO

Para avaliar a possibilidade de fazer as células integralmente no IME, foi necessário implementar o processo de fabricação dos filmes de Mo e de CIGS e estudar suas propriedades. As deposições dos filmes de Mo e CIGS foram feitas pela técnica de pulverização catódica por rádio frequência em um outro sistema construído nas instalações do LFF/IME. Este sistema de pulverização catódica RF com magnetron era constituído por um catodo da Meivac, um casador de impedância da TEB, uma fonte de RF da AJA International e um controlador de cristal de quartzo da Inficon, para medir a taxa de deposição. Os filmes de Mo e CIGS foram depositados à temperatura ambiente, a partir de um alvo de Mo e de um único alvo quaternário, $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$, respectivamente, ambos da AJA International, com 3” de diâmetro.

Os substratos de vidro de soda lime foram limpos através do seguinte procedimento: polimento com pano embebido em éter de petróleo; agitação ultrassônica em solução aquecida de água destilada e detergente neutro; lavagem em água destilada aquecida (processo realizado por 3 vezes); secagem em estufa.

Os filmes de Mo foram depositados com os seguintes parâmetros: temperatura – ambiente; distância de trabalho – 8,5 cm; pressão base - $1,5 \cdot 10^{-5}$ Torr; pressão de trabalho - variada entre 3,5 mTorr e 11,5 mTorr; potência – 80 W. A pressão de trabalho foi variada neste intervalo, pois, conforme descrito no item 2.2, existem autores que relatam grande influência da pressão na aderência e na resistividade do filme sobre substratos de vidro (BRIOT et al., 2018, e HUANG et al., 2017). Para avaliar a aderência do filme de Mo, foi realizado um teste com fita adesiva da 3M e um aquecimento a 500 °C por 60 min.

Sobre o conjunto vidro/Mo foram depositados os filmes de CIGS, com os seguintes parâmetros: temperatura – ambiente; distância de trabalho – 8,5 cm; pressão base - $1,5 \cdot 10^{-5}$ Torr; potência – 75 W; conforme relatado por KONG et al. (2013), pressão de trabalho - entre 1 mTorr e 12 mTorr. A potência também foi variada entre 75 W e 160 W para avaliar o seu efeito nas propriedades dos filmes. Esta faixa de potência foi escolhida em função dos resultados de KONG et al. (2013), relatados no item 2.3.

Após as deposições, o conjunto vidro/Mo/CIGS foi submetido a tratamentos térmicos com e sem selenização, em temperaturas entre 150 °C e 575 °C, em atmosfera de argônio (Ar), com

os seguintes parâmetros: pressão - 50 Torr e 400 Torr; tempo - 60 min. Os tratamentos com e sem selenização à pressão de 50 torr foram realizados em um sistema de vácuo, construído nas instalações do LFF/IME. O filme ficou sobre uma placa de grafite, apoiada diretamente sobre aquecedores, enquanto que grãos de Se foram postos sobre a placa de grafite ao redor do filme. Os tratamentos com e sem selenização a 400 Torr foram realizados em um forno tubular de quartzo, construído nas instalações do LFF/IME. O filme ficou sobre uma placa de grafite que ficava suspensa através de duas hastes de quartzo que impedia o contato da placa com o tubo. Os grãos de Se ficavam sobre a placa de grafite ao redor do filme.

Uma célula solar foi fabricada com estes filmes, conforme descrito no item 3.2. No entanto, os filmes de CIGS desprenderam do Mo durante a deposição do CdS por banho químico. Por isso, neste estágio, os filmes de CdS foram depositados por pulverização catódica RF com magnetron, à temperatura ambiente, com os seguintes parâmetros de deposição: pressão base – $1,5 \cdot 10^{-5}$ Torr; pressão de trabalho – 5 mTorr; potência – 60 W.

3.4 CARACTERIZAÇÃO

Os parâmetros fotovoltaicos das células e a resposta espectral foram medidos no LFF/IME em um equipamento da PV Measurements. A intensidade de radiação de 1 sol era obtida com uma célula solar de calibração.

As análises morfológicas e composicionais da camada CIGS foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da FEI, modelo QUANTA FEG 250, com acessório para análise de espectroscopia por dispersão de energia (EDS). A superfície também foi investigada por microscopia de força atômica (AFM) modelo XE7 da Park Systems. As fases e cristalinidade dos filmes foram caracterizadas em um difratômetro modelo X'pert Pro da Panalytical. As propriedades elétricas foram obtidas utilizando o método de Van der Pauw, em um equipamento Hall Effect Measurement System HL5500, da BIO-RAD. A transmitância foi analisada em um espectrofotômetro Cary modelo 5000, da Varian. A espessura dos filmes foi medida em um perfilômetro Dektak, da Varian.

4 RESULTADOS

4.1 CÉLULAS FSEC_IME_VIDRO

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram o espectro de transmitância e o gráfico do coeficiente de absorção em função da energia de uma bicamada de ZnO/ZnO:Al utilizada como contato frontal. Observa-se uma alta transmissão do filme na região visível e uma absorção abrupta exatamente no valor esperado, em torno de 375 nm, de acordo com LOPES (2016)

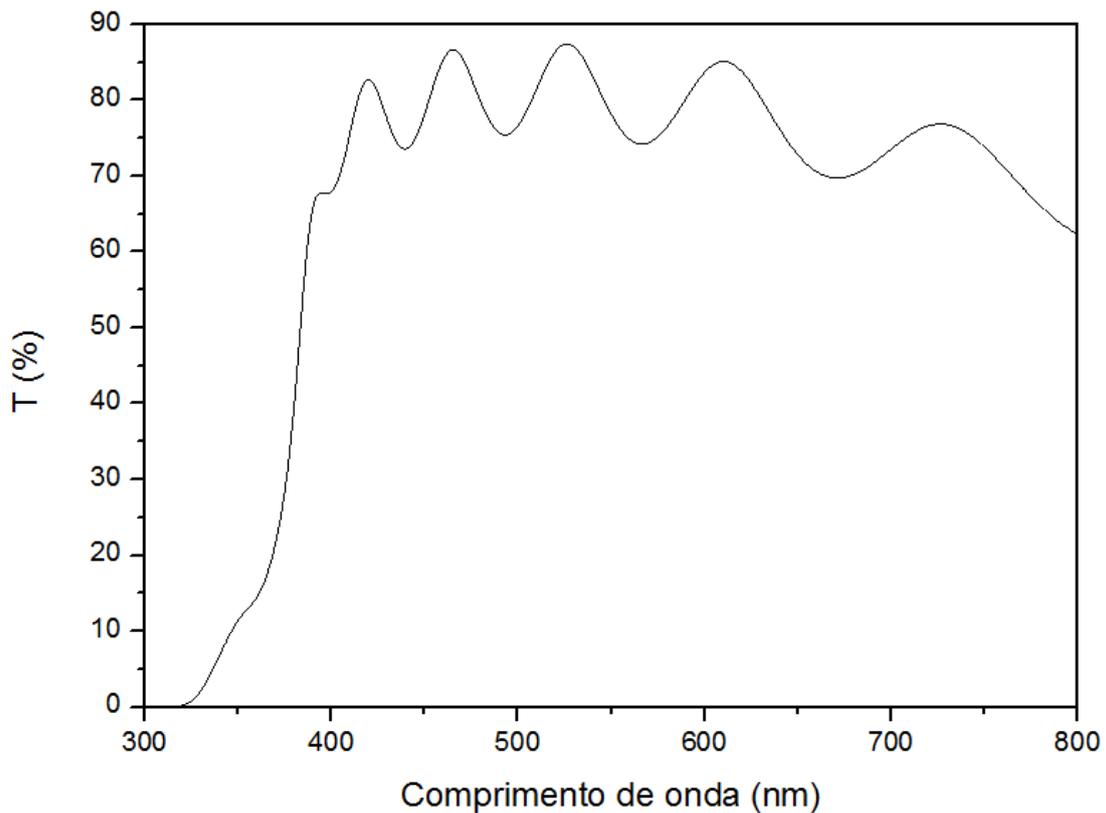


FIG 4.1. Espectro de transmitância de uma bicamada de ZnO/ZnO:Al.

Os valores de banda proibida foram obtidos na região de absorção fundamental do espectro de transmitância utilizando a equação 4.1

$$\alpha = C(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{EQ. 4.1}$$

onde α é o coeficiente de absorção, C é uma constante, h é a constante de Planck, ν é a frequência da luz e E_g é a energia da banda proibida. O coeficiente de absorção do filme, α , é obtido através da equação 4.2:

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln \frac{T_{f,s}}{T_s} \quad \text{EQ. 4.2}$$

onde t é a espessura do filme, $T_{f,s}$ é a transmitância do sistema filme/substrato e T_s a transmitância do substrato.

A banda proibida obtida foi de 3,22 eV, valor próximo ao encontrado na literatura (LOPES, 2016). Além disso, é um excelente condutor, pois verificou-se que o filme tinha $12 \Omega/\square$ de resistência superficial.

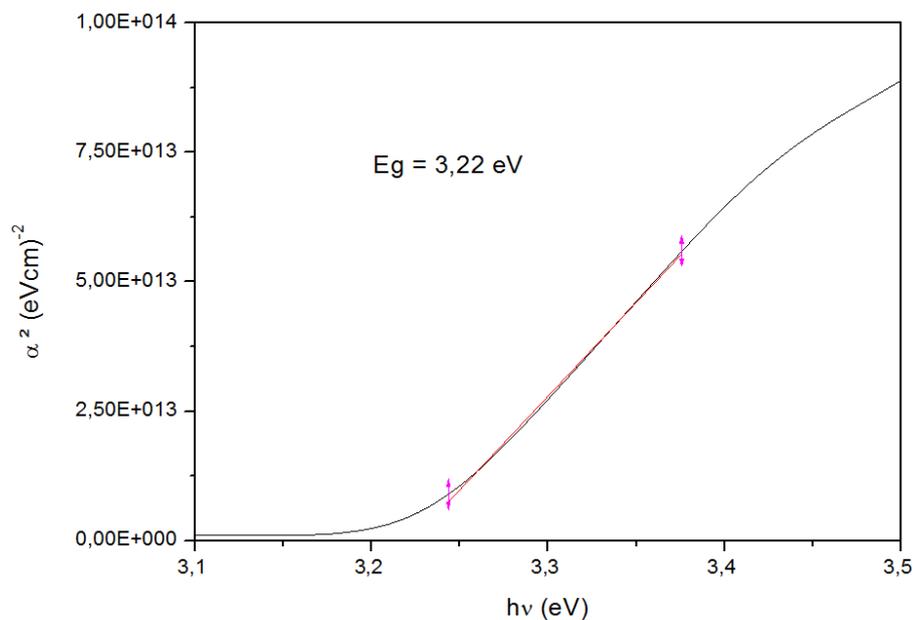


FIG 4.2. Coeficiente de absorção de uma bicamada de ZnO/ZnO:Al.

As Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 mostram os parâmetros fotovoltaicos de cada uma das 9 células fabricadas nos substratos I, II e III. Observa-se uma flutuação dos valores entre os substratos e também ao longo de cada substrato, mas foi mostrado que os resultados são compatíveis entre si (COSTA et al., 2017). Além disso, nota-se que os valores de eficiência estão bem abaixo dos encontrados normalmente na literatura, que são da ordem de 20 % (CHOPRA et al., 2004).

Tabela 4.1. Parâmetros fotovoltaicos das células CIGS crescidas no substrato I

	Área (cm ²)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eficiência (%)
N1	0,430	0,240	32,6	41,0	3,20
N2	0,520	0,350	26,7	44,9	4,20
N3	0,560	0,390	37,4	41,7	6,00
N4	0,480	0,390	36,0	42,9	6,10
N5	0,510	0,410	35,2	38,0	5,40
N6	0,540	0,400	27,8	37,7	4,20
N7	0,540	0,400	27,8	36,3	4,00
N8	0,540	0,420	27,8	32,8	3,80
N9	0,520	0,330	24,5	42,2	3,40
MÉDIA	0,520	0,370	30,6	39,7	4,50

Tabela 4.2. Parâmetros fotovoltaicos das células CIGS crescidas no substrato II

	Área (cm ²)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eficiência (%)
N1	0,650	0,310	26,5	44,5	3,70
N2	0,620	0,300	34,3	43,6	4,50
N3	0,750	0,310	35,7	41,7	4,60
N4	0,680	0,180	35,4	43,2	4,80
N5	0,680	0,320	35,5	43,0	4,80
N6	0,650	0,320	28,7	46,3	4,20
N7	0,550	0,330	35,5	46,7	5,50
N8	0,620	0,330	34,5	45,2	5,20
N9	0,610	0,330	28,2	47,4	4,40
MÉDIA	0,650	0,300	32,7	43,6	4,60

Tabela 4.3. Parâmetros fotovoltaicos das células CIGS crescidas no substrato III

	Área (cm ²)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eficiência (%)
N1	0,520	0,310	32,2	38,9	3,90
N2	0,420	0,300	42,2	32,7	4,20
N3	0,500	0,330	35,6	35,3	4,20
N4	0,520	0,340	36,1	34,1	4,20
N5	0,450	0,340	32,3	33,6	4,00
N6	0,500	0,340	35,4	37,5	4,50
N7	0,500	0,350	41,8	36,5	5,30
N8	0,550	0,350	39,1	36,1	4,90
N9	0,550	0,340	34,3	33,5	3,90
MÉDIA	0,500	0,330	36,6	35,4	4,30

Comparando-se os valores obtidos com os da literatura (CHOPRA et al., 2004), conclui-se que os principais parâmetros limitadores da eficiência foram os baixos valores de FF e Voc,

visto que densidades de correntes J_{sc} elevadas, entre 37-42 mA/cm², foram alcançadas nas células mais eficientes. O fator FF é reduzido devido à alta resistência em série e à baixa resistência em paralelo, evidenciadas, na Figura 4.3, pelas tangentes nos pontos V_{oc} e I_{sc} , respectivamente.

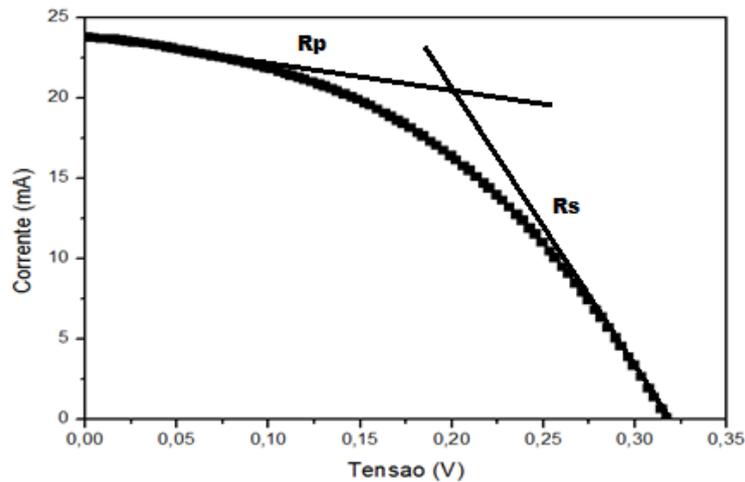


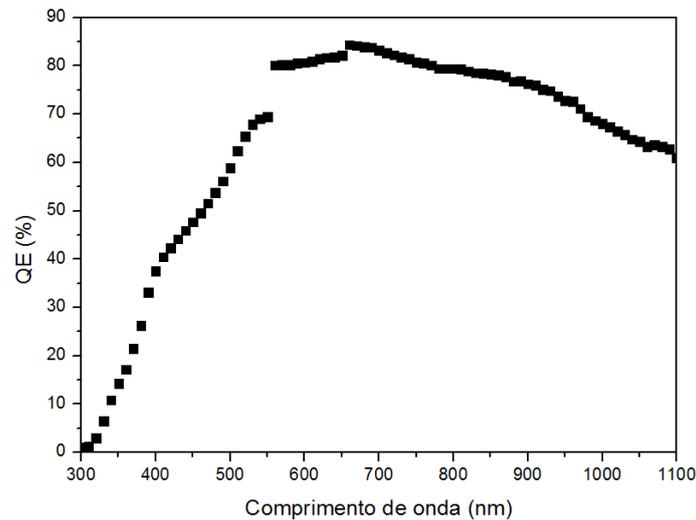
FIG. 4.3. Curva característica I-V de uma célula solar fotovoltaica de CIGS crescida sobre substrato de vidro.

A redução em V_{oc} está, em geral, relacionada às propriedades da junção CIGS/CdS e à banda proibida do CIGS (FAHRENBRUCH, 1983). Quanto à junção, sabe-se que espessuras muito baixas do CdS favorecem o surgimento de discontinuidades na camada, o que leva à formação de junções CIGS/ZnO, de baixo valor de V_{oc} , no lugar da junção CIGS/CdS. Além disso, quando a banda proibida do CIGS, devido à deficiência em Ga, se aproxima da do CIS, provoca um baixo valor de V_{oc} . Esta afirmação pode ser confirmada na Figura 4.4, através da resposta espectral da célula, pois, o comprimento de onda de corte do CIGS está além de 1100 nm (1,15 – 1,20 eV), indicando uma banda proibida menor provocada por uma deficiência de Ga e se aproximando da banda do CIS (1,02 eV). A alta corrente foto-gerada observada nas células mais eficientes também corrobora esta suposição, ou seja, pode estar relacionada com um decréscimo na banda proibida do CIGS.

Quando se comparam os parâmetros fotovoltaicos da célula mais eficiente FSEC_IME_VIDRO (N4 substrato 1) com os de uma célula totalmente fabricada no FSEC- V_{oc} : 0,480 V, J_{sc} : 43,4 mA/cm², FF: 32,1 %, Eficiência: 6,60 % - percebe-se que a diferença percentual na eficiência foi de apenas 7,60 %, ou seja, pode-se considerar que as etapas

conduzidas no IME não foram as responsáveis por limitar a eficiência. O processo realizado no IME aumentou o FF, como demonstrado nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3, mostrando que este processo inseriu uma menor resistência em série advinda do contato frontal.

FIG. 4.4. Eficiência quântica interna de uma célula solar fotovoltaica de CIGS crescida sobre substrato de vidro.



4.2 CÉLULAS FSEC_IME_SS

A Tabela 4.4 mostra os parâmetros fotovoltaicos de cada uma das células fabricadas sobre substratos SS. Nota-se que os valores de eficiência estão bem abaixo do recorde, que é de 17,7 % (LIN et al., 2014).

Tabela 4.4: Parâmetros fotovoltaicos das células de CIGS fabricadas sobre substratos de aço inoxidável

	Área (cm ²)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eficiência (%)
N1	1,60	0,233	18,5	28,5	1,20
N2	1,00	0,176	25,1	27,5	1,20
N3	1,00	0,230	20,6	29,1	1,40
MÉDIA	1,20	0,213	21,4	28,4	1,30

Comparando-se os valores obtidos com os da literatura (SIM et al., 2016), conclui-se que os principais parâmetros limitadores da eficiência foram os baixos valores de FF e Voc, visto que correntes Jsc estão elevadas, entre 21,4 - 25,1 mA/cm².

Analisando a curva característica I x V, mostrada na Figura 4.5, observa-se um efeito significativo da baixa resistência em paralelo e alta resistência em série, que impactou fortemente o FF destas células. Pode-se concluir que o menor valor de FF nestes substratos foi devido à introdução de um nível maior/menor destas resistências, provavelmente porque a junção SS/Mo não permitiu a formação de um contato ôhmico de baixa resistência entre o Mo e o CIGS. Para este contato ser ôhmico, é fundamental a formação da fase MoSe₂ na interface Mo/CIGS.

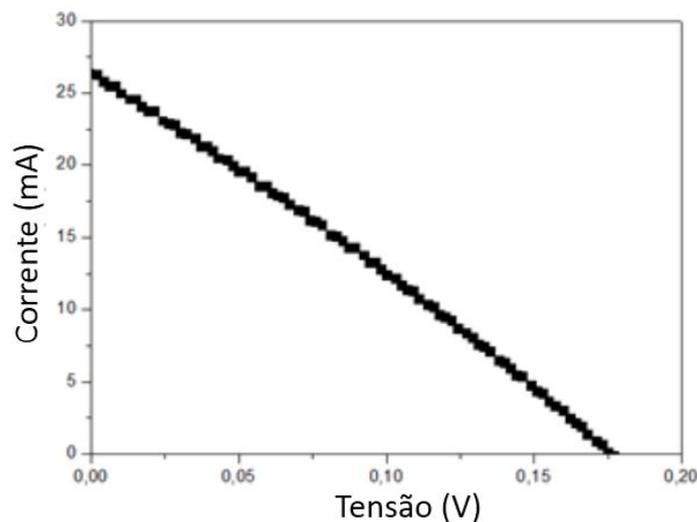


FIG. 4.5. Curva característica I-V de uma célula solar fotovoltaica de CIGS crescida sobre substrato de aço inoxidável.

A Figura 4.6 mostra a eficiência quântica interna da célula 2, a qual representa bem o comportamento das demais células. As observações destacadas no parágrafo anterior podem ser constatadas nesta figura. Observa-se que a resposta espectral está estendida para comprimentos de onda abaixo de 520 nm, que é o comprimento de onda de corte do CdS. Isto significa que a espessura da camada de CdS, depositada no IME, foi fina o suficiente para que os fótons na região azul do espectro fossem absorvidos na camada de CIGS, contribuindo para o aumento da corrente. No entanto, a resposta na região de absorção do CIGS é baixa, devido à ausência de sódio e também, provavelmente, devido à difusão do Fe para o CIGS, o que explica a menor corrente gerada por estes dispositivos.

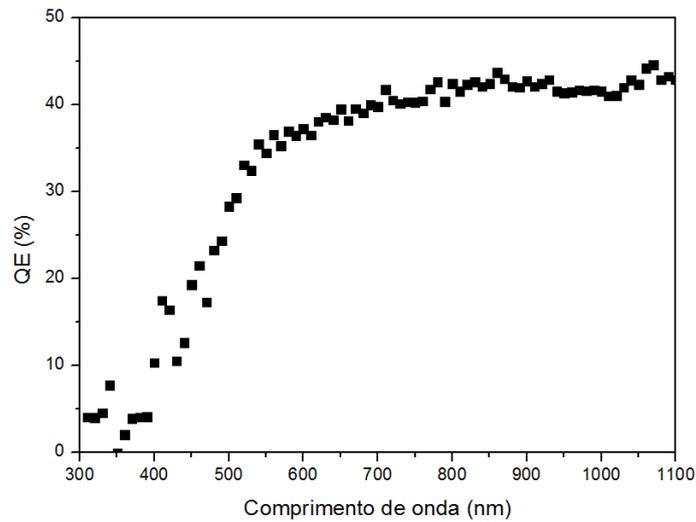


FIG. 4.6. Eficiência quântica interna de uma célula solar fotovoltaica de CIGS crescida sobre substrato de aço inoxidável.

Outra explicação para a baixa corrente refere-se à falta de estequiometria dos filmes. A Figura 4.7 mostra as análises de morfologia e EDS realizadas nos filmes de CIGS depositados sobre substratos SS. A análise de EDS mostra que os filmes possuem razão atômica bem diferente da estequiométrica, o que explica a baixa corrente fotografada.

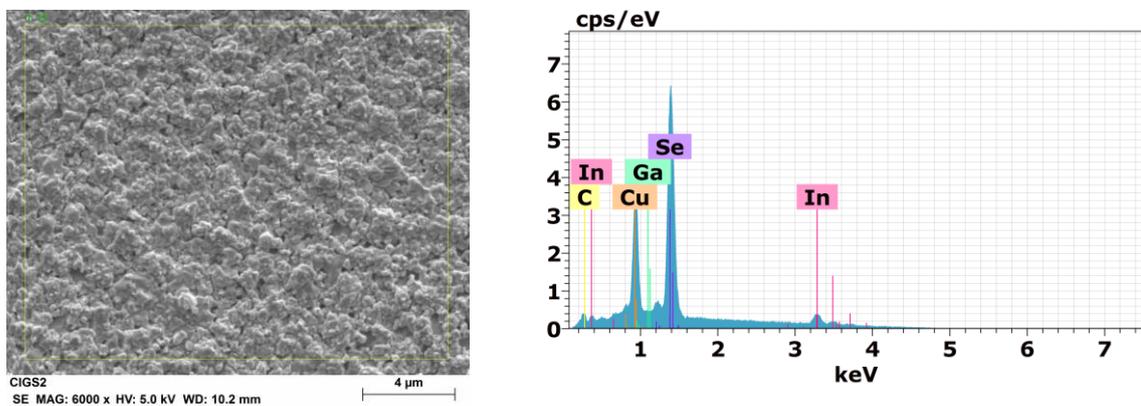


FIG. 4.7. Morfologia da superfície e análise de EDS de filmes de CIGS fabricados sobre substratos de aço inoxidável.

4.3 FILMES FINOS DE CIGS E MOLIBDÊNIO

4.3.1 FILMES DE MOLIBDÊNIO

A Figura 4.8 mostra a resistividade dos filmes de Mo depositados a 80 W em função da pressão de deposição. Para esta análise, a espessura dos filmes foi mantida constante em torno de 200 nm. Nota-se que a resistividade diminuiu com o decréscimo da pressão (ou com o aumento da taxa de deposição), tal como mostrou BRIOT et al. (2018), relatado no item 2.2. Ou seja, taxas de deposição mais elevadas levaram à produção de filmes com menos defeitos, conseqüentemente de menor resistência, pois forneceram energia suficiente para que as moléculas se acomodassem na condição de menor energia. O valor de $9,64 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ foi obtido em filmes depositados a 3,5 mTorr.

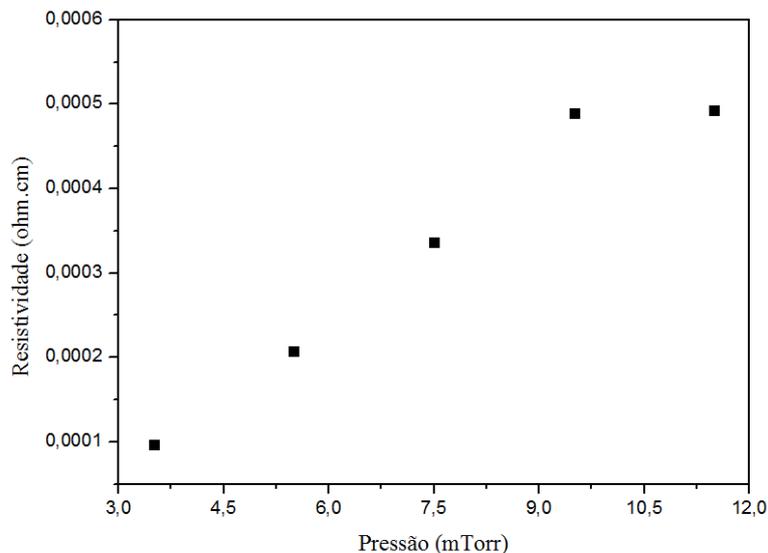


FIG 4.8. Resistividade de filmes de Mo depositados a 80 W em função da pressão de deposição.

Esse resultado é confirmado pela morfologia do filme, Figura 4.9, indicando que o tamanho de grão diminuiu com o aumento da pressão, e pela difração de raios x, Figura 4.10, que mostra que o filme a 3,5 mTorr tem uma cristalinidade maior, indicada pela intensidade do pico de difração na direção [110] do Mo (ficha JCPDS# 00-042-1120). Estes resultados estão de acordo com o resultado de BRIOT et al. (2018), discutido no item 2.2. Uma energia cinética

pequena se traduz em uma baixa mobilidade atômica levando a tamanhos de grão menores e uma baixa qualidade cristalina, com mais buracos e contornos de grãos, provocando assim filmes mais resistivos. O pico em 44° identificado como X é uma anomalia do aparelho utilizado no IME. Tal pico é atribuído ao porta substrato.

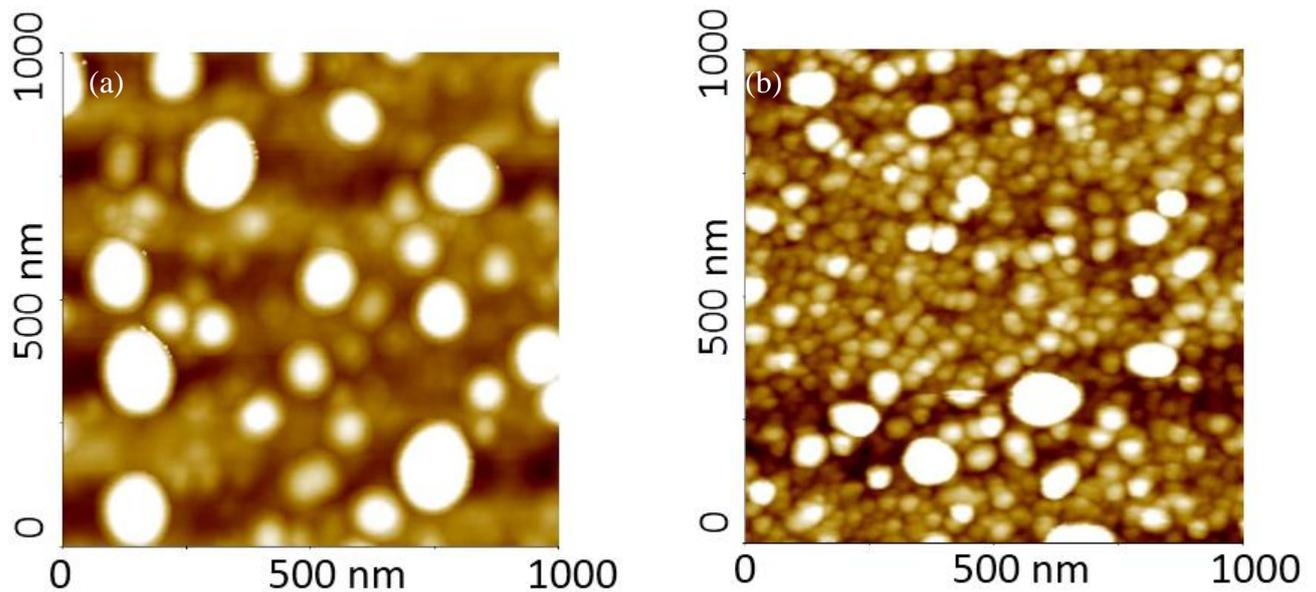


FIG 4.9. Imagem de AFM da superfície de filmes de Mo depositados com 80 W a: (a) 3,5 mTorr; (b) 11,5 mTorr.

Os testes de aderência com fita adesiva da 3M mostraram que filmes com 500 nm depositados a 3,5 mTorr tiveram uma aderência ao substrato tão boa quanto a dos filmes depositados a pressões mais altas indo de acordo com BRIOT et al. (2018). Além disso, o teste realizado a temperaturas elevadas (500°C , por 60 min) mostrou que os filmes depositados a 3,5 mTorr eram uniformes, diferentemente dos filmes depositados a 7,5 e 11,5 mTorr. Devido a esses resultados, optou-se por depositar o filme de Mo a 3,5 mTorr, com 1000 nm, que é a espessura necessária para formar o contato traseiro de uma célula solar fotovoltaica de CIGS.

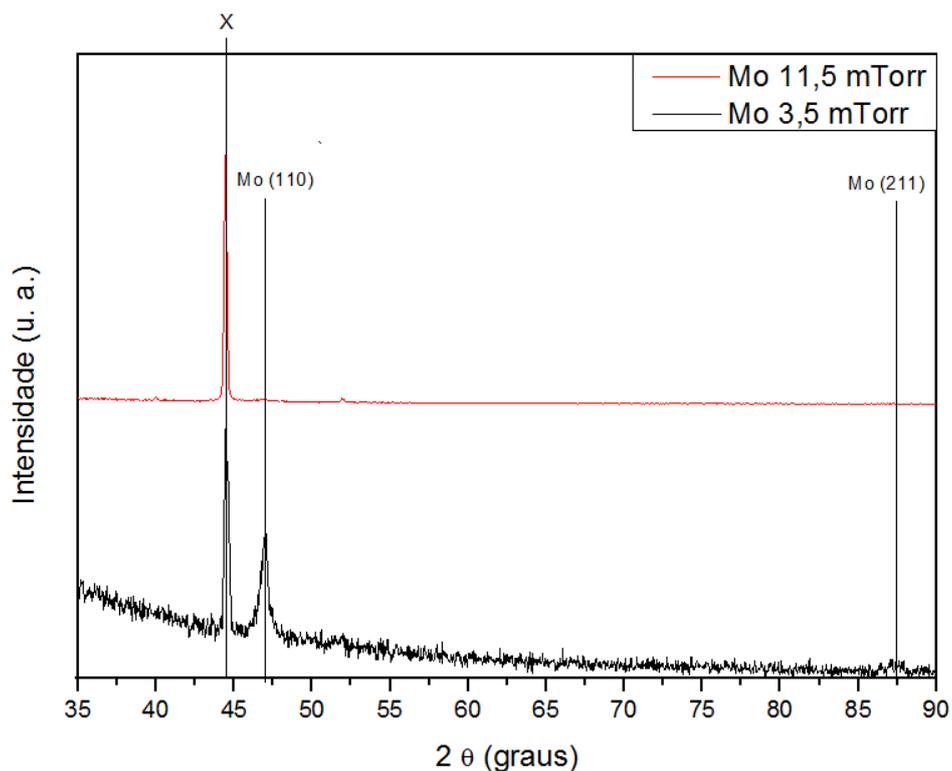


FIG 4.10. Difratomogramas de raios x (radiação $\text{Co K}\alpha$) de filmes de Mo depositados a 80 W em diferentes pressões. O pico destacado como X é um artefato experimental relacionado ao equipamento.

4.3.2 FILMES DE CIGS

4.3.2.1 Efeito da pressão de deposição nas propriedades elétricas e na aderência

Os filmes de CIGS como depositados eram altamente resistivos em toda a faixa de pressão de deposição, com valores acima do limite de sensibilidade do equipamento. A alta resistividade foi devido à característica amorfa dos filmes de CIGS que por serem semicondutores já são naturalmente resistivos. O difratograma da Figura 4.11 confirma esta característica, para a amostra crescida a 75 W e 5 mTorr. As fases GaMo_3 foram identificadas com o auxílio do software HighScore Plus.

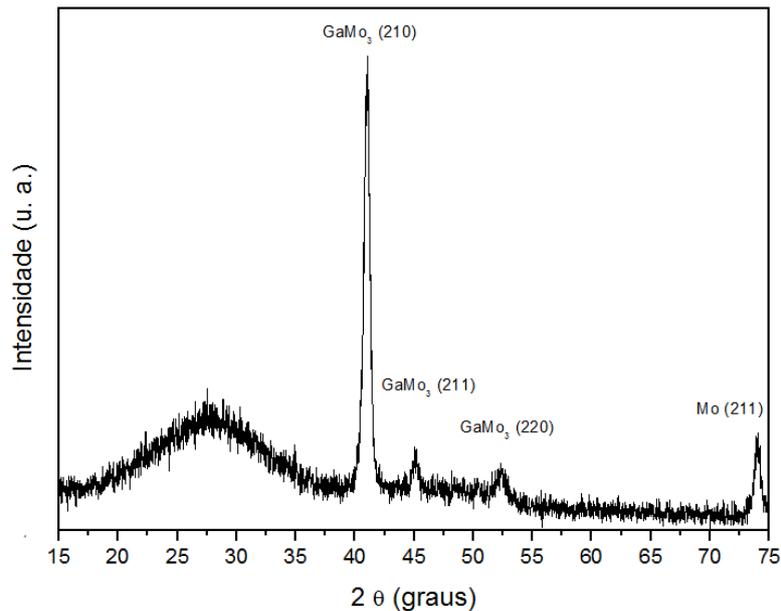


FIG 4.11. Difratoograma de raios x (radiação Cu α) de um filme de CIGS depositado com 75 W e 5 mTorr.

A resistividade dos filmes decresceu bastante quando eles foram tratados a 50 °C, por 15 min, em atmosfera de Ar a 50 Torr, para evitar qualquer alteração estequiométrica.

A Figura 4.12 mostra a mobilidade de portadores em filmes de CIGS depositados a 75 W em função da pressão de deposição. A mobilidade dos portadores de carga variou muito pouco com a pressão (exceto no ponto 4 mTorr), assumindo valores em torno de 1 cm²/V.s. Então, devido a pouca variação da mobilidade com a pressão, a resistividade dos filmes foi controlada basicamente pela concentração de portadores, sendo inversamente proporcional à mesma. De fato, como pode ser visto na Figura 4.13 o filme depositado a 6 mTorr teve a maior concentração de portadores, 1,18.10²⁰ cm⁻³, e conseqüentemente a menor resistividade, 0,096 Ω.cm, como pode ser visto na Figura 4.14. Na verdade, pressões intermediárias, entre 6 mTorr e 8 mTorr, forneceram filmes com as menores resistividades. Altas pressões (10 e 12 mTorr) e baixas pressões (2 e 4 mTorr) contribuíram para o crescimento de filmes mais resistivos, com baixa concentração de portadores, efeito que pode ser atribuído a energia com que os átomos foram depositados, pois, em altas taxas de deposição a energia é maior e pode ocasionar uma adsorção desordenada, impedindo que eles se fixem na condição de equilíbrio, provocando uma maior resistividade. Em baixas taxas de deposição a energia é menor e insuficiente para que os átomos se acomodem na condição de equilíbrio e com isso provocando uma maior resistividade.

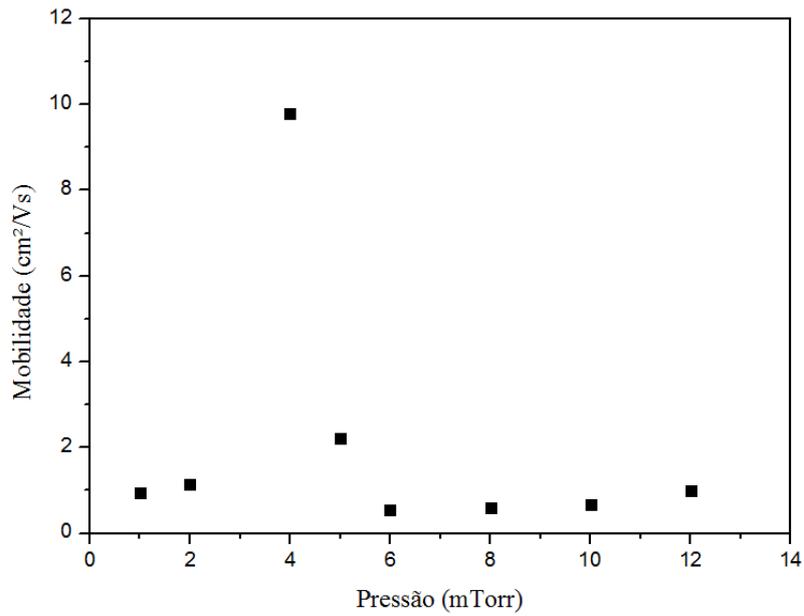


FIG 4.12. Mobilidade de portadores de filmes de CIGS depositados com 75 W e tratados a 50 °C por 15 min, em função da pressão de deposição.

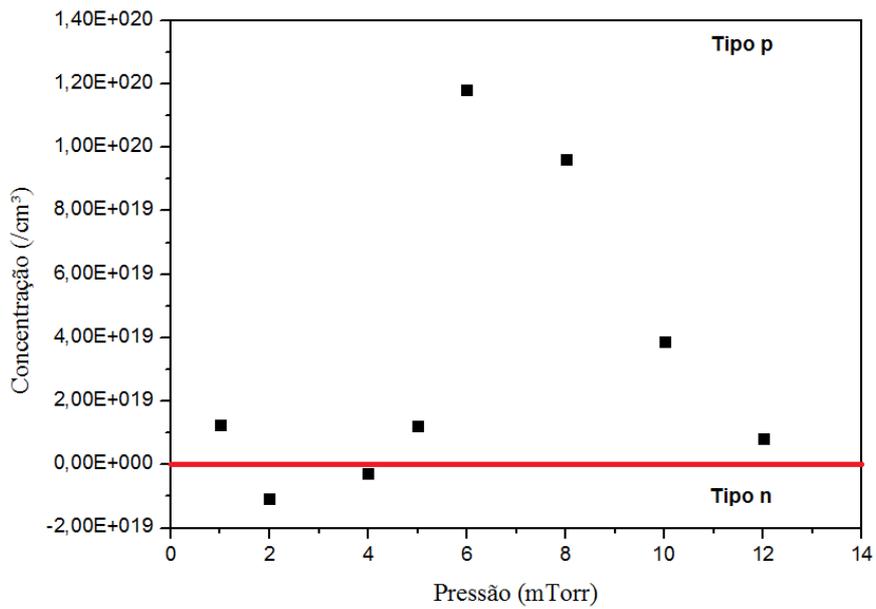


FIG 4.13. Concentração de portadores de filmes de CIGS depositados com 75 W e tratados a 50 °C por 15 min, em função da pressão de deposição.

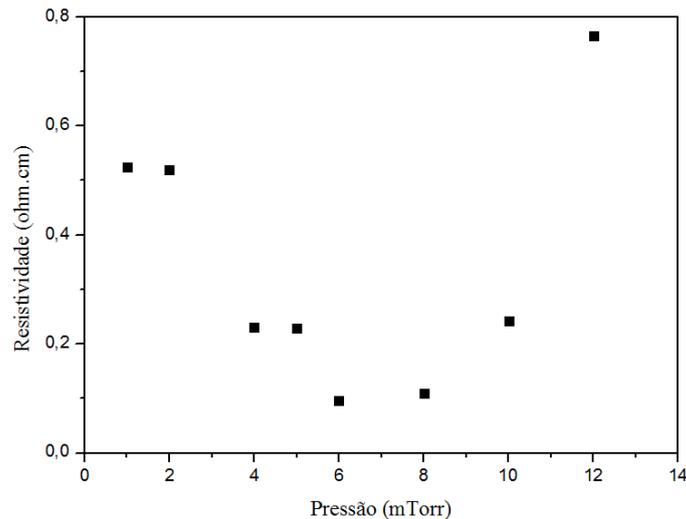


FIG 4.14. Resistividade de filmes de CIGS depositados com 75 W e tratados a 50 °C por 15 min, em função da pressão de deposição.

Além disso, a Figura 4.13 mostra que os filmes de CIGS depositados nas pressões entre 2 e 4 mTorr eram do tipo n, enquanto que os depositados nas demais pressões eram do tipo p. Uma das razões para a mudança da característica n para p é, provavelmente, a alteração da estequiometria do filme ocasionada pela pressão. Sabe-se que filmes pobres em Se são do tipo n. Em baixas pressões, a taxa de deposição é alta, o que pode ter acentuado a perda natural de Se que ocorre durante a deposição destes filmes. Os filmes depositados em taxas menores, o que ocorreu entre 5 e 12 mTorr, possuem, provavelmente, composição mais próxima à estequiométrica, sendo, portanto, do tipo p.

Então, para a fabricação da célula fotovoltaica, que utiliza o CIGS como camada absorvedora tipo p, pressões entre 2 e 4 mTorr devem ser evitadas, pois favorecem filmes do tipo n e minimizam a concentração de portadores. Assim, a pressão escolhida para a fabricação de filmes de CIGS foi na faixa de 5 - 6 mTorr.

4.3.2.2 Efeito do tratamento térmico nas propriedades microestruturais

Com o objetivo de cristalizar os filmes e eliminar fases extras foram realizados tratamentos térmicos a temperaturas diferentes na ausência e na presença de selênio (selenização). A Figura 4.15 mostra as análises morfológicas, com ampliações diferentes, de filmes de CIGS como depositados (75 W e 5 mTorr) e tratados sob atmosfera de Ar em temperaturas diferentes sem selenização.

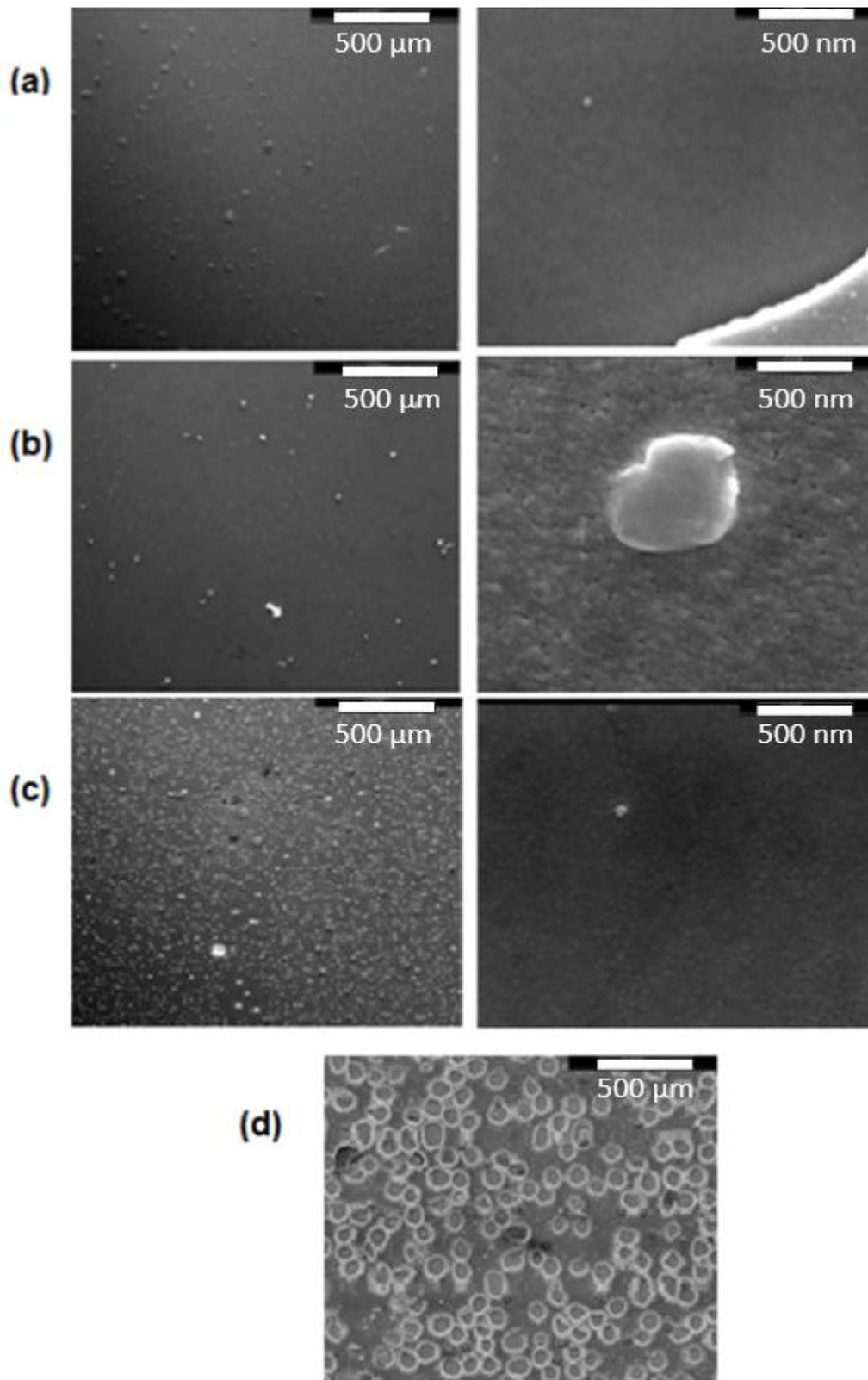


FIG 4.15. Micrografia superficial, com ampliações diferentes, de filmes de CIGS depositados com 75 W e 5 mTorr, tratados a temperaturas diferentes sem selenização: (a) como depositado; (b) 450 °C por 60 min; (c) 500 °C por 60 min; (d) 550 °C por 60 min.

Observa-se que os filmes tratados termicamente eram cristalinos, enquanto que o filme como depositado aparenta ser amorfo. A cristalização ocorreu após tratamento térmico a partir de 450 °C, sendo que os grãos permaneceram nanométricos.

No entanto, esses tratamentos levaram à formação de discontinuidades na superfície do filme, que aumentavam com a temperatura. Em 550 °C, estas discontinuidades estavam por toda a superfície, como apresentado na Figura 4.15 (d). Como esses defeitos não são desejados para uma célula solar, descartou-se temperaturas de tratamento acima de 500 °C.

A difração de raios x confirmou esse resultado, como mostrado na Figura 4.16, onde pode-se constatar que o filme como depositado era amorfo e os filmes tratados, a partir de 450 °C, eram cristalinos. Os filmes tratados a 450 °C apresentaram orientação preferencial na direção [112] (ficha JCPDS# 35-1102) e uma pequena quantidade de fases extras, identificadas com o auxílio do software HighScore Plus. Acima desta temperatura, foi observado um aumento na quantidade de outras fases indesejadas para a célula de CIGS. Então, a temperatura ideal de tratamento sem selenização seria 450 °C.

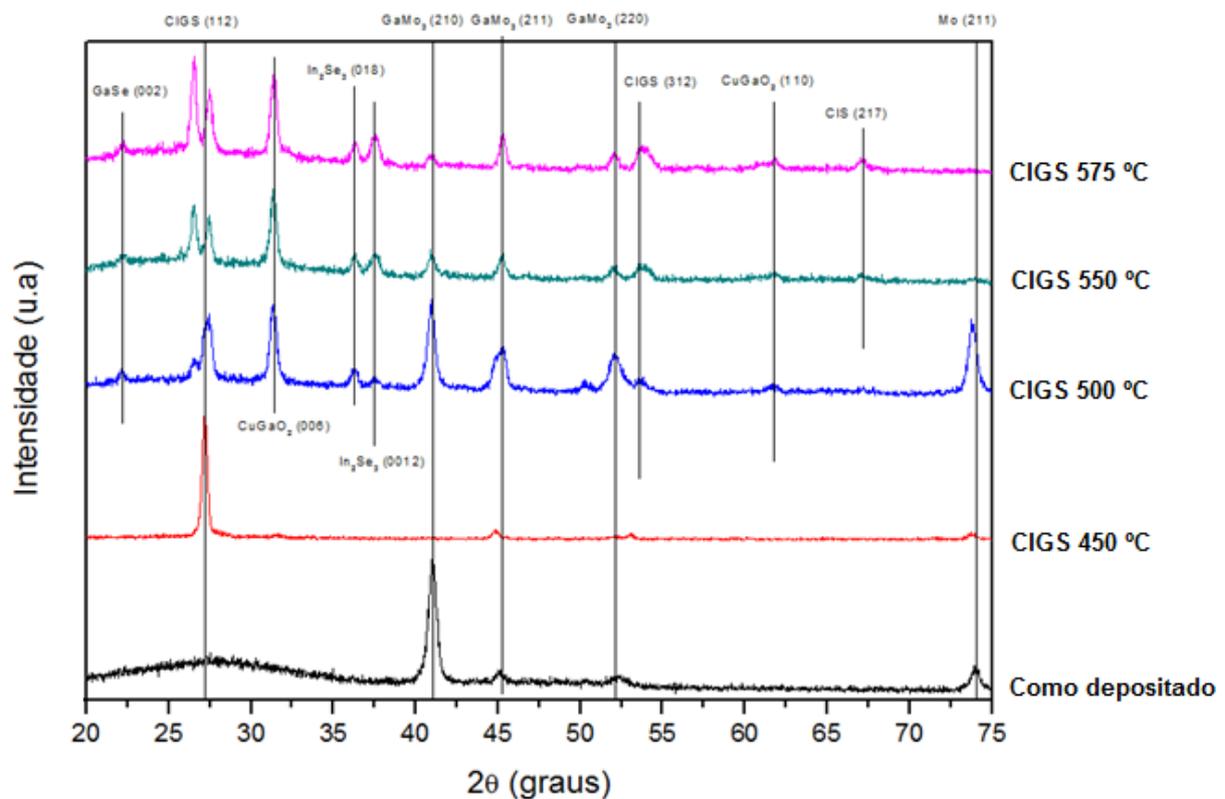


FIG 4.16. Difratogramas de raios x (radiação Cu α) de filmes de CIGS depositados com 75 W e 5 mTorr, tratados em temperaturas diferentes sem selenização.

A Figura 4.17 mostra a morfologia, com ampliações diferentes, de filmes de CIGS fabricados a 75 W e 6 mTorr, e tratados a temperaturas entre 400 °C e 450 °C, em diferentes tempos, em atmosfera de Ar com vapor de selênio. Nota-se que a superfície do filme estava repleta de buracos e que eles aumentaram com o tempo de tratamento, mostrando que a selenização nestas temperaturas foi muito agressiva para os filmes nas condições utilizadas de pressão e potência. Além disso, pode-se observar os nanogrãos em uma superfície com baixa cobertura, onde percebe-se que os grãos aumentam com a temperatura, como apresentado na Figura 4.17 (a) e (c).

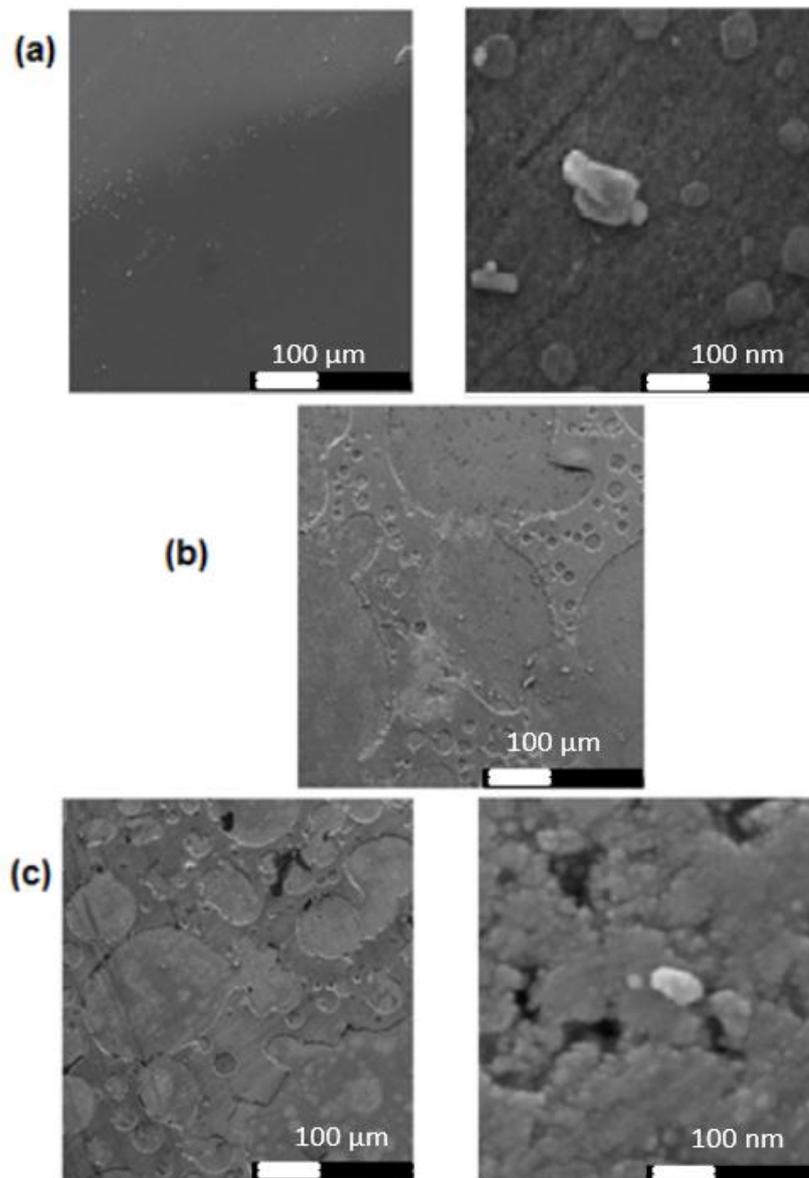


FIG 4.17. Micrografia superficial, com magnificações diferentes, dos filmes de CIGS depositados com 75 W, 6 mTorr e tratados a temperaturas diferentes com selenização: (a) tratados a 400 °C por 60 min; (b) tratados a 450 °C por 30 min; (c) tratados a 450 °C por 60 min.

A difração de raios x confirmou que os filmes tratados na presença de Se, a partir de 400 °C, eram cristalinos como pode ser visto na Figura 4.18. A figura mostra também que a presença de Se é fundamental para cristalização e formação de filmes livres de fases extras. O filme tratado a 400 °C apresentou uma orientação preferencial na direção [312] do CIGS (ficha JCPDS# 35-1102), enquanto que os filmes tratados a 450 °C e 500 °C apresentaram uma orientação preferencial na direção [112] do CIGS. O filme tratado a 500 °C exibe uma melhor cristalinidade ao longo da direção [112], direção de crescimento ideal para um filme absorvedor de CIGS. Então, a temperatura ideal de tratamento com selenização seria de 500 °C. O pico em 44° identificado como X é uma anomalia do aparelho. Tal pico é atribuído ao porta substrato.

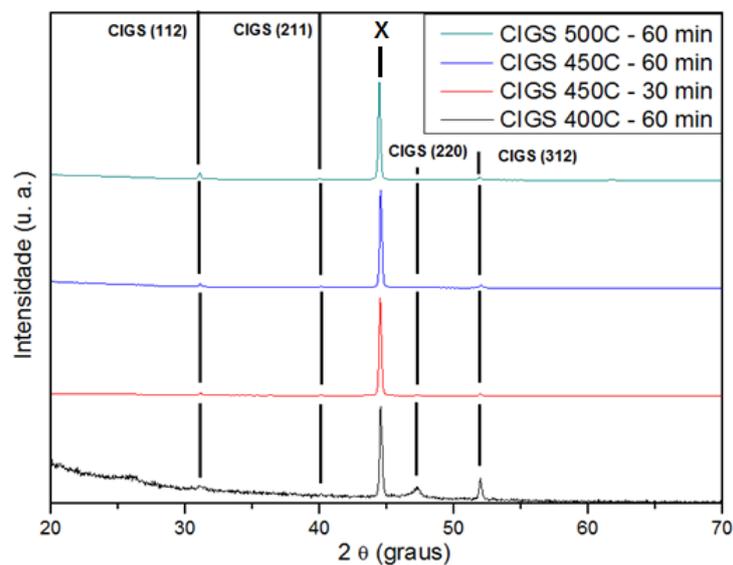


FIG 4.18. Difratomogramas de raios x (radiação $\text{Co } \alpha$) de filmes de CIGS depositados com 75 W e 6 mTorr, tratados em temperaturas diferentes com selenização. O pico destacado como X é um artefato experimental relacionado ao equipamento.

Independentemente da presença de selênio durante o tratamento térmico, os filmes não eram aderentes nas temperaturas elevadas. Na verdade, o tratamento na presença de selênio era mais agressivo, levando ao total descolamento do filme nas condições de pressão e temperaturas utilizadas. Isso impediu que células solares fossem fabricadas com estes parâmetros. Por isso, investigou-se a maior temperatura de tratamento sem selenização na qual a aderência dos filmes de CIGS sobre os substratos não era comprometida. Os testes de aderência mostraram que a maior temperatura era 150 °C, embora os filmes tratados a esta temperatura não fossem cristalinos, conforme mostra a Figura 4.19.

O problema da aderência está relacionado com a energia com a qual os átomos se depositam no substrato. Essa energia pode ser térmica, quando há aquecimento de substrato, ou cinética, relacionada à potência de deposição. Por isso, investigou-se efeito da potência de deposição na aderência e na cristalização dos filmes de CIGS.

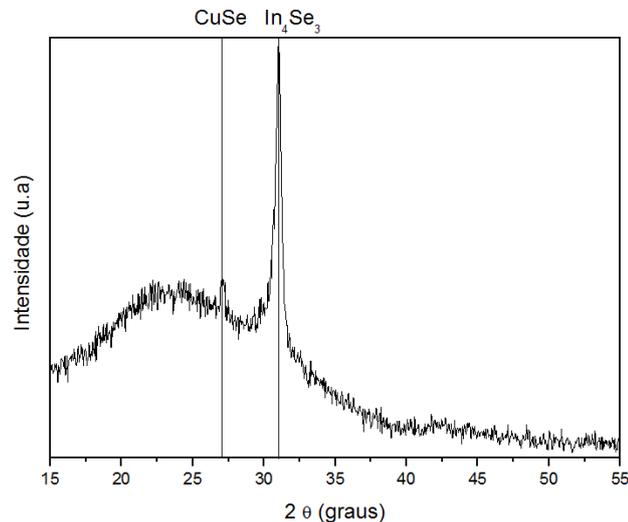


FIG 4.19. Difratoograma de raios x de filme de CIGS depositado com 75 W e 6mTorr tratado a 150 °C sem selenização.

4.2.2.3 Efeito da potência de deposição nas propriedades elétricas, ópticas e microestruturais

A Figura 4.20 mostra a análise morfológica de filmes de CIGS depositados a 120 W, 6 mTorr e tratados a 150 °C, a qual representa bem o comportamento dos demais filmes depositados nas potências diferentes. Constatou-se que os filmes como depositados e tratados são amorfos ou nanocristalinos. Observa-se que o tratamento térmico a 150 °C provocou o aparecimento de precipitados, o que ocorreu nos filmes depositados em todas as potências. Estes precipitados têm a forma de bastonetes (círculo amarelo na Figura 4.21) e hexágonos (círculo vermelho na Figura 4.21). OUYANG et al. (2017) identificaram precipitados com estas formas como sendo, respectivamente, CuSe e In₄Se₃. De fato, o difratograma da Figura 4.19 mostra que os filmes depositados nestas condições (75 W e 6 mTorr a 150 °C) possuem estas fases. Segundo os autores, essas fases são desenvolvidas quando átomos de Se reagem com átomos de Cu da superfície formando núcleos isolados de CuSe, causando deficiência de Cu na matriz. Essa deficiência forma a fase In₄Se₃, pois os átomos de Se passam a se ligar aos átomos de In.

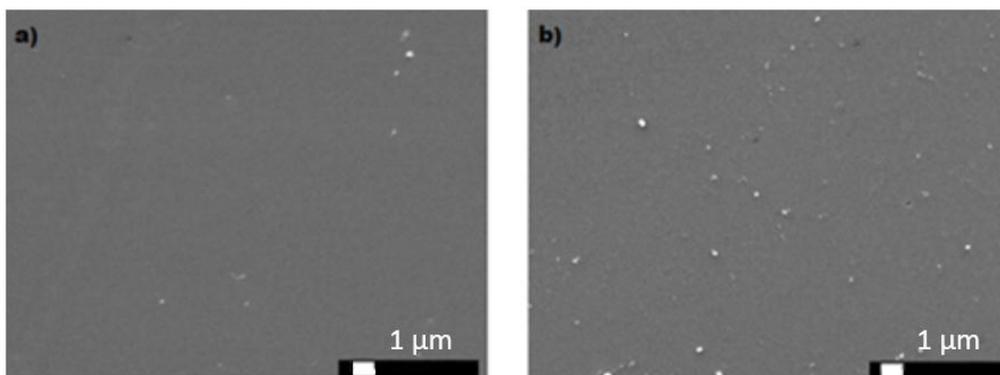


FIG 4.20. Micrografia superficial de filme de CIGS depositado com 120W e 6 mTorr: (a) como depositado; (b) tratado a 150°C, por 60 min, sem selenização.

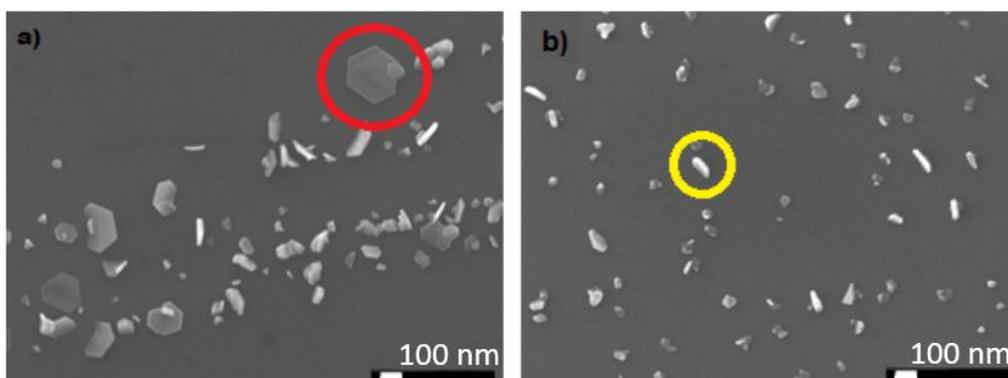


FIG 4.21. Micrografia superficial de filmes de CIGS depositados a 6 mTorr e tratados a 150°C, por 60 min, sem selenização, com potências diferentes: (a) 75W; (b) 90W.

A difração de raios x também confirmou que os filmes como depositados e tratados sem selênio continuaram amorfos, como pode ser visto nas Figuras 4.22 e 4.23. Houve o aparecimento de fases no filme tratado e depositado a 75 W, atribuída aos compostos In_4Se_3 (ficha JCPDS# 51-0808) e CuSe (ficha JCPDS# 027-0185). O filme depositado a 135 W também apresentou um pequeno pico desta fase (In_4Se_3), ou seja, potências baixas (taxas menores de deposição) favoreceram o surgimento de fases extras. Isso ocorre pela energia transferida para os átomos, pois, na potência mais baixa ela é menor, e não retira átomos do alvo na razão estequiométrica.

A Figura 4.24 mostra o difratograma de raios x de filmes de CIGS depositados a potências de 150 W e 160 W e tratados com e sem selenização a 150 °C. Observa-se o início de uma cristalização na direção [112] do CIGS (ficha JCPDS# 3511-02), na potência de 160W. Deve-

se observar que apesar da posição do pico do CIGS na direção [112] da Figura 4.24 coincidir com a posição do pico do CuSe da Figura 4.23, esta fase extra não foi observada nas potências mais altas. Portanto, atribui-se este pico a direção [112] do CIGS. Entretanto, todos filmes são amorfos, mostrando que os tratamentos nesta temperatura não foram suficientes para cristalizá-los.

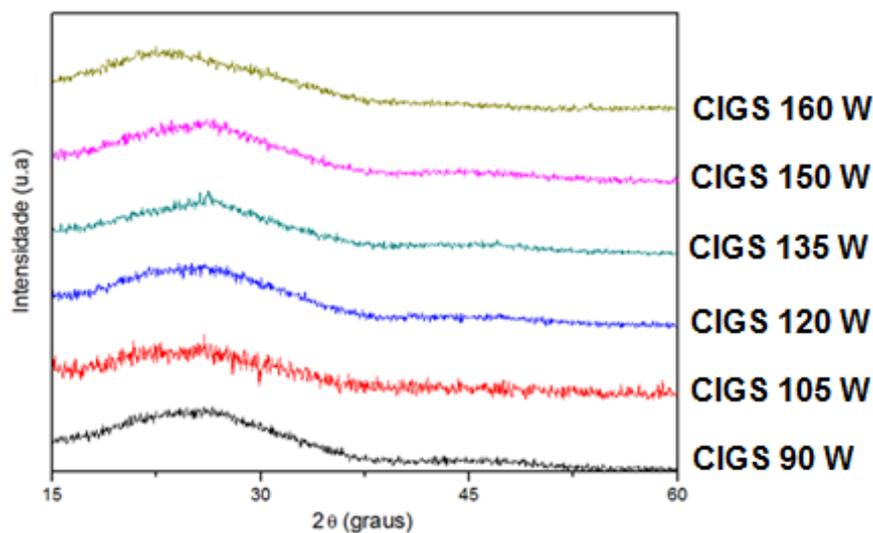


FIG 4.22. Difratogramas de raios x de filmes de CIGS como depositados a 6 mTorr, com potências diferentes.

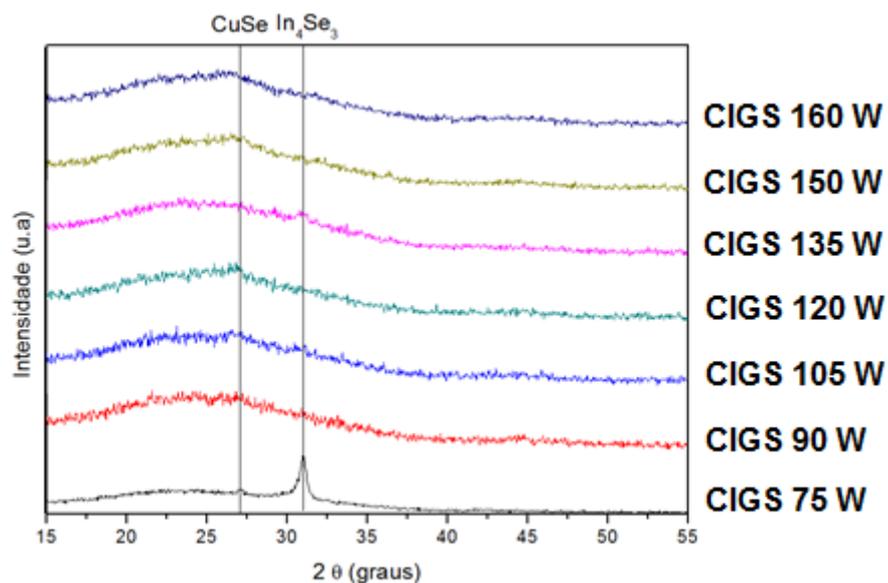


FIG 4.23. Difratogramas de raios x de filmes de CIGS depositados a potências diferentes e 6 mTorr, tratados termicamente a 150 °C, por 60 min, sem selenização.

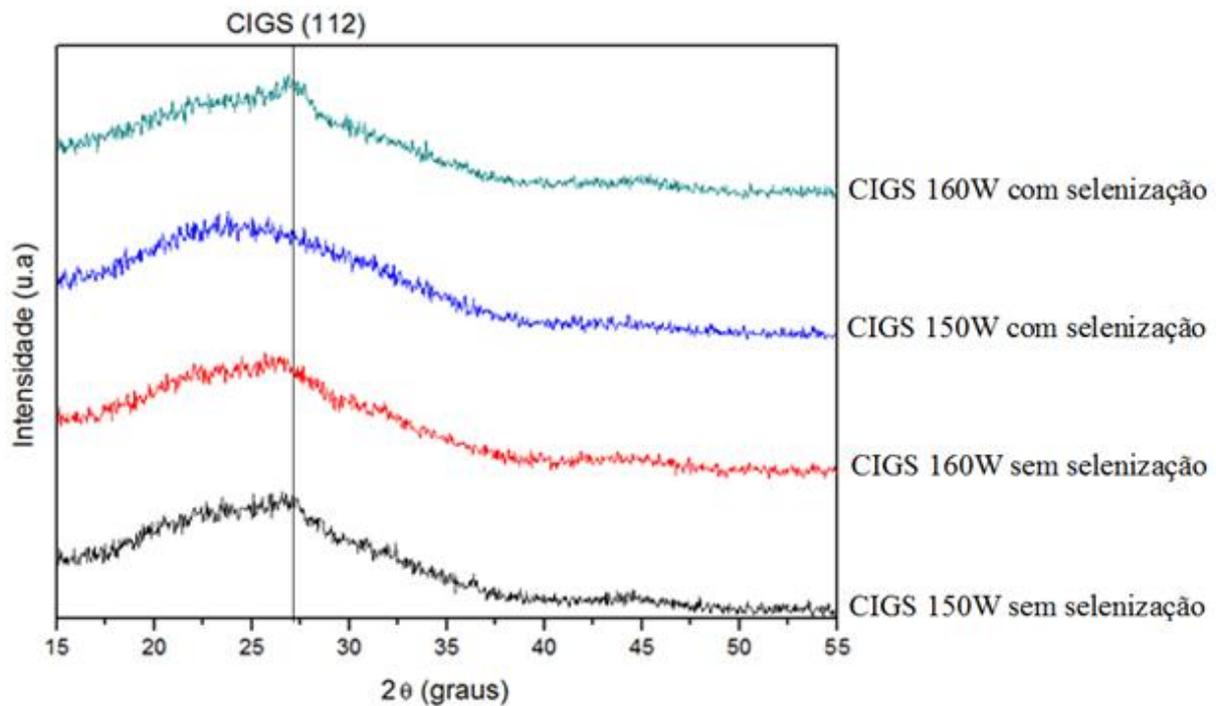


FIG 4.24. Difratomogramas de raios x de filmes de CIGS fabricados a 6 mTorr e potências diferentes, tratados termicamente a 150 °C, por 60 min, com e sem selenização.

A Figura 4.25 mostra o espectro de transmitância dos filmes de CIGS como depositados a potências diferentes. Nota-se que a aresta de absorção do filme deslocou-se para maiores comprimentos de onda quando a potência de deposição aumentou. O filme depositado a 75 W absorve abaixo de 800 nm, enquanto que o filme depositado a 160 W teve a sua aresta de absorção deslocada para 1200 nm. Filmes de CIGS com a composição de Ga ótima para células solares têm aresta em torno de 1077 nm (KAZMERSKI, 1997). Logo, pode-se concluir que as potências que forneceram filmes com bandas ótimas foram as de 150 e 160 W. Este resultado confirmou a hipótese de que potências mais altas fornecem energia para que filmes mais estequiométricos sejam obtidos. No entanto, os filmes depositados a 150 W e 160 W apresentaram uma segunda aresta de absorção abaixo de 800 nm, indicando a presença de uma outra fase.

Na Figura 4.26 está mostrado o espectro de transmitância de filmes de CIGS tratados termicamente a 150 °C, por 60 min, sem selênio, e nota-se que os patamares de absorção se deslocaram com o tratamento. Nos filmes depositados a potências mais altas (150 W e 160 W) a presença da 2ª fase é bem mais sutil.

Na Figura 4.27 está a comparação dos espectros de transmitâncias dos filmes de CIGS depositados a 150 W e 160 W, como depositado, tratado a 150 °C durante 60 min, com e sem selenização, e verifica-se que houve um deslocamento na aresta de absorção quando se introduz selênio no tratamento. Estes deslocamentos puderam ser quantificados quando se calculou a banda proibida dos filmes, como apresentado no item 4.1.

A Tabela 4.5 traz os valores de banda proibida dos filmes de CIGS como depositados e tratados sem e com selênio, durante 60 min. Vê-se que os filmes depositados a potências mais baixas, taxas menores de deposição, apresentaram maiores valores de banda, enquanto que os depositados a potências mais altas, taxas maiores de deposição, apresentaram menores valores de banda, aproximando-se do valor reportado na literatura (KAZMERSKI, 1997). Observa-se que o tratamento térmico também levou à formação de filmes com banda mais próxima do valor ótimo, confirmando que a energia para formação de filmes de CIGS pode ser dada ou pela potência ou pela temperatura. Este comportamento é mais bem observado na Figura 4.28, que mostra a banda proibida dos filmes em função da potência de deposição e do tipo de tratamento. Em potências mais baixas, os filmes possuem valores da banda próximos ao da banda do CuGaSe_2 e, em potências mais altas, próximos ao da banda de filmes com estequiometria ideal – $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$. A introdução de selênio no tratamento evitou a perda da estequiometria do filme ocasionando em bandas próximas do valor ótimo.

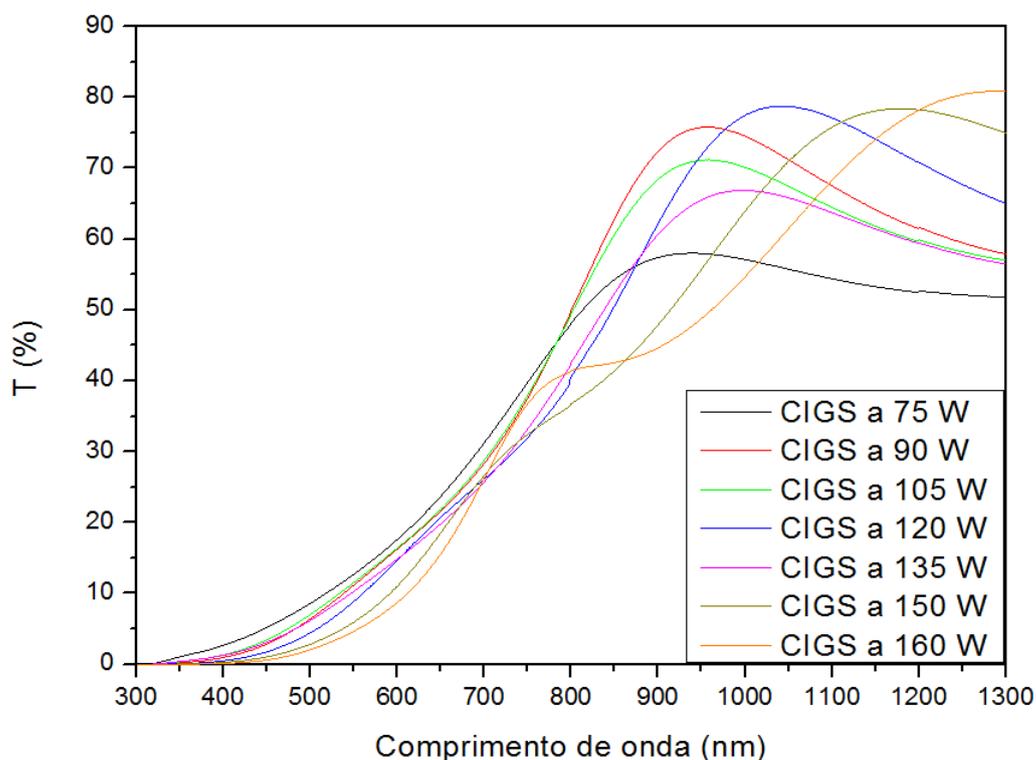


FIG 4.25. Espectro de transmitância de filmes de CIGS como depositados a 6 mTorr com potências diferentes.

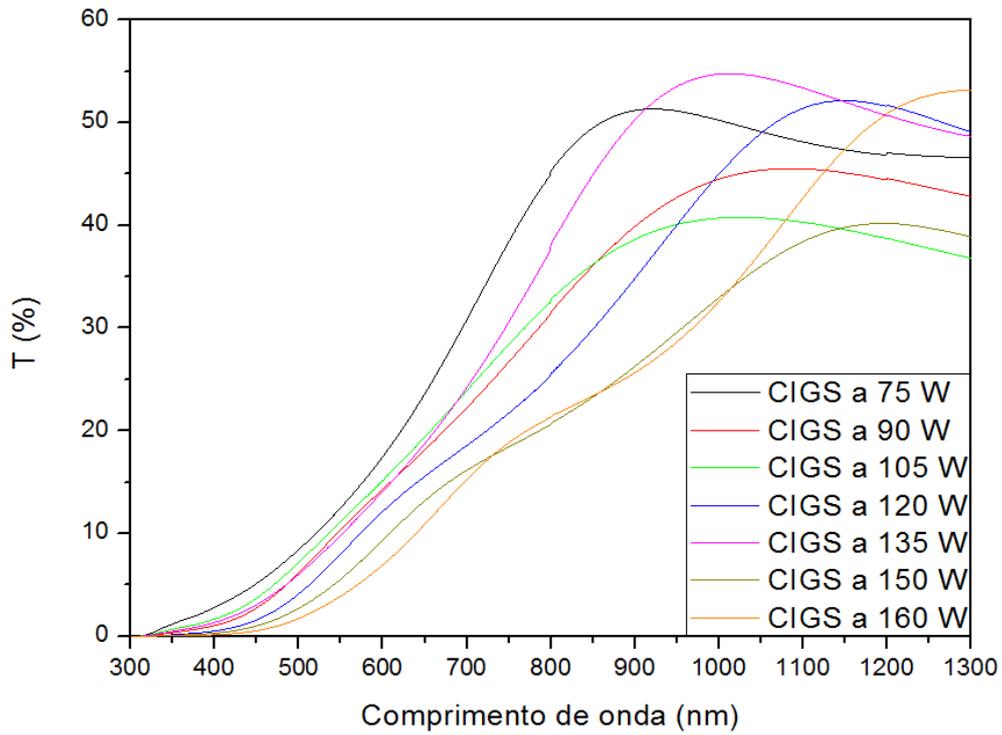


FIG 4.26. Espectro de transmitância de filmes de CIGS depositados a 6 mTorr e tratados a 150 °C, por 60 min, sem selenização e com potências diferentes.

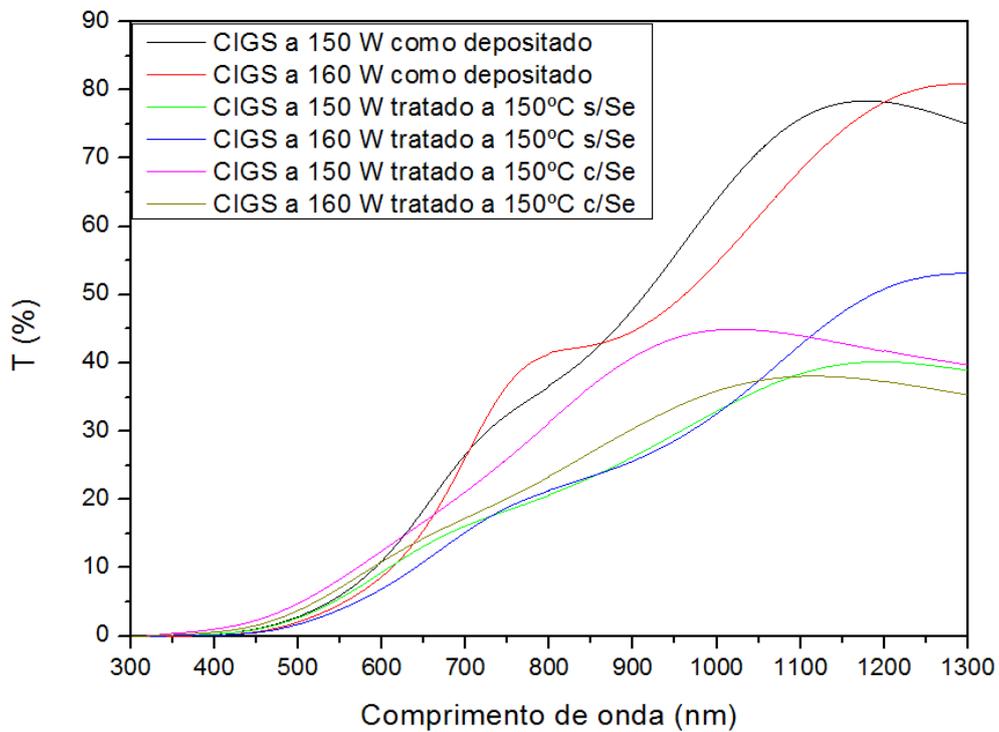
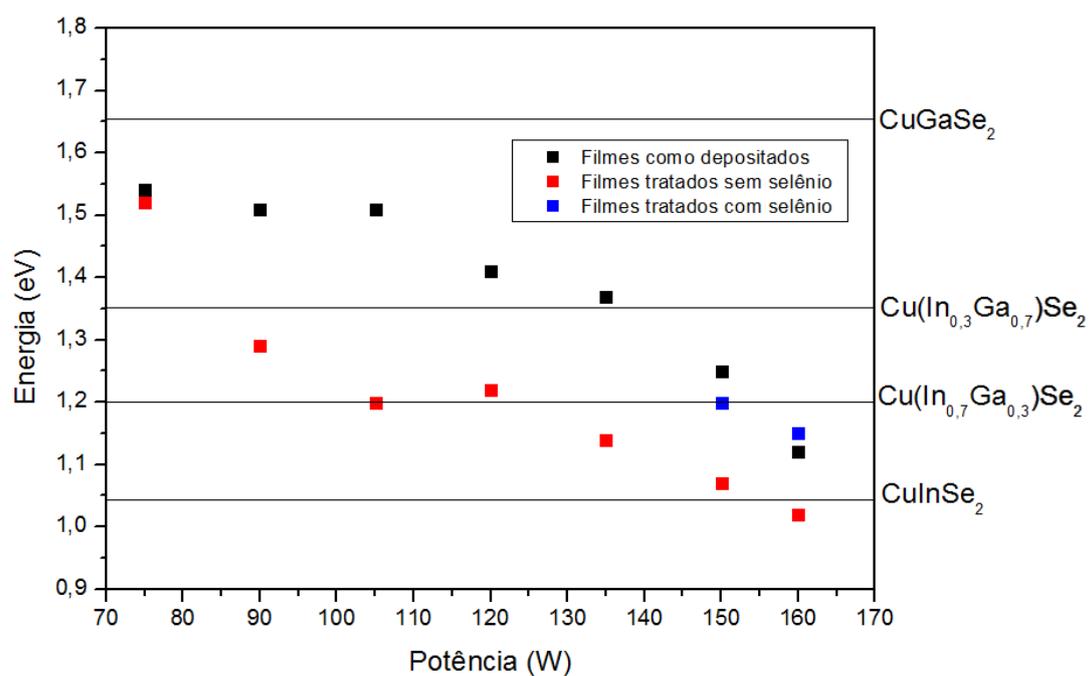


FIG 4.27. Espectro de transmitância de filmes de CIGS depositados a 6 mTorr, com potências de 150 W e 160 W: como depositado, tratado termicamente a 150 °C por 60 min, com e sem selenização.

Tabela 4.5. Banda proibida de filmes de CIGS depositados a 6 mTorr com potências e tratamentos diferentes.



Potência (W)	Como depositado Eg (eV)	150 °C, 60 min, sem selênio Eg (eV)	150 °C, 60 min, com selênio Eg (eV)
75	1,54	1,52	-
90	1,51	1,29	-
105	1,51	1,20	-
120	1,41	1,22	-

135	1,37	1,14	-
150	1,25	1,08	1,20
160	1,12	1,02	1,15

FIG 4.28. Banda proibida de filmes de CIGS depositados a 6 mTorr com potências e tratamentos diferentes.

A Figura 4.29 mostra a concentração atômica dos filmes de CIGS como depositados a potências diferentes. Com exceção dos dados medidos para a potência de 105 W, nota-se que a concentração de gálio não sofreu influência da potência, e que as quantidades que sofreram pouca influência foram as de índio, cobre e selênio. Percebe-se que a concentração dos elementos Cu, In e Ga está próxima da ideal, $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$, enquanto que a de Se está abaixo de 50 %, ou seja, os filmes eram deficientes em Se.

A Figura 4.30 apresenta a concentração atômica em filmes de CIGS fabricados com potências diferentes e tratados termicamente a 150 °C, por 60 min. Também se observa pouca variação das concentrações de índio, cobre e selênio com a potência, com exceção dos filmes depositados a 90 W e 105 W, que, tal como na Figura 4.29, tiveram um comportamento anômalo (a concentração de gálio mudou de 10 % para 65 % após o tratamento). Provavelmente este comportamento deve-se a alguma falta de controle durante a deposição e o tratamento térmico. Nota-se que houve perda de selênio decorrente do tratamento em todas as potências, indicando que a pressão de 400 Torr utilizada no tratamento térmico não foi suficiente para evitar as perdas de selênio e desvios da estequiometria.

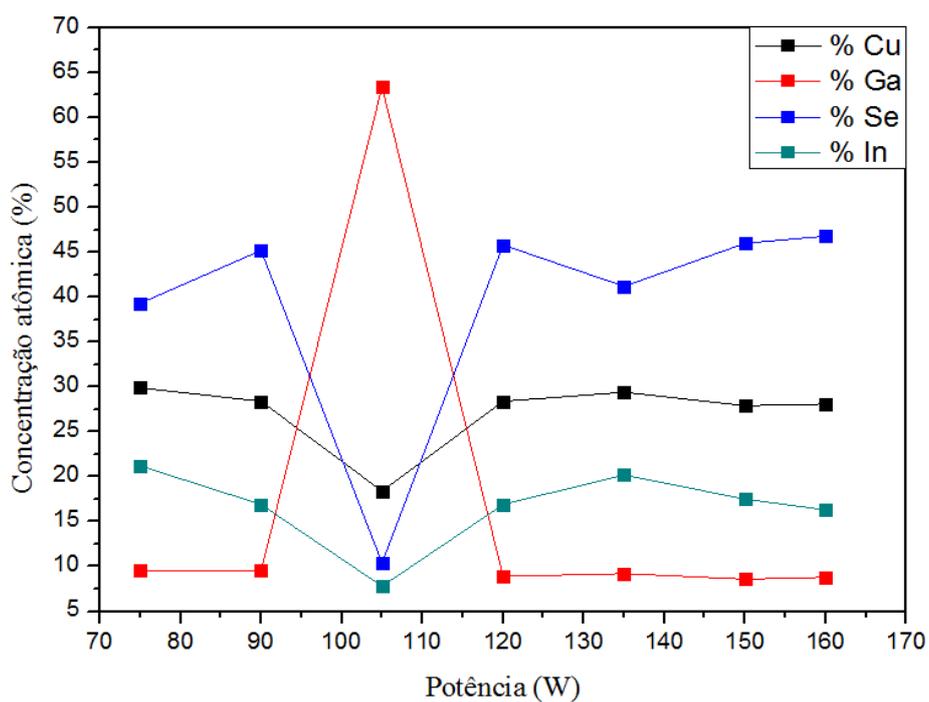


FIG 4.29. Concentrações atômicas obtidas por EDS em filmes de CIGS como depositados a 6 mTorr em potências diferentes.

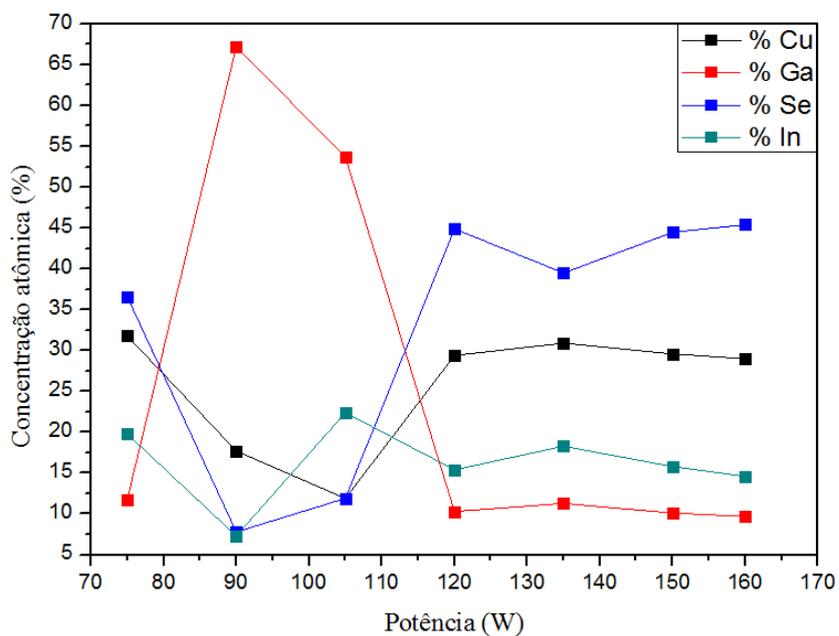


FIG 4.30. Concentrações atômicas obtidas por EDS em filmes de CIGS depositados a 6 mTorr, em potências diferentes e tratados a 150 °C, por 60 min, sem selenização.

Os filmes de CIGS como depositados foram resistivos em qualquer potência de deposição. Os tratamentos térmicos, a 150°C, reduziram a resistência, conforme mostra a Tabela 4.6. Entretanto, não se identificou uma dependência da potência, provavelmente porque os filmes não são constituídos somente pela fase de CIGS.

Tabela 4.6. Resistividade de filmes de CIGS depositados a 6 mTorr com potências diferentes e tratados termicamente a 150 °C, por 60 min.

Potência (W)	Resistividade (ohm.cm)
75	0,146
90	2,090
105	0,638
120	0,747
135	3,030
150	2,240
160	2,420
150 com selênio	0,173
160 com selênio	0,164

Desta forma, conclui-se que o aumento da potência e o tratamento térmico a 150 °C forneceram energia para formação de filmes com banda proibida próxima da do CIGS; no entanto, a energia não foi suficiente para a cristalização do filme. As células solares que foram fabricadas com estes filmes apresentaram eficiência de conversão nula devido a microestrutura amorfa do filme de CIGS.

4.4 DISCUSSÃO

Os parâmetros otimizados para a deposição de Mo e CIGS estão apresentados nas Tabelas 4.7 e 4.8 respectivamente. Para comparação, também são apresentados os parâmetros de deposição descritos na literatura. Os parâmetros de fabricação dos filmes de CIGS são próximos aos utilizados por ZHANG et al. (2017), que obtiveram filmes cristalinos e tipo-p. No entanto, vale ressaltar que o tratamento térmico foi feito a 5 atm, pressão alta o suficiente para evitar

perdas de selênio. No caso deste trabalho, as limitações do equipamento permitiram fazer o tratamento até no máximo 400 Torr.

Apesar de os filmes de CIGS produzidos neste trabalho não serem adequados para fabricar células solares, pois eram amorfos ou nanocristalinos, possuíam fases extras e não formaram uma boa cobertura no substrato, é possível concluir que a energia cedida aos átomos durante a formação do filme é importante para obter boa microestrutura. Assim, é necessário modificar o sistema de pulverização catódica, adicionando-se aquecimento no substrato durante a deposição. Uma célula solar foi produzida com estes filmes, mas, como esperado, não gerou potência.

Quanto aos filmes de CIGS produzidos no FSEC, apesar de deficientes em Ga, foram capazes de gerar dispositivos sobre vidro com eficiência de 6 % e sobre aço inoxidável com 1 %. Os filmes eram cristalinos e com boa cobertura (Fig. 4.7) apesar de não terem uma composição próxima à estequiométrica, o que resultou em baixas eficiências.

Comparando-se os dispositivos fabricados com esses filmes através das curvas I x V e de resposta espectral mostradas nas Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6, observa-se uma influência mais significativa da baixa resistência em paralelo e da alta resistência em série na célula depositada sobre SS, provocando um menor valor de FF. Tal influência pode ser devido à difusão do Fe do substrato para o filme de Mo. Este comportamento pode ser constatado nas Tabelas 4.1 a 4.4, onde verifica-se que todos os parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos fabricados nos substratos flexíveis SS são menores que os dos dispositivos crescidos sobre vidro de soda lime. Sobre a diferença observada entre os parâmetros, é importante observar as curvas de resposta espectral mostradas nas Figuras 4.4 e 4.6. Observa-se que a resposta espectral é mais baixa nos dispositivos fabricados sobre SS, provavelmente devido à ausência de sódio e à difusão do Fe para o CIGS, o que explica a menor corrente gerada por estes dispositivos.

Tabela 4.7. Parâmetros de deposição do Mo.

	Pressão (mTorr)	Potência (W)	Temperatura de substrato	Fonte
Huang et al., 2017	bicamada: 10/1,5	300	Ambiente	DC
Briot et al., 2018	7,5	100	Ambiente	RF
Este trabalho	3,5	80	Ambiente	RF

Tabela 4.8. Parâmetros de fabricação do CIGS

	Pressão (mTorr)	Potência (W)	Temperatura de substrato (°C)	Tratamento térmico
Peng et al., 2017	5	não informado	não informado	575 °C com selenização
Park et al., 2013	3	não informado	ambiente	RTA sem selenização
Frantz et al., 2011	3 - 5	200	550	-
Kong et al., 2013	10	60	500	-
Liang et al., 2014	4	150	550	-
Xiao et al., 2018	5	não informado	ambiente	575 °C
Zhang et al., 2017	5	200	ambiente	500 – 600 °C sem selenização – 5 atm
Este trabalho	5 - 6	160	ambiente	500 °C com selenização 400 Torr

5 CONCLUSÕES

- Não foi possível fabricar filmes de CIGS com uma microestrutura ideal e boa cobertura com os equipamentos disponíveis no LFF-IME. Este foi o motivo pelo qual não se conseguiu obter uma célula eficiente, pois quando estes filmes foram feitos no FSEC produziu-se células sobre substrato de vidro de soda lime e sobre substrato de SS com eficiências de 6,1 % e 1,4 %, respectivamente.

- As energias fornecidas ao filme de CIGS pela potência de deposição (160 W) e pelo tratamento térmico a 150 °C contribuíram para formar filmes com a banda proibida em torno de 1,15-1,20 eV, valor da banda do CIGS. Já a energia fornecida pelo tratamento térmico acima de 400 °C contribuiu para formar filmes nanocristalinos, em vez de amorfos, mas com baixa cobertura.

- O sistema de pulverização catódica do LFF/IME terá que ser atualizado adicionando-se aquecimento do substrato durante a deposição (para melhorar a aderência do filme). Neste caso os filmes de CIGS deverão ser depositados com pressão na faixa de 5 – 6 mTorr. Além disso,

o forno de tratamento térmico terá que ser atualizado para alcançar pressões, da ordem de até 5 atm, e assim evitar perdas de selênio durante o tratamento.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Modificar o sistema de pulverização catódica adicionando-se um aquecedor de substrato
- Modificar o forno de tratamento térmico para que seja possível realizar tratamento a pressões da ordem de 5 atm.
- Fabricar células solares de CIGS com os parâmetros otimizados
- Mo depositado por pulverização catódica RF com magnetron e potência de 80 W e pressão de trabalho de 3,5 mTorr
- CIGS depositado por pulverização catódica RF com magnetron e potência de 160 W e pressão de trabalho de 6 mTorr. Sem aquecimento no substrato com pós tratamento de selenização a temperatura de 500 °C.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRIOT, O., MORET, M., BARBIER, C., et al. Optimization of the properties of the molybdenum back contact deposited by radiofrequency sputtering for $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 174, p. 418-422, janeiro 2018.
- BROZAK, M., CANSIZOGLU, H. KARABACAK, T. Deposition of quaternary sputtered CIGS nanorods via glancing angles deposition. *Phys Status Solidi RRL*, v. 11, n. 1, novembro 2016.
- CHOPRA, K.L., PAULSON, P. D., DUTTA, V. Thin-Film Solar Cells: An Overview. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 12, p. 69-92, março 2004.
- COOK, Gary, BILLMAN, Lynn, ADCOCK, Rick. **Photovoltaic Fundamentals**. 1. ed. rev. 1995. Springfield: U. S. Department of Energy, National Renewable Energy Laboratory, 1995. 68 p. il.

CRUZ, L. R., FERNANDES, J. A. S., FERREIRA, C. L., PINHEIRO, W. A. Microstructural and Optical Properties of CSS and CBD-CdS Thin Films for Photovoltaic Solar Cells. Revista Materia, v. 19, n. 03, p. 228-234, setembro 2014.

FAHRENBRUCH, Alan L., BUBE, Richard H. **Fundamentals of Solar Cells**. 1 ed. New York: Solar cells, 1983. 300 p. il.

FERNANDES, José Antônio de Sousa. **Análise Comparativa dos processos CBD e CSS de crescimento de filmes finos de CdS para fabricação de células solares de CdS/CdTe**. 2009. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2009.

FRANTZ, J. A., BEKELE, R. Y., NGUYEN, V. Q., et al. Cu(In,Ga)Se₂ thin films and devices sputtered from a single target without addition selenization. Thin Solid Films, v. 519, p. 7763-7765, junho 2011.

Fraunhofer. Institut für Solare Energiesysteme ISE. Photovoltaics Report. 2018. Disponível: <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf> [capturado em 10 ago. 2018]

GARRIS, R. L., MANSFIELD, L. M., EGAAS, B. RAMANATHAN, K. Low-Cd CIGS Solar Cells Made With a Hybrid CdS/Zn(O,S) Buffer layer. IEEE Journal of Photovoltaics, v. 7, n. 1, p. 281-285, janeiro 2017.

GREEN, M. A., HISHIKAWA, Y., DUNLOP, E. D., et al. Solar cell efficiency tables (version 52). Progress in Photovoltaics, v. 26, p. 427-436, julho 2018.

GREEN, M. A. Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status. J Mater Sci: Mater Electron, v. 18, p. 15-19, abril 2007.

GREEN, M. A., EMERY, K., HISHIKAWA, Y., et al. Solar cell efficiency tables (version 49), Progress in Photovoltaics, v. 25, p. 3-13, fevereiro 2017.

- HUANG, P. C., SUNG, C. C., CHEN, J. H., et al. The optimization of a Mo bilayer and its application in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Applied Surface Science*, v. 425, p. 24-31, julho 2017.
- ISHIZUKA, S., YAMADA, A. MATSUBARA, K., et al. Development of high-efficiency flexible Cu(in,Ga)Se₂: A study of álcali doping effects on CIGS, CIGS and CGS using alkali-silicate glass thin layers. *Current Applied Physics*, v. 10, p. 154-156, novembro 2009.
- KAZMERSKI, L. L. Photovoltaics: A review of cell and module Technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 1, n. 1/2, p. 71-170, 1997.
- KAZMERSKI, L. L. Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 150, p. 105-135, fevereiro 2006.
- KONG, H., HE, J. HUANG, L., et al. Effect of working pressure on growth of Cu(In,Ga)Se₂ thin film deposited by sputtering from a single quaternary target. *Materials Letter*, v. 116, p. 75-78, fevereiro 2014.
- KONG, S. M., FAN, R. JUNG, S. H., CHUNG, C. W. Characterization of Cu(In,Ga)Se₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering using a single target without selenization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, p. 1320-1324, janeiro 2013.
- LIANG G. X., FAN, P., CHEN, C. M., et al. A promising sputtering for in situ fabrication of CIGS thin films without post-selenization. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 610, p. 337-340, maio 2014.
- LIN, Q., HUANG, H. JING, Y. et al. Flexible photovoltaic technologies. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 2, n. 1233, p. 1233-1247, novembro 2014.

- LOPES, Breno Felipe Matos. **Fabricação e caracterização de bicamadas transparentes e condutoras de ZnO/ZnO:Al para aplicação em dispositivos fotovoltaicos flexíveis.** 2016. 72 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, 2016.
- COSTA, Paulo Victor Nogueira da. Análise da reprodutibilidade do processo de fabricação de células solares de CIGS. In: Congresso Anual da ABM, 72., 2017, São Paulo, Anais... São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2017. p. 1396-1407.
- OUYANG, L., ZHAO, M., ZHUANG, D., et al. Annealing treatment of Cu(In,Ga)Se₂ absorbers prepared by sputtering a quaternary target for 13,5% conversion efficiency device. *Solar Energy*, v. 118, p. 375-383, 2015.
- PARK, H. Y., MOON, D. G., YUN, J. H., et al. Efficiency limiting factors in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells prepared by Se-free rapid thermal annealing of sputter-deposited Cu-In-Ga-Se precursors. *Applied Physics Letters*, v. 103, p. 263903-1 – 263903-4, dezembro 2013.
- PENG, X., ZHAO, M., ZHUANG, D., et al. Multi-layer strategy to enhance the grain size of CIGS thin film fabricating by single quaternary CIGS target. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 710, p. 172-176, março 2017.
- PENG, X., ZHAO, M., ZHUANG, D., et al. Fabricating Cu(In,Ga)Se₂ thin films with large grains based on the quaternary CIGS targets. *Vacuum*, v. 146, p. 282-286, outubro 2017.
- PINHO, João Tavares, GALDINO, Marco Antonio. **Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos.** ed. ver. Atual. Rio de Janeiro: Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, 2014, 530 p. il.
- RAMANUJAM, J., SINGH, U. P., Copper indium gallium selenide based solar cells – a review. *Energy e Environmental Science*, v. 10, p. 1306-1319 abril 2017.

Renewable Energy Policy Network for the 21st Century. Renewables 2018 Global Status Report. 2018. Disponível:

<http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2018/06/17->

[8652_GSR2018_FullReport_web_final_.pdf](#) [capturado em 09 ago. 2018]

SIM, J.-K., LEE, S.-K., KIM, J.-S., et al. Efficiency enhancement of CIGS compound solar cell fabricated using homomorphic thin Cr_2O_3 diffusion barrier formed on stainless steel substrate. Applied Surface Science, v.389, p.645-650, agosto 2016.

XIAO, P., MING, Z., DAMING, Z., et al. Two-stage method to enhance the grain size of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ absorbers based on sputtering quaternary $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ target. Materials Letters, v. 212, p. 165-167, 2018.

ZHANG, L., ZHANG, D., ZHAO, M., et al. The effects of selenium content on $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin film solar cells by sputtering from quaternary target with Se-free post annealing. Vacuum, v. 137, p. 205-208, janeiro 2017.