

# FABRICAÇÃO DE FILMES FINOS DE $\text{CuInSe}_2$ POR ELETRODEPOSIÇÃO PARA FABRICAÇÃO DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Marcus Vinicius Santos da Silva – [marfis@ufba.br](mailto:marfis@ufba.br)

Denis Gilbert Francis David – [denisgfd@ufba.br](mailto:denisgfd@ufba.br)

Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física

Zênis Novais da Rocha – [zenis@ufba.br](mailto:zenis@ufba.br)

Pascal Bargiela – [pascalbargiela@yahoo.fr](mailto:pascalbargiela@yahoo.fr)

Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química

**Resumo:** O objetivo deste trabalho é o estudo e o desenvolvimento de filmes finos de material semicondutor de Disseleneto de cobre e índio,  $\text{CuInSe}_2$ , eletrodepositados sobre óxido transparente depositado em vidro, cujo coeficiente de absorção elevado favorece a absorção de radiação eletromagnética em painéis solares fotovoltaicos utilizados na conversão de energia solar em energia elétrica. Esse material representa uma alternativa ao silício (policristalino, amorfo), que apesar dos muitos esforços na tentativa de redução dos custos de fabricação, ainda são altos. O processo de eletrodeposição se apresenta como um método barato, relativamente simples e eficiente para a fabricação deste tipo de material. Neste trabalho, serão apresentados os princípios básicos do processo de eletrodeposição destes filmes, bem como os resultados das caracterizações óptica, estruturais e morfológicas do  $\text{CuInSe}_2$  depositado sobre dióxido de estanho dopado com flúor,  $\text{SnO}_2:F$ .

**Palavras-chave:** Energia Solar, Disseleneto de cobre e índio, células fotovoltaicas, filmes finos

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Desenvolvimento de células fotovoltaicas em filmes finos

A conversão fotovoltaica da energia solar ainda é cara. Com efeito, apesar dos esforços para reduzir os custos das células fotovoltaicas de silício (silício policristalino, silício amorfo), o custo de fabricação do painel fotovoltaico ainda é alto e isso representa um freio ao desenvolvimento da energia solar fotovoltaica. Ao contrário de métodos de deposição caros, como epitaxia por feixe molecular (Niki, 1996) – (Tiwari, 1994) por evaporação no vácuo (Massé, 1995) – (Bechiri, 2002), a eletrodeposição de camadas finas de filmes de materiais semicondutores a partir de soluções (Kemmel, 2000) – (Bereznev, 2002) – (Bel Haj Hmida, 2003) – (Bouabid, 2005) parece ter um custo bem menor e permitir um método de obtenção de um material com uma área superficial relativamente grande. Também corresponde a um caminho que responde bem ao conceito de desenvolvimento sustentável, porque é um processo que precisa de pouca energia (em comparação à tecnologia do silício), gasta pouco material, fica então economicamente viável e finalmente poderá atender às necessidades energéticas do Nordeste do Brasil, principalmente nas regiões semi-áridas.

Vários estudos visam o desenvolvimento de novas tecnologias baseadas principalmente, no uso de filmes finos de materiais semicondutores com coeficiente de absorção da radiação solar elevado, tais como  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CdTe}$  (René Desserrières et al., 2000). Os semicondutores como  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdTe}$  e  $\text{ZnO}$  são largamente estudados para suas aplicações em dispositivos fotovoltaicos. O  $\text{CuInSe}_2$  que apresenta um gap de transição direta em torno de 1 eV, é o representante típico da família da calcopirita I-III-VI (Jaffe 1983) e apresenta um grande potencial como material de custo baixo para filmes finos, com uma eficiência de 19 % na forma policristalina (Contreras et al., 1999).

O trabalho que aqui é proposto se insere no Grupo de Pesquisa Básica e Aplicada em Materiais Semicondutores. Atualmente no grupo vem-se desenvolvendo um sistema completo de fabricação e caracterização de amostras de  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) eletrodepositados para aplicação em células fotovoltaicas. As atividades estão sendo desenvolvidas no Laboratório de Propriedade Ópticas do Instituto de Física e Laboratório de Pesquisa em Química de Coordenação do Instituto de Química, ambos da UFBA. O processo de obtenção e caracterização dos filmes encontra-se bastante adiantado e já são fabricadas amostras de CIS com boas qualidades.

### 1.2. Células solares fotovoltaicas de CIS

Uma célula solar fotovoltaica é um diodo semicondutor cuidadosamente concebido e construído de forma eficiente para absorver e converter a radiação do sol em energia elétrica. Um diodo semicondutor é formado quando um

semicondutor tipo n e um tipo p são combinados para formar uma junção. A radiação solar que incide do topo na parte frontal da célula fotovoltaica atinge o semicondutor excitando elétrons da banda de valência para a banda de condução, resultando em pares elétrons-buracos que contribuirão para a conversão. Esses pares elétrons-buracos irão se separar, sendo varridos pelo campo elétrico interno da zona de depleção do semicondutor. Somente os fótons com energia suficiente criarão pares elétrons-buracos, isto é, fótons com energia maior que a energia de gap do semicondutor contribuirão com o processo de conversão. (Equer, 1993) – (Ricaud, 1997)

A célula é basicamente constituída por uma janela de vidro recoberta por uma camada anti-reflexo e condutora que forma um dos contatos da célula. Uma camada de semicondutor denominada de n e outra do tipo p que formam a junção do diodo, e uma camada metálica posicionada na parte de trás da célula que funciona como outro contato da mesma. Uma estrutura simples para uma célula solar convencional é mostrada na Figura 1.

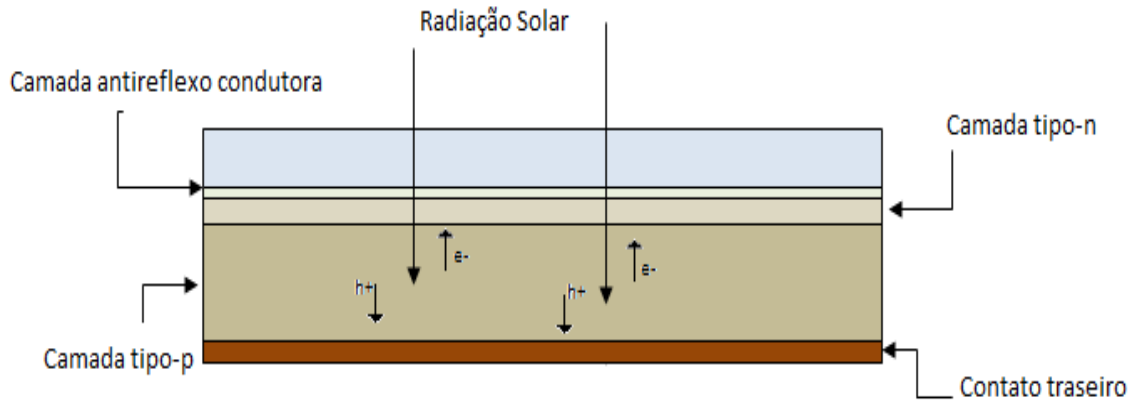


Figura 1 - Estrutura de um painel solar fotovoltaico

As células solares fotovoltaicas de CIS, comerciais e mais estudadas, funcionam sob os princípios básicos de Heterojunção, cuja junção é constituída por dois semicondutores diferentes, um do tipo n e outro do tipo p. Nesse trabalho, é objeto de estudo a fabricação de heterojunções, onde de um lado tem-se o disseleneto de cobre e índio tipo p, e do outro dióxido de estanho dopado com flúor, que funciona não só como o semicondutor tipo n, mas também como a camada anti-reflexo condutora. A estrutura da célula constituída de CIS é mostradas na figura 2.

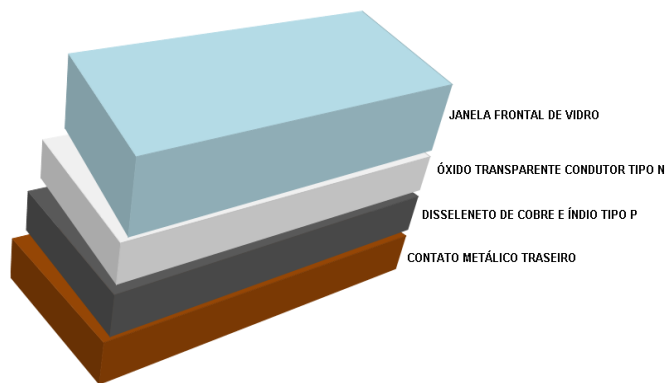


Figura 2 - Esquema de princípio de construção de célula fotovoltaico de CIS por heterojunção.

Diferentemente dos semicondutores convencionais binários como GaAs ou ZnSe, o  $\text{CuInSe}_2$  parece tolerar uma razão anion / cátion bastante fora da estequiometria (por exemplo, amostras com proporção de cobre ou de índio menores são estáveis e úteis). O  $\text{CuInSe}_2$  pode ser dopado a fim de resultar um semicondutor do tipo p ou n até um nível de resistividade baixa, principalmente pela introdução de defeitos nativos, sem impurezas extrínsecas.

Além do dióxido de estanho, que é utilizado neste trabalho, outros óxidos condutores transparentes como óxido de gálio, óxido de zinco, podem ser utilizados na fabricação das células fotovoltaicas. No caso do dióxido de estanho, sua condução é melhorada com uma dopagem de flúor. (Canestraro, 2008)

## 2. FABRICAÇÃO DO CIS

A fabricação das amostras de CIS necessita basicamente de dois passos: a eletrodeposição do material num substrato condutor e um recozimento. Este último passo serve para promover um rearranjo da estrutura atômica do material, que apresenta inicialmente um estado amorfo. Esses dois passos são descritos abaixo:

### 2.1. Eletrodeposição do CIS

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

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

A célula eletroquímica utilizada para a deposição é composta de três eletrodos, onde os eletrodos de trabalho utilizados são carbono vítreo de área  $0,082 \text{ cm}^2$  para voltametria cíclica (VC) e o eletrodo  $\text{SnO}_2\text{:F}$  com área de depósito de  $2,42 \text{ cm}^2$  para preparação das amostras. Foram utilizados também como eletrodo auxiliar fio de platina inserido em um capilar contendo solução do eletrólito de suporte e Ag/AgCl como eletrodo de referência.

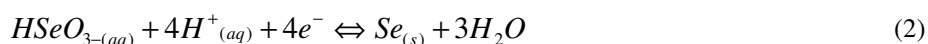
O processo de eletrodeposição é feito utilizando um Potenciostato-galvanostato 273A da PAR o qual permite também a realização de medidas de voltametria cíclica (VC). A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica na qual o potencial aplicado no eletrodo de trabalho de uma célula eletroquímica é variado e a corrente devido às reações eletroquímicas é medida, indicando os potenciais redox dos íons metálicos presentes na solução.

A reação para a deposição de  $\text{CuInSe}_2$  pode ser representado de modo simplificado pela seguinte equação:



O processo de eletrodeposição se dá quando se aplica um potencial suficiente para favorecer o processo de redução dos íons metálicos presentes na solução. Os valores relativos dos potenciais são obtidos através do perfil da curva corrente versus potencial das soluções contendo os íons metálicos a serem reduzidos e então depositados.

A figura 3 ilustra os voltamogramas os quais foram registrados a partir de potencial positivo até o limite de -1,1 V. No perfil da curva para a solução contendo íon  $\text{Cu}^{2+}$  (a) há dois sinais catódicos que podem ser atribuídos às reduções  $\text{Cu}^{2+/+}$  ( $\text{Epc}_1$ ) e  $\text{Cu}^{+/0}$  ( $\text{Epc}_2$ ). Na curva (b) a qual ilustra o VC para a solução contendo  $\text{In}^{3+}$ , tal como no perfil do  $\text{Cu}^{2+}$ , tem-se a existência de dois picos catódicos, que podem ser atribuídos aos possíveis processos de redução  $\text{In}^{3+/+}$  ( $\text{Epc}_1$ ) e  $\text{In}^{3+/0}$  ( $\text{Epc}_2$ ). O perfil do voltamograma cíclico da solução aquosa preparada a partir de  $\text{SeO}_2$  (c) apresenta um sinal catódico posicionado -585 mV vs Ag/AgCl, um valor mais negativo do que os  $\text{Epc}_1$  e  $\text{Epc}_2$  relatados para os processos centrados no íon cobre e índio. Este sinal foi atribuído ao processo de redução do  $\text{HSeO}_3^-$  que resulta em  $\text{Se(s)}$  (equação 2).



A curva d ilustra o perfil do VC da solução contendo os 3 íons metálicos na qual mostra que um sinal catódico com potencial menos negativo do que o processo de redução do  $\text{HSeO}_3^-$  (curva c ( $\text{Epc}=-585 \text{ mV}$ )) indicando que na mistura ternária a redução do íon selênio (eq.2) é mais favorecida ( $\text{Epc}=-400 \text{ mV}$ ).

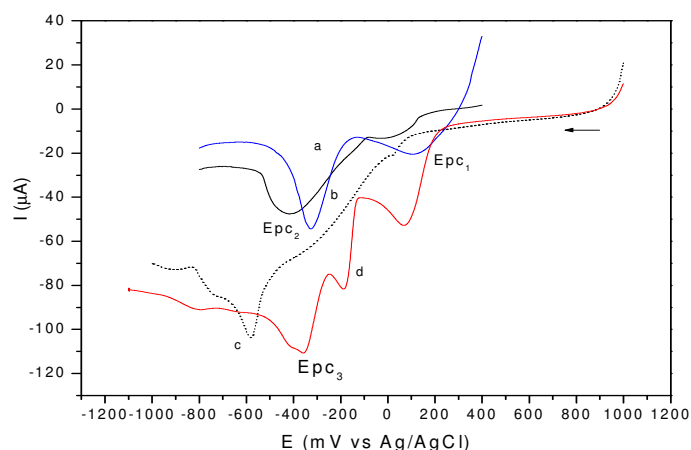


Figura 3 – Voltamogramas cíclicos para soluções aquosas de  $\text{CuSO}_4$  (a),  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  (b) e  $\text{SeO}_2$  (c) em KCl a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e da solução ternária (d).

A espessura do filme depositado foi controlada pela carga transferida  $Q$ , seguida através do potenciostato. O cálculo da espessura pode ser feito pela expressão 3:

$$e = \frac{QM_{\text{cis}}}{nFA\rho} \quad (3)$$

Onde  $M_{\text{cis}}$  ( $336,28 \text{ g mol}^{-1}$ ) e  $\rho$  ( $5,77 \cdot 10^6 \text{ g m}^{-3}$ ) são a massa molar e a densidade do CIS,  $n$  é o número de elétrons (13),  $F$  é um Faraday ( $96485 \text{ C}$ ) e  $A$  é a área depositada.

## 2.2. Recozimento das amostras

Após cada processo de eletrodeposição, a cristalinidade das amostras é melhorada através de um recozimento (LONG F. et al., 2009). Esse recozimento é realizado dentro do equipamento de XPS utilizado para a caracterização dos filmes (ver 3.1), numa câmara de preparação onde a amostra é aquecida a uma temperatura de cerca de  $430^\circ\text{C}$  e mantido por um período de uma hora em alto vácuo ( $10^{-8} \text{ mbar}$ ).

A uniformidade do aquecimento foi garantida pela fabricação de um porta-amostra de cobre com o dobro da área dos portas-amostras usuais, possibilitando assim o assentamento de toda a área da amostra, garantindo um recozimento eficiente.

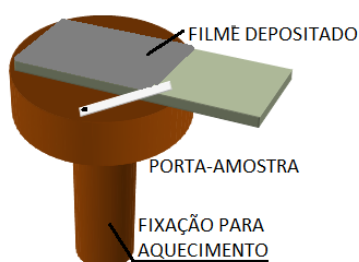


Figura 4 – Esquema do suporte fabricado para realizar as análises e o recozimento das amostras

O processo de recozimento intercala-se entre duas análises de XPS para ser feita a verificação das mudanças causadas pelo aquecimento. Por conta da perda de selênio no momento do recozimento (Jianzhuang L. et al, 2006) testes vem sendo feitos na intenção de determinar o mecanismo de evaporação do selênio, possibilitando assim um aumento uma compensação deste material no processo de eletrodeposição.

### 3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CIS

Para avaliar as propriedades e a qualidade das amostras fabricadas diversas caracterizações têm sido feitas: morfológicas, estruturais e ópticas, das amostras eletrodepositadas. Cada uma das caracterizações indica o próximo passo a ser seguido na busca de um produto final.

#### 3.1. Medidas de XPS

A espectroscopia de fotoelétrons X (XPS) foi utilizada para analisar a estequiometria dos filmes depositados, bem como as ligações químicas formadas no material. Atualmente, a técnica de XPS tem sido a principal forma de determinação da composição dos filmes produzidos.

As análises foram realizadas em um aparelho ESCALAB VG MKII utilizando a radiação não-monocromatizada de Mg K $\alpha$  (1253,6 eV). A raia do C1s a 284,8 eV foi utilizada como referência.

A figura 4 mostra a região do Cu2p antes e depois do recozimento. O espectro (à esquerda) revela desdobramentos dos picos de Cu2p1/2 e Cu2p3/2, relacionados às ligações de óxidos (CuO e Cu<sub>2</sub>O) e sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>). Após o recozimento (à direita) o material apresenta uma única fase do Cu relacionada ao CuInSe<sub>2</sub> (D. BRIGGS - M.P. SEAH, 1993).

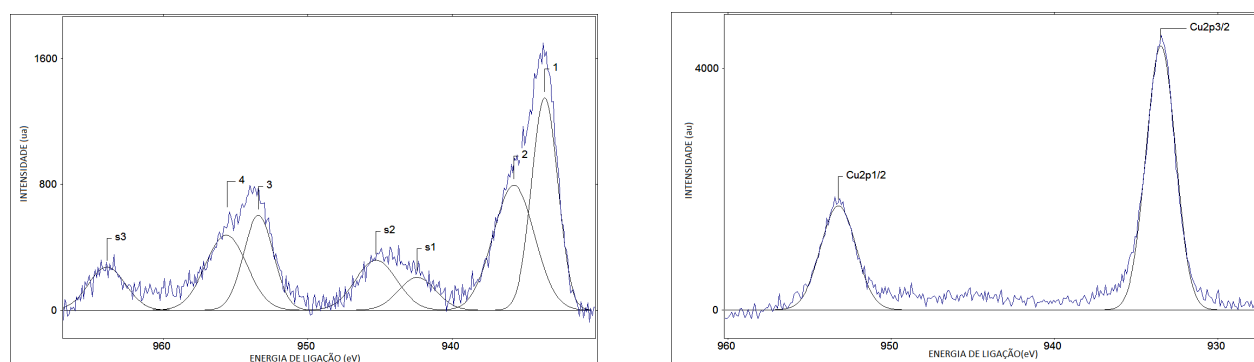


Figura 4 Espectros em alta resolução de amostras de CIS antes (esquerda) e depois (direita) do recozimento na região do Cu2p. Os picos são indicados: Cu: (1), Cu2p1/2 Cu: (2), Cu2p3/2:(3), Cu2p3/2:(4). Picos satélites: s1, s2, s3

Na figura 5 são apresentados dois espectros gerais das amostras de CIS antes e depois do recozimento realizado a 430° C. além do cobre, índio e selênio, as amostras apresentam a presença de oxigênio e de cobre. Outra observação é a diferença nas intensidades de determinados elementos após o recozimento, particularmente do índio e do cobre, que apresentam um aumento relativamente aos demais elementos.

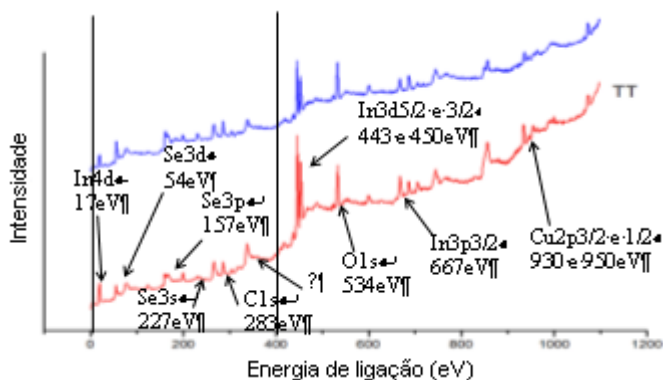


Figura 5 Espectros gerais em larga varredura de amostras de CIS antes (azul) e depois (vermelha) do recozimento

A análise dos resultados mostra que o tratamento térmico altera a composição superficial das amostras como pode ser verificada na tabela abaixo. Observa-se uma redução mais significativa do teor de oxigênio nas amostras tratadas a 430° C. Observa-se também que a relação oxigênio/total de metais foi alterada pelo tratamento térmico, assim como a relação Cu-In/Se (não mostrada aqui), com o enriquecimento da superfície em Cu e In. Esta última verificação contribui para a necessidade, seja do processo de selenização, seja numa eletrodeposição superestimada em selênio, prevendo assim a sua evaporação.

Tabela 1: Valores de concentração de amostra de CIS antes e após recozimento a 430°C

CIS		CIS TT 430°C	
Elemento	%	Elemento	%
C	28,81	C	22,68
O	18,01	O	11,59
Se	32,62	Se	24,91
Se	1,93	Se	0,00
In	4,97	In	23,40
Cu (1)	5,30	Cu (1)	17,42
Cu (2)	8,36		
	100		100

Foram feitos espectros de alta resolução da banda de valência nas amostras de CIS antes e depois do recozimento (fig. 6 e 7). O pico centrado em 9 eV é atribuído ao InSe [Massé, 1995]. O pico do índio In4d3/2 em 17,5 eV é bastante largo (3 eV) confirmando a existência de deslocamentos químicos.

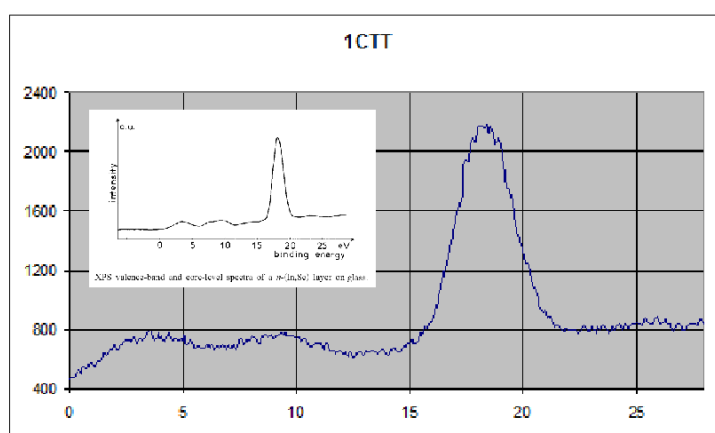


Figura 6 Espectro da banda de valência, de uma das amostras CIS após recozimento, atribuída ao InSe. (Inset espectro medido por Massé e Djessas (1995))

Após o recozimento, a fase CuInSe<sub>2</sub> é verificada pelo desaparecimento do pico em 9 eV (InSe) e o afinamento do pico In4d3/2 (<2 eV). Estes espectros foram obtidos com a amostra que apresentou uma superfície uniforme e especular, conforme é discutida na próxima subseção.

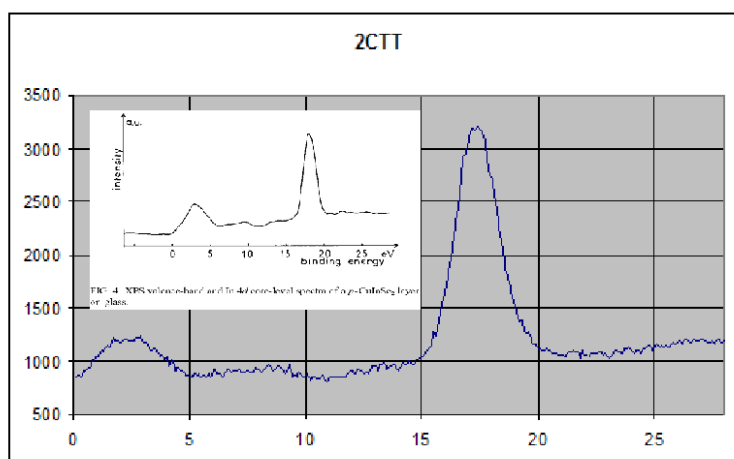


Figura 7 Espectro da banda de valência, de uma das amostras CIS após recozimento, atribuída ao CuInSe<sub>2</sub>. (Inset espectro medido por Massé e Djessas (1995))

### 3.2. Caracterização Morfológica do CIS

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) revela a morfologia dos filmes de CIS formado na deposição. As condições de deposição influenciam diretamente na morfologia das superfícies dos filmes. Uma das condições mais importantes no processo de deposição é a densidade de corrente. As amostras com as superfícies mais uniformes e estáveis, como por exemplo, a mostrada na figura 7 (esquerda) foram aquelas cuja densidade de corrente girou em torno de  $2 \text{ A/m}^2$ , isto equivale a uma corrente de  $0,3 \text{ mA}$  em uma área de  $150 \text{ mm}^2$ .

Acima dessa densidade de corrente começam a aparecer clusters sobre a superfície, como pode ser verificado na figura 7 (centro), até o ponto em que toda a superfície passa a ser constituída de aglomerados sobrepostos como o verificado na figura 7 (direita). Uma hipótese é que, para densidades maiores, o material depositado não tem tempo suficiente para se acomodar sobre a superfície, antes que chegue mais íons naquela mesma região, iniciando assim a formação dos aglomerados por causa do aumento local do campo elétrico.

As imagens representadas na figura 7, que foram realizadas em um Microscópio de varredura Digital DSM 960 Zeiss, mostram as superfícies de três filmes depositados sobre diferentes condições de concentração, e consequentemente de densidade de corrente. A morfologia de cada filme apresentou-se diferente em função da alteração das intensidades das densidades de correntes as quais aumentam da esquerda para a direita.

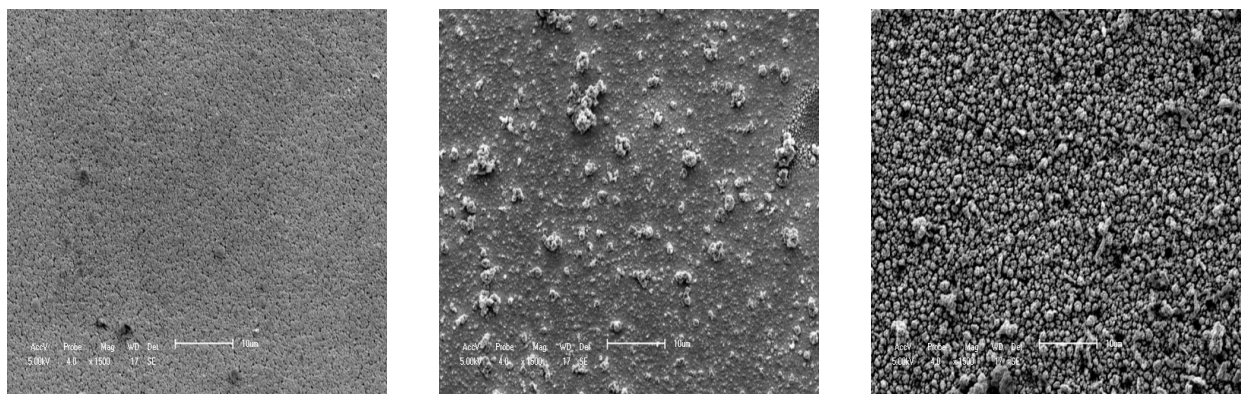


Figura 7 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de três filmes de CIS depositados com diferentes correntes elétricas. (a) corrente de  $2 \text{ A/m}^2$ ; (b) corrente de  $3 \text{ A/m}^2$ ; (c) corrente de  $6 \text{ A/m}^2$ .

Visualmente, as superfícies são nitidamente diferenciáveis. A amostra da esquerda (7a) apresenta um aspecto polido e especular. A amostra do centro (7b) apresenta aspecto também polido, porém com algumas regiões esbranquiçadas, indicando uma heterogeneidade do filme. Finalmente, a amostra da direita (7c) apresenta aspecto rugoso e áspero. Todas as amostras são bastante opacas. Através do MEV, nas superfícies mais rugosas verificam-se clusters que medem em torno de  $2500 \text{ nm}$ .

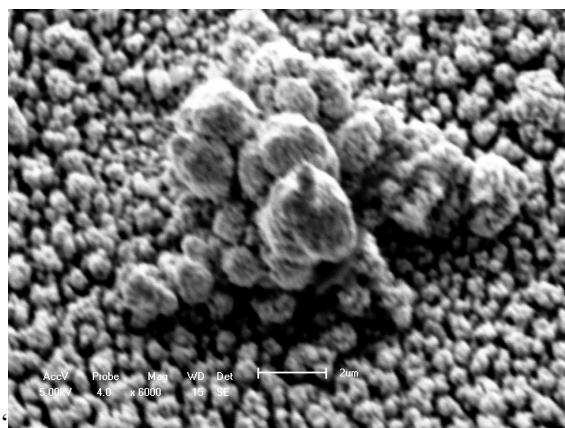


Figura 8 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de clusters encontrados sobre a superfície dos filmes mais rugosos.

### 3.3. Medida de difração de raios-x

A confirmação da formação e da cristalinidade das amostras de CIS é feita através das medidas de difração de raios-X. Essas medidas foram realizadas em um difratômetro Simens modelo D 505 com voltagem e corrente de alvo de 40 KV e 30 mA, respectivamente, utilizando a linha Cu K $\alpha$  de comprimento de onda médio de 1.5406 Å.

Os espectros abaixo mostram picos de difração de três filmes CIS com características morfológicas equivalentes às da amostra 7a (Bouraiou A et al., 2009) com as mesmas concentrações de Cu e In, e uma variação gradual de Se. Nos espectros abaixo, as amostras com menor concentração de selênio (CIS\_1) apresenta maior cristalinidade. Além dos picos de CIS, podem ser verificados os picos característicos do SnO<sub>2</sub>, filme existente no substrato de vidro utilizado para o depósito do CIS.

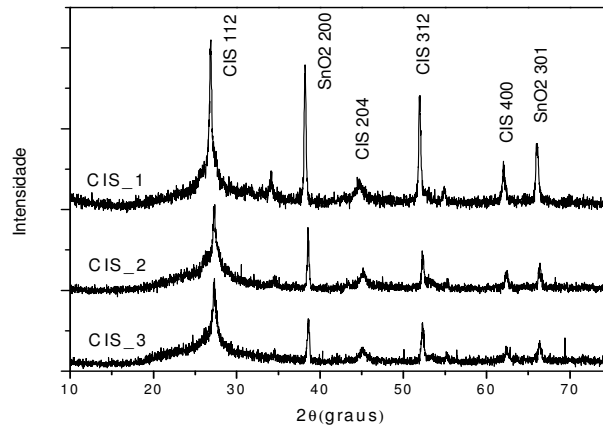


Figura 9 – Espectros de raios-X de três filme de CIS depositados sobre substrato de vidro com filme de SnO<sub>2</sub>:F com diferentes concentrações de selênio.

### 3.4. Caracterização óptica do CIS

A caracterização óptica das amostras de CIS foi realizada com espectrômetro tipo Czerny-Turner nas regiões do visível e do infravermelho próximo até 2 micrômetros. As medidas de absorção são determinadas a partir das medidas de transmissão e reflexão. Em um modelo simples, a absorção pode ser rapidamente calculada através da expressão abaixo:

$$\alpha(\lambda) = 1/e \left[ \ln \left( \frac{1 - R(\lambda)}{T(\lambda)} \right) \right]$$

Onde  $e$  é a espessura do filme,  $R(\lambda)$  e  $T(\lambda)$  são a refletância e a transmitância dos filmes, respectivamente.

Os quadrados dos coeficientes da absorção dos três filmes tratados nas medidas de difração de raio-x (CIS\_1, CIS\_2 e CIS\_3) são mostrados abaixo. As curvas foram corrigidas devido a existência de múltiplas reflexões na região de 0,7 a 0,9 eV. A absorção dos dois primeiros (CIS\_1 e CIS\_2) se inicia em torno de 0,94 eV, enquanto o último (CIS\_3) a partir de 1 eV. Outra diferença observada além da inclinação das curvas, onde a amostra CIS\_3 apresenta uma variação mais lenta que as demais, é a existência de uma absorção nas duas primeiras amostras (CIS\_1 e CIS\_2) situada em 1,6 eV atribuída à uma possível fase do InSe existente no material como observado por Massé (1997), e mais recentemente por nós, nos espectros XPS de banda de valência.

Apesar de não apresentar uma cristalinidade tão alta quanto às demais amostras (ver fig. 9), essa última poderia ser considerada a mais pura entre todas, haja vista que além de não apresentar as absorções existentes nas demais, inicia a absorção mais próximo de 1 eV (Alonso, 2001).



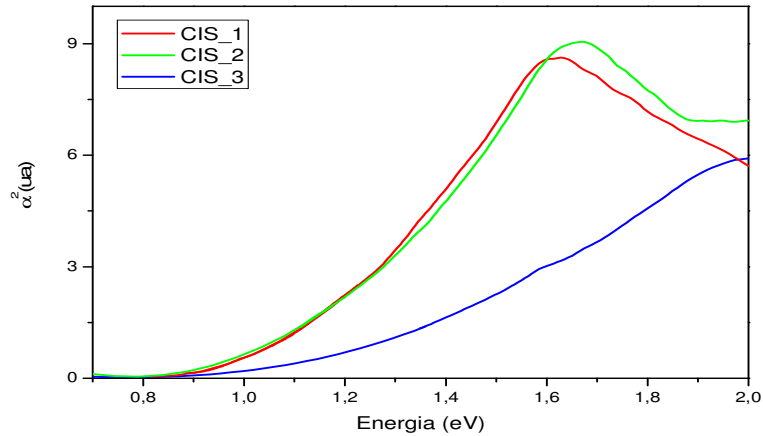


Figura 10 – Coeficientes de absorção de três amostras de CIS com espessuras médias de 2,5  $\mu\text{m}$

### 3.5. Caracterização elétrica do CIS

A caracterização elétrica do CIS objetivou determinar qual o tipo de material tem sido produzido, semicondutor tipo n ou p. uma forma de determinar isso é utilizando uma “hot probe”, construída com esse fim.

O experimento consiste em determinar o sentido de uma corrente de deriva gerada ao se tocar o material semicondutor com duas pontas de provas com temperaturas diferentes. Quando o material tipo n entra em contato com as pontas de prova uma corrente positiva (da ponta quente para a ponta fria) é gerada, enquanto que no material tipo p a corrente se dá no sentido contrário.

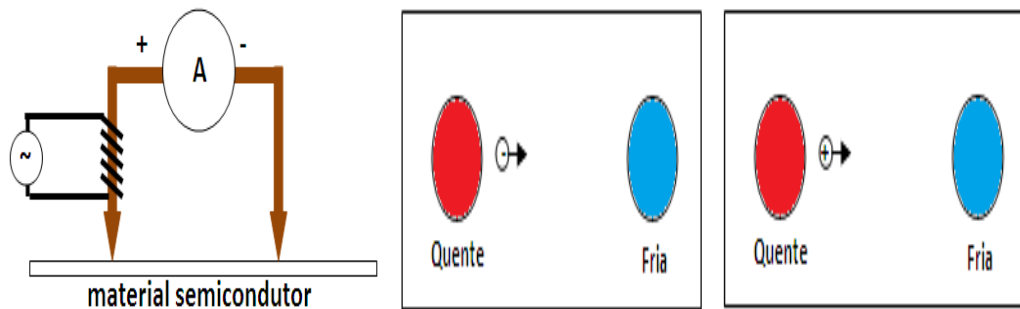


Figura 11 – Esquema do dispositivo “hot probe” (à esquerda). Ilustração do comportamento dos portadores de carga dentro do material n e à direita comportamento dos portadores de carga para o material tipo p (cento e à direita).

Num ponto de vista quântico, o aquecimento cria um deslocamento da distribuição na população dos elétrons livres para cima ( $E_c$  maior), enquanto o resfriamento provoca um deslocamento para baixo ( $E_c$  menor), de tal maneira que, ao se fechar o circuito, o excesso de elétrons do lado quente vai escoar em direção à escassez de elétrons do lado frio. Desse modo é possível determinar o tipo de semicondutor.

No caso das amostras fabricadas até o presente momento, todas se comportam como material semicondutor p, justamente o tipo necessário para formar a junção do diodo, já que o  $\text{SnO}_2:\text{F}$  se comporta como material tipo n.

O tipo de semicondutor produzido está relacionado com a razão dos constituintes da solução. Uma solução com excesso de selênio gera um material tipo p, caso contrário ou com excesso de índio material tipo n (Peter M. Gorley et al., 2008).

## 4. CONCLUSÃO

Filmes finos de  $\text{CuInSe}_2$  tipo p sobre substrato de vidro recoberto com  $\text{SnO}_2:\text{F}$  para aplicação em células fotovoltaicas foram fabricados por eletrodeposição. A espectroscopia óptica e a difração de raios X mostram que o CIS na forma cristalina foi obtido. Para isso, foi verificada a necessidade de um recozimento para melhorar a fase cristalina. A microscopia eletrônica de varredura evidenciou o fato de que a superfície do material perde a uniformidade e polidez

quando a corrente de eletrodeposição ultrapassa o valor de  $2A/m^2$ . A análise de XPS mostrou que a estequiometria ideal ainda não foi alcançada na superfície do material.

Para confirmar esse último ponto, é previsto realizar um perfil de concentração combinando a decapagem iônica do material e a análise por XPS. Também, a fim de verificar a homogeneidade da composição, será feita uma análise por EDX acoplado com o MEV. Em função desses resultados, a composição da solução de eletrodeposição poderá ser aperfeiçoada até chegar a um material de composição ideal (1(Cu):1(In):2(Se)).

### Agradecimentos

BNB (bancada de Química), CNPq (equipamentos), CAPES (bolsa doutorados), FAPESB (bolsa técnico XPS)

### REFERÊNCIAS

- A. N. Tiwari, and S. Blunier, M. Filzmoser, H. Zogg, D. Schmid and H. W. Schock, Dec.1994 Characterization of heteroepitaxial CuIn<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> and CuInSe<sub>2</sub> layers on Si substrates, Appl. Phys. Lett. 65 (26) pp3347-3349.
- Alonso M. I.,1, Wakita K., Pascual J., Garriga M., and Yamamoto N., 04 Dec. 2001 Optical functions and electronic structure of CuInSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, and CuGaS<sub>2</sub>, Condensed Materials
- Bagotsky V. S., 2006 Fundamentals of Electrochemistry - Second Edition John Wiley & Sons, Inc.
- Bard Allen J. Larry, Faulkner R., 2001 Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications Second Edition - John Wiley & Sons, Inc.
- Bechiri L., Benslim N., Benabdeslem M., Mahdjoubi L., Chen J., Ruterana P., and Nouet G., 2002 Nano-analysis of stacked Cu/In/Se thin films. Ann. Chim. Sci. Mat., 27 (2), pp. 47-51
- Bel Haj Hmida, E., et Dachraoui, M., 2003 Comparaison du pouvoir tampon des milieux sulfate avec et sans glycine utilisés pour l'élaboration des couches minces de CuInSe<sub>2</sub> par électrodéposition, J. Soc. Alger. Chim., 13(1), 63 -73 - Journal de la Société Algérienne de Chimie (abstract)
- Bereznev, S., Kojs, J., Mellikov, E., Öpik, A., Meissner, D., 17-23 March 2002 CuInSe<sub>2</sub> / Polypyrrole (Polyaniline) Photovoltaic Structures, Proceedings of the 14th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion, Rauris, Salzburg, Österreich
- Bouabid, K., Ihlal, A., Manar, A., Sdaq, A., Outzourhit A., and Ameziane, 2005 E.L. – Electro-deposition of CuInSe<sub>2</sub> thin films J. Phys. IV France 123 pp. 47-51
- Bouraiou A., Aida M.S., Mosbah, A., and N. Attaf., Sept. 2009 Annealing time effect on the properties of CuInSe<sub>2</sub> grown by electro-deposition using two electrodes system. Brazilian Journal of Physics, vol. 39, no. 3
- Briggs, D., Seah, M.P., 1993 Practical Surface analysis Auger and X-ray photoelectron Spectroscopy. (2nd edition) volume 1 John WILEY & SONS. Vol. 1, second edition.
- Canestraro Carla D., Oliveira Marcela M., Valaski Rogério, da Silva Marcus V.S., David Denis G.F., Pepe Iuri, da Silva Antonio Ferreira, Roman Lucimara S., Persson Clas., 2008 Strong inter-conduction-band absorption in heavily fluorine doped tin oxide Applied Surface Science 255 1874–1879
- Contreras, M.A., Egaas, B., Ramanathan, K., Hiltner, J., Swartzlander, A., Hasoon, F., Nuofi, R., 1999. Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> polycrystalline thin-film solar cells. Prog. Photovoltaics: Res. Appl. 7, 311–316.
- Equer B., 1993 Énergie solaire photovoltaïque – Ellipses éditions Marketing
- Jaffe, J. E.; Zunger, A. 1983. (15 November 1983) Electronic Structure of the Ternary Chalcopyrite Semiconductors CuAlS<sub>2</sub>, CuGaS<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, and CuInSe<sub>2</sub>. Physical Review. B, Condensed Matter. Vol. 28(10), pp. 5822-5847
- Kemmel, M., Ritala, M., Saloniemi, H., Leskelä, M., Sjavaara, T., and Rauhala, E., 2000 One-step Electrodeposition of Cu<sub>2-x</sub>Se and CuInSe<sub>2</sub> Thin Films by the Induced Co-deposition Mechanism, Journal of the Electro-deposition Society, 147 (3) 1080-1087

- Long, F., Wang, W., Jdu, J., Zou, Z., 2009 CIS (CIGS) thin films prepared for solar cells by one-step electro-deposition in alcohol solution. Symposia D, E and F from MRS International Materials Research Conference - Journal of Physics: Conference Series 152 012074
- L. Djellal, A. Bouguelia, M. Trari., 2008 Physical and photoelectrochemical properties of p-CuInSe<sub>2</sub> bulk material, Materials Chemistry and Physics 109 99–104
- Massé G., and Djessas K., 1995 A new photopile effect from CuInSe<sub>2</sub> (or related materials) /SnO<sub>2</sub> structures. Thin Solid Films 257 pp. 137-138
- Massé G. and Djessas K., 15 Jul. 1997. X-ray photoemission studies and energy-band diagrams of (In,Se)–CuInSe<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> heterostructures J. Appl. Phys. 82 (2)
- Massé, G., Djessas, K., Guenoun, K., Smith, A., 1996 Growth of CuInSe<sub>2</sub>, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> and CuIn(Se,S)<sub>2</sub> films on SnO<sub>2</sub> thin film substrates - Thin solid films 278, 82
- Niki, S., Fons, P. J., and Yamada, A., Kurafuji, T., Chichibu, S., and Nakanishi, H., Bi, W. G., and Yu., C. W., 29 July 1996 High quality CuInSe<sub>2</sub> films grown on pseudo-lattice-matched substrates by molecular beam epitaxy, Appl. Phys. Lett. 69 (5),
- Peter M. Gorley, Volodymyr V. Khomyak, Yuri V. Vorobiev, Jesu´s Gonza´lez-Herna´ndez, Paul P. Horley, Olena O. Galochkina., 2008 Electron properties of n- and p-CuInSe<sub>2</sub>, Solar Energy 82 100–105
- René Desserrières, Jean-Claude Muller., 2000 Conversion photovoltaïque, CNRS Physics and Applications of Semiconducteurs (PHASE) Laboratory, Club CRIN
- Ricaud A., 1997 Photopiles solaires – Presses polytechniques et universitaires romandes
- Sato Norio, 1998 Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes - Elsevier

**Abstract.**

This work presents the study and the development of thin films of semiconductor material of copper indium diselenide, CuInSe<sub>2</sub>, electrodeposited on transparent-conductive film deposited on glass, which favors high absorption coefficient absorption of electromagnetic radiation on photovoltaic solar panels used in converting solar energy into electrical energy. This material represents an alternative to silicon (polycrystalline, amorphous), which despite many efforts in trying to reduce the manufacturing costs are still high. The electrodeposition process is presented as a cheap, relatively simple and efficient to manufacture this type of material. We discuss the basic principles of electrodeposition process of these films, as well as the results of optical characterization, structural and morphological characteristics of CuInSe<sub>2</sub> deposited on tin dioxide doped with fluorine, SnO<sub>2</sub>:F.

**Key words:** Solar energy, Copper indium diselenide, Photovoltaic solar cells, Thin films