

ESTUDOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS SOBRE O CuInSe_2 E SUA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Yuri Hamayano Lopes Ribeiro – yuri.hamayano@gmail.com

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia

Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física

Denis Gilbert Francis David – denisgfd@ufba.br

Marcus Vinicius Santos da Silva – marfis@ufba.br

Jailton Souza de Almeida – jailton.almeida@ufba.br

Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física

Resumo. *As demandas energéticas mundiais têm levantado discussões em torno do uso de fontes de energia renováveis e fomentado pesquisas acerca da conversão fotovoltaica. Com isso, uma preocupação dessa área é a diminuição do custo de produção da energia com a busca de novas tecnologias para o desenvolvimento de células solares. Uma dentre essas tecnologias utiliza filmes finos de CuInSe_2 (CIS) na confecção da camada absorvedora dos dispositivos fotovoltaicos. Tomando essa direção, este trabalho propôs-se a estudar as propriedades físicas do CIS, desenvolvendo cálculos teóricos através de DFT, a partir da parametrização PBE e também do potencial de troca mBJ. Foram obtidos resultados para a densidade de estados e a óptica para o CIS “bulk” – esses foram comparados com resultados experimentais de XPS para a banda de valência e medidas de elipsometria para a função dielétrica. Além disso, o trabalho também apresenta o desenvolvimento de um dispositivo fotovoltaico baseado em filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:F}$ (FTO), In_2Se_3 (IS) e CIS. Estes dois últimos materiais foram crescidos por eletrodeposição e caracterizados por EDS e MEV. O dispositivo foi caracterizado através de medidas elétricas a fim de observar se ele apresentava o comportamento característico de um diodo, como também seu comportamento resistivo frente à iluminação.*

Palavras-chave: células fotovoltaicas, eletrodeposição, DFT

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o mercado de células solares é dominado por dispositivos fabricados a partir do silício cristalino (Si), que possui a mais alta eficiência de conversão de energia, 24,5% (em laboratório), embora algumas pesquisas apontem que as células que utilizam uma multijunção de filmes finos de GaAs cheguem a atingir eficiência de 41,1% (em laboratório), [Kodigala, 2010]. O Si conseguiu atingir projeção na manufatura das células devido ao domínio das técnicas de crescimento desse material, que possibilita o desenvolvimento de amostras sem defeitos. Mesmo com essa projeção, o silício não possui as características desejadas para o seu uso como material absorvedor em uma célula, pois apresenta *gap* de energia indireto, de 1,1 eV, além de coeficiente de absorção razoavelmente baixo. Ainda, a energia fotovoltaica gerada com o Si possui alto custo de produção, com valor médio 110 dólares/MWh, NREL [OpenEI, 2015] – dados dos Estados Unidos da América. Por outro lado, algumas características estão a seu favor, pois apresenta estabilidade e confiabilidade na sua performance em ambientes externos.

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

As características apresentadas para o CIS têm encorajado o aumento das pesquisas de suas propriedades e o seu uso na manufatura de células solares. Com isso, diversos trabalhos sobre o CIS têm sido publicados nos últimos anos, apresentando diversas técnicas de crescimento, dentre elas, a eletrodeposição [Silva, 2010; Kang, 2006; Taunier, 2005; Liu, 2011]. Essa técnica é interessante por apresentar baixo custo de aplicação, não necessitar de técnicas de vácuo, ser de fácil, rápida e segura aplicação a grandes áreas, não produzir gases tóxicos, além de gerar pouco descarte e se mostrar apropriada para aplicações industriais, [Kang, 2006; Samantilleke, 2011; Li, 2012]. Deste modo, optamos por estudar teoricamente algumas propriedades físicas do CIS, com a aplicação do Teorema do Funcional da Densidade, como também utilizar o composto para desempenhar o papel de camada absorvedora de uma célula solar, crescendo este através do método de eletrodeposição. Adiante são apresentados resultados teóricos desse estudo sobre o CIS, como também resultados experimentais do dispositivo.

2. ESTUDO TEÓRICO DO CIS

A fim de obter melhor compreensão acerca das propriedades físicas do CIS, optou-se pela realização de cálculos teóricos de simulação computacional baseados em primeiros princípios, utilizando o Teorema do Funcional da Densidade (DFT). Tais cálculos foram implementados através do pacote Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP).

2.1 Detalhes Computacionais

O termo de troca e correlação é tratado dentro da Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA), com a parametrização Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Quanto aos detalhes dos cálculos, foi utilizada a energia de corte de 410 eV para a expansão das funções de onda. As integrações na zona de Brillouin foram realizadas a partir de uma malha de $7 \times 7 \times 5$ pontos k , gerados pelo esquema de Monkhorst-Pack. Os pseudopotenciais utilizados apresentavam as seguintes configurações eletrônicas de valência: Cu: $3d^{10}, 4p^1$; In: $5s^2 5p^1$; Se: $4s^2, 4p^4$.

Infelizmente, o método PBE apresenta falhas na predição do *gap* de energia de materiais semicondutores. Como essa característica influencia diretamente nas propriedades ópticas do material e, conseqüentemente, possui implicações sobre seu comportamento absorvedor, decidiu-se pela realização de cálculos adicionais que pudessem encontrar um valor mais preciso para o *gap*. Para tal, foi empregado o potencial de troca Tran-Blaha modified Becke-Johnson (mBJ). Os parâmetros $\alpha=0,012$ e $\beta=1,023 \text{ bohr}^{1/2}$ foram ajustados sistematicamente de modo a obter o melhor valor possível para o *gap* de energia, em relação ao valor medido experimentalmente.

2.2 Estrutura Cristalina

O CIS se apresenta na estrutura cristalina da calcopirita, com uma rede tetragonal descrita pelo grupo espacial $I42d$ (número 122) cujos parâmetros de rede determinados experimentalmente são $a=5,781 \text{ \AA}$; $c=11,552 \text{ \AA}$, [Madelung, 2004]. Tomando tais valores como ponto de partida, foram realizados cálculos de otimização dos parâmetros a e c/a , a fim de minimizar a energia do sistema. Os dados gerados ao longo deste procedimento foram ajustados com a equação de estado de Birch-Murnaghan, permitindo a determinação de alguns parâmetros à pressão zero: coeficiente de compressibilidade (B_0) e sua primeira derivada (B'_0), parâmetros de redes (a , c) e energia total (E_0). Essas informações estão postas na Tab. 1, na qual se pode observar que os valores determinados aqui para os parâmetros de rede, como também para o módulo de compressibilidade, apresentaram desvio relativo menor que 5%, em relação aos valores experimentais. Ainda, a razão c/a e a constante do deslocamento do ânion (u) apresentaram valores próximos aos experimentais, mostrando pequeno desvio em relação aos valores esperados para a estrutura da blenda de zinco: $c/a=2$ e $u=1/4$.

Tabela 1 – Parâmetros de rede e constantes calculadas (*resultado experimental).

Referência	a (Å)	c (Å)	c/a	u	B_0 (GPa)	B'_0
*Madelung (2004)	5,781	11,552	1,998	0,250	-	-
Belhaldj (2004)	5,733	11,39	1,988	0,250	53,22	-
Ghosh (2015)	5,807	11,62	2,001	0,239	56,62	-
*Neuman apud Belhaldj	-	-	-	-	53,6	-
Este trabalho	5,896	11,78	1,998	0,250	52,71	5,0
Desvio $\Delta\%$	2%	2%	2%		1,7%	

2.2 Densidade de Estados (DOS)

Os resultados dos cálculos para a densidade de estados total no CIS estão apresentados na Fig. 1. Nesses gráficos é possível observar a variação da DOS em função do método de cálculo (PBE ou mBJ), os quais foram comparados com uma medida da banda de valência do CIS utilizando a espectroscopia de fotoelétrons-X (XPS). Com isso, em relação aos resultados obtidos com os cálculos PBE, foi notado que o cálculo com mBJ fez com que os estados do In4d passassem a estar mais localizados, com intensidade maior e posicionados mais próximo do pico experimental, localizado em -18 eV. Há, também, com o mBJ, modificações nos estados que formam o topo da banda de valência, dominados por orbitais Cu3d. Esses estados ficam mais concentrados entre 0 e -3 eV, em conformidade com os resultados experimentais, e com uma hibridização com os orbitais Se4p. Os estados que passam a ficar entre -4 e -5 eV são formados por uma hibridização entre os orbitais In5s e Se4p.

Quanto aos estados da banda de condução, os resultados com PBE mostram que duas bandas criadas por estados distintos, superpostas em uma só banda de energia, indo de 0 até 5 eV, passam, com o mBJ, para duas bandas de energia distintas e bastante separadas: a primeira até 2 eV, formada por uma hibridização de orbitais In5s e Se4p; a segunda iniciando em 4,5 eV, formada por uma hibridização de orbitais In5p e Se4p. Como esperado, o *gap* de energia, que foi calculado como 46 meV através do PBE, passa ao valor de 520 meV para os cálculos com mBJ. Esses e outros resultados estão apresentados na Tab. 2.

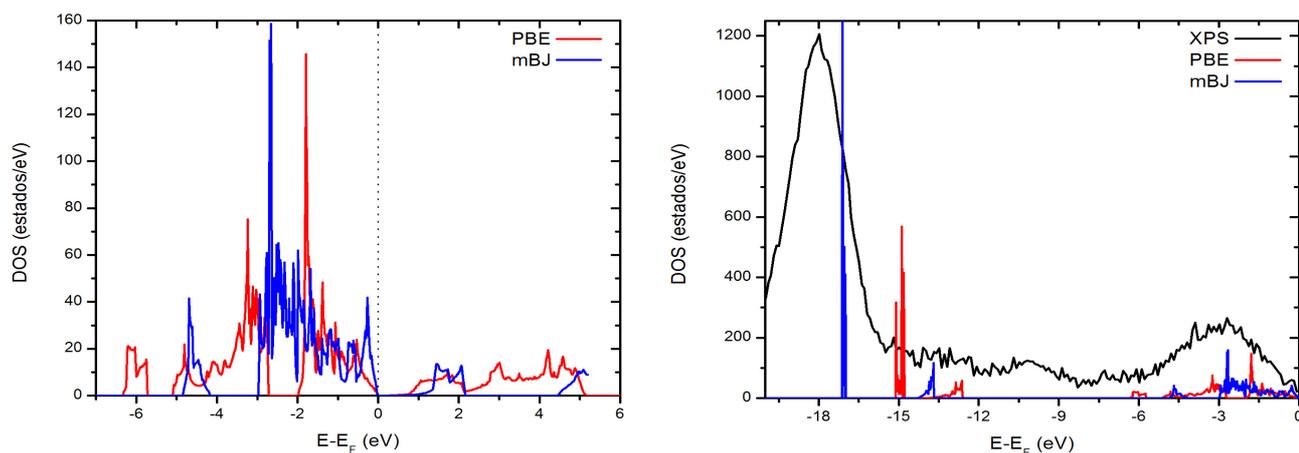


Figura 1 – Densidade de estados: (esquerda) comparação entre os métodos de cálculo com ênfase na banda de condução e topo da banda de valência; (direita) banda de valência comparada com medidas experimentais.

Tabela 2 – Valores de *gap* de energia (unidades em eV).

Referência	LDA	PBE	mBJ	mBJ+U	Experimental
Madelung (2004)	-	-	-	-	1,02
Alonso (2001)	-	-	-	-	1,04
Belhaldj (2004)	0,26	-	-	-	-
Ghosh (2015)	-	0,748	1,234	-	-
Zhang (2013)	-	-0,29	0,46	0,97	-
Este trabalho	-	0,046	0,520	-	-

2.3 Óptica

Os resultados para os cálculos da função dielétrica estão apresentados nos gráficos da Fig. 2, comparados com resultados experimentais obtidos por elipsometria, realizada por [Alonso, 2001]. Uma vez que o *gap* calculado por ambos os métodos ficou abaixo do valor experimental, foi utilizado o método da tesoura, no qual se adicionou 0,994 eV para os resultados do método PBE e 0,52 eV para o mBJ. O intuito dessa operação é transladar as componentes da função dielétrica a fim de obter uma comparação direta com os resultados experimentais.

Nos resultados obtidos a partir da parametrização PBE é possível observar que ϵ_1 possui uma tendência geral bem próxima ao resultado experimental – um aspecto negativo desses resultados é que eles preveem valores muito altos para ϵ_1 na região de baixas energias, o que não é observado experimentalmente. Por outro lado, os resultados com mBJ para ϵ_1 apresenta valores mais próximos da realidade para a região de baixas energias, embora apresente uma diferença acentuada em seu comportamento a partir de 4 eV.

Quanto à ϵ_2 , os resultados com o PBE também apresentam uma tendência bem próxima ao resultado experimental, salvo pelo fato de que a transição presente em 2,5 eV esteja sendo prevista com intensidade maior que os resultados experimentais, além de estar deslocada da posição prevista em 2,9 eV. Também, a transição referente ao *gap* de energia é prevista com intensidade mais alta que o esperado. Novamente, os resultados com o mBJ estão mais próximos dos experimentais, salvo pela diferença acentuada em seu comportamento a partir de 4 eV.

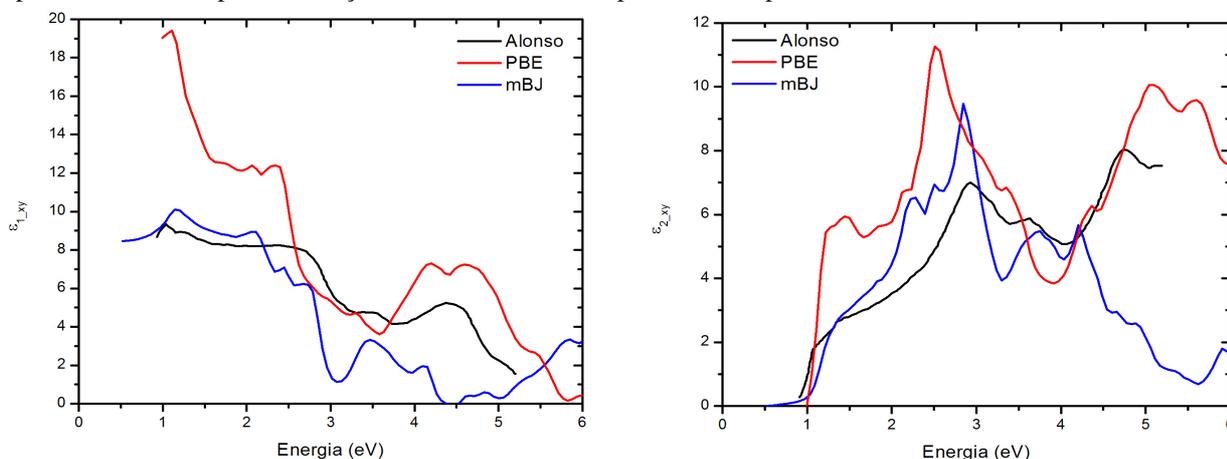


Figura 2 – Função dielétrica no plano xy do CIS, calculados através dos métodos PBE e mBJ, em comparação com o resultado experimental de Alonso [Alonso, 2001].

3. FABRICAÇÃO DO DISPOSITIVO

Kodigala [Kodigala, 2010] comenta sobre as características que devem guiar a escolha dos elementos que compõem a célula fotovoltaica. Ele aponta que a camada absorvedora deve possuir energia de *gap* em torno de 1,55 eV, que é o *gap* para o qual se possui a melhor relação de eficiência de conversão; apresentar *gap* de energia direto e alto coeficiente de absorção. Quanto à escolha da segunda camada, não deve haver muita diferença entre suas características de rede em relação à camada absorvedora – o mesmo deve acontecer para suas características térmicas. Tal cuidado leva a uma redução na criação de uma densidade de estados na interface entre as duas camadas, o que poderia gerar perdas de eficiência por conta da recombinação dos pares elétron-buraco. Outras observações a serem feitas é que tais materiais devem possuir eletro-afinidades compatíveis, bem como devem formar baixa resistência elétrica no contato – com isso, evita-se uma diferença muito grande para o potencial na junção. A terceira camada, com tratamento antirreflexivo, deve funcionar como uma janela ótica e ser um semiconductor com energia de *gap* alta e resistividade baixa – essas características levam o composto a apresentar alta transmitância na região do visível, que também irá atuar como um bom eletrodo.

Portanto, propôs-se a montagem de um dispositivo fotovoltaico, que contem a seguinte estrutura: CuInSe₂/In₂Se₃/SnO₂:F. Neste dispositivo, o CIS desempenha o papel da camada absorvedora, conforme fatores já explanados anteriormente. Para a segunda camada tem-se o In₂Se₃, que é um semiconductor de *gap* direto, tipo *n*, polimorfo, com a fase α apresentando *gap* de energia de 1,4 eV. Essa camada também é conhecida como camada “buffer”, pois tem o papel de aumentar a eficiência de conversão da célula solar. O FTO (semiconductor tipo *n*) será o eletrodo/janela ótica – medidas realizadas sobre esse composto revelaram uma transmitância da ordem de 80% na região do visível e uma concentração de portadores da ordem de 10²¹ cm⁻³.

Os filmes finos de CIS e IS foram crescidos por eletrodeposição potenciostática. Essa é uma técnica interessante por apresentar baixo custo, não necessitar de técnicas de vácuo, ser de fácil, rápida e segura aplicação a grandes áreas, não produzir gases tóxicos, além de gerar pouco descarte. Quanto ao crescimento dos filmes de FTO, foi utilizada a técnica de pirólise de spray.

3.1 Eletrodeposição

O crescimento do filme de CIS (e IS) foi realizado através do método de eletrodeposição, para a qual contamos com um potenciostato Autolab. Foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos: um eletrodo de trabalho, que será o filme condutor de FTO; um eletrodo de referência (Ag/AgCl); um eletrodo auxiliar de platina. O banho eletrolítico conta com uma solução de suporte aquosa de NaBF₄ a 0,1 mol/L. A solução de depósito é composta por: SeO₂ (a 6,89 mmol/l), In₂(SO₄)₃ (a 3,6 mmol/l) e CuSO₄ (a 3,5 mmol/l) – para a deposição do IS, apenas foi retirada a solução o sulfato de cobre.

Resultados de estudos de voltametria catódica sobre a solução de depósito mostram a existência de um potencial de redução da mistura CuSO₄+In₂(SO₄)₃+SeO₂ localizado em -0,27 V – o mesmo estudo para a mistura In₂(SO₄)₃+SeO₂ apresentou um potencial de redução localizado em -0,89 V. A presença do eletrodo de FTO inseriu uma ligeira modificação no perfil do voltamograma da solução, deslocando o potencial de redução da mistura CuSO₄+In₂(SO₄)₃+SeO₂ para -0,33 V. Com isso, o potencial de trabalho contínuo para a deposição do CIS foi ajustado para -0,55 V (vs Ag/AgCl) – foi utilizado o potencial de trabalho de -1,0 V (vs Ag/AgCl) para a deposição do IS.

3.2 Análise Estequiométrica

Para a análise das características das amostras que compõem o dispositivo foram realizadas medidas de espectroscopia por dispersão de energia (EDS). A Tab. 3 apresenta as concentrações atômicas para os filmes de CIS e IS após estes passarem pelo processo de tratamento térmico, que visa a melhoria de sua cristalinidade, como também o aumento da homogeneidade da sua superfície. Os resultados mostram concentrações bem próximas aos valores almejados, embora haja, ainda, pequenos desvios estequiométricos que podem contribuir para a formação de cristaltos defeituosos. As espessuras dos filmes componentes do dispositivo foram medidas como 1,9 μ m para o CIS; 0,5 μ m para o IS; 0,34 μ m para o FTO.

Tabela 3 – Concentrações atômicas do CIS e IS.

Amostra	Concentrações Atômicas (%)		
	Cu	Se	In
CIS (7-1-A)	24,6	46,2	29,2
IS (8-4-B)	-	56,6	43,4

3.3 Medidas Elétricas na Junção CIS-IS-FTO

Para avaliar o comportamento elétrico da junção, foram realizadas medidas de tensão e corrente *IxV*, realizadas através do uso de um osciloscópio e um gerador de sinais. A Fig. 4 apresenta um desses resultados, no qual é claro que o dispositivo se comporta como um diodo, embora ainda sejam encontrados problemas de homogeneidade ao longo de

sua superfície. Tais problemas de homogeneidade refletem na resposta $I \times V$ de alguns pontos da superfície do dispositivo, que apresentam uma característica não-linear, mas com certo desvio em relação à resposta de um diodo.

Ainda, foram realizadas medidas da resistência elétrica através do dispositivo. Com essas é possível observar as mudanças da resistência em função da iluminação da amostra, ou seja, mudanças na população de pares elétron-buraco no interior do dispositivo. As medidas foram realizadas por um multímetro com pontas de prova conectadas às extremidades do dispositivo: filmes de FTO e CIS. A iluminação foi efetuada por uma lâmpada halógena tipo H4, 12 V, com 60 W de potência. O resultado dessas medidas está resumido na Tab. 4, que apresenta o comportamento resistivo tanto dos dispositivos desenvolvidos neste trabalho, quanto de amostras trazendo apenas CIS depositado sobre o FTO, a fim de estudar a necessidade de uma camada “buffer ” intermediária.

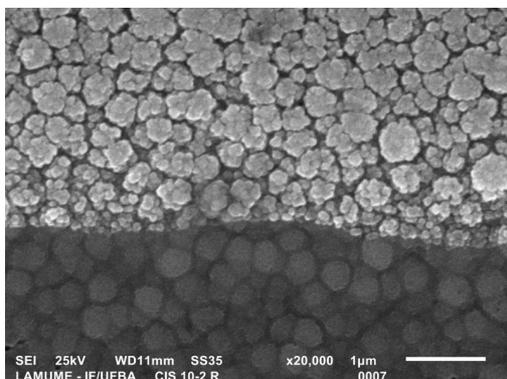


Figura 3 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o dispositivo, foco na região limítrofe da junção CIS-IS.

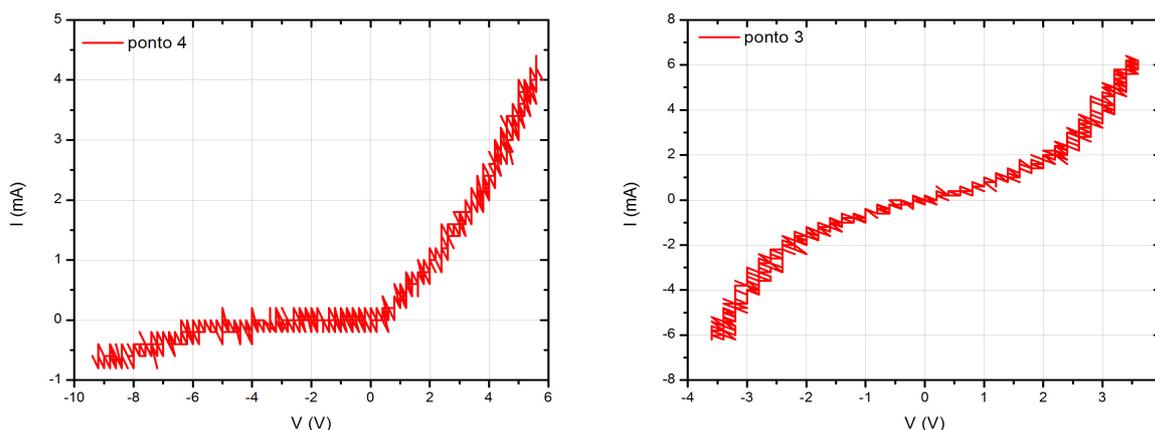


Figura 4 – Medida de $I \times V$ sobre pontos distintos de um mesmo dispositivo.

Tabela 4 – Medidas de resistência através do dispositivo com/sem iluminação.

<i>Amostra</i>	<i>Composição</i>	<i>Iluminação</i>	<i>R (KΩ)</i>
10-2-BA	FTO+IS+CIS	Desligado	13,3
		Ligado	9,8
18-1-BA	FTO+IS+CIS	Desligado	5,4
		Ligado	4,8
18-3-BA	FTO+IS+CIS	Desligado	8,1
		Ligado	7,0
7-1-A	FTO+CIS	Desligado	0,424
		Ligado	0,378

Do mesmo modo que aconteceu com as medidas $I \times V$, as medidas de resistência através do dispositivo também variaram em função dos diferentes pontos da superfície, corroborando com a hipótese de problemas de homogeneidade no dispositivo. Mesmo assim, as medidas presentes à Tab. 4 mostram uma queda na resistividade, em função da iluminação, com variações que vão de 0,6 a 3,5 KΩ. A fim de comparar a magnitude dessas variações na resistência, essas medidas foram comparadas com outras realizadas uma amostra composta apenas de um filme de CIS sobre o FTO, que apresentou uma variação na resistência de apenas 0,046 KΩ. Tal resultado indica que nessa junção não há predominância da fotocondutividade, enfatizando a necessidade da camada intermediária de IS.

4. DISCUSSÃO e CONCLUSÃO

Os resultados experimentais ainda não apresentam uma medida da eficiência quântica do dispositivo, ou mesmo da tensão gerada por ele. Isso é justificado simplesmente pelo fato de que os estudos ainda estão na fase de aprimoramento do dispositivo fotovoltaico, tentando resolver os problemas de homogeneidade no seu comportamento elétrico, como também ainda lhe falta um contato traseiro.

Os problemas de homogeneidade podem estar associados à existência de pequenos curtos circuitos entre os filmes de CIS e FTO, possivelmente devido a falhas causadas durante o processo de crescimento dos filmes, em especial do filme de IS. Os resultados das medidas elétricas indicam, também, que o uso do IS como camada “buffer” influencia positivamente no comportamento do dispositivo, uma vez que apenas a junção dos filmes FTO (semicondutor tipo *n*) e CIS (semicondutor tipo *p*) não mostrou variações significativas em sua resistência quando iluminados (Tab. 4), apesar de medidas *I*x*V* desta junção (não apresentadas aqui) também demonstrarem um comportamento não linear (porém, sem a característica dos diodos).

Os resultados teóricos para a densidade de estados mostram a evolução da localização dos orbitais eletrônicos de valência, para os quais o uso do potencial mBJ posiciona o orbital In4d mais próximo do resultado experimental. O mesmo acontece para os orbitais Cu3d, que passam a estar localizados em energias compatíveis com o resultado experimental. Além disso, estima-se que o potencial mBJ melhora a previsão do *gap* de energia como consequência de um melhor posicionamento dos níveis de energia excitados, como foi observado na Fig. 1. Outra consequência do posicionamento mais acertado dos orbitais eletrônicos é o resultado obtido para a função dielétrica. Para tais cálculos, o método mBJ melhoram a previsão da constante ϵ_0 , como também gera valores para ϵ_1 e ϵ_2 mais próximos dos resultados experimentais apresentados por Alonso [Alonso, 2001], até 4 eV. Infelizmente, a partir dessa energia, os resultados para a função dielétrica não são compatíveis com aqueles obtidos através do funcional PBE, muito menos com os resultados experimentais. Isso é justificado pelo fato do cálculo PBE ter gerado uma banda de condução contínua, enquanto que o mBJ gerou duas sub-bandas, com uma região de baixa probabilidade para estados eletrônicos entre 2 e 4,5 eV. A conclusão que se tira disso é que o método mBJ faz uma melhor previsão dos estados fundamentais do CIS, com uma previsão mais acertada para o *gap* de energia. Entretanto, esse método falha na previsão dos estados excitados. Assim, o método PBE proporciona melhores previsões nos comportamento global da função dielétrica.

Como perspectiva para os resultados teóricos, é previsto o uso de outros funcionais, potenciais e correções, a fim de melhorar a localização dos orbitais eletrônicos do In4d, como também do Cu3d. Em consequência disso, é esperada uma melhor descrição dos resultados experimentais para a banda de valência, como também melhor previsão do *gap* e da óptica do CIS. Com isso, se terá maior clareza quanto às transições ópticas que ocorrem na faixa de energias de interesse para a absorção e funcionamento do dispositivo fotovoltaico (espectro de radiação eletromagnética entre o visível e o infravermelho próximo), permitindo melhor descrição do seu funcionamento. Outra perspectiva é também realizar cálculos teóricos para o IS.

Por fim, os resultados apresentados aqui mostram que houve sucesso no desenvolvimento de uma célula fotovoltaica baseada em filmes finos de IS e CIS, que apresentou comportamento elétrico similar ao de um diodo, como também apresentou resistividade sensível a iluminação. As perspectivas para os resultados experimentais são de aprimoramento do dispositivo, como a realização de outras medidas, como a investigação de sua eficiência quântica.

Agradecimentos

Os autores agradecem as instituições CNPq, CAPES e FAPESB.

REFERÊNCIAS

- Alonso, M. I. et al., 2001. Optical functions and electronic structure of CuInSe₂, CuGaSe₂, CuInS₂, and CuGaS₂. *Physical Review B*, 63: pp. 0752031-07520313.
- Belhaldj, M. et al., 2004. Structural, electronic and optical calculations of Cu(In,Ga)Se₂ ternary chalcopyrites. *Physica Status Solidi*, 241: pp. 2516-2528.
- Ghosh, A. et al., 2015. Electronic and optical modeling of solar cell compound CuXY₂ (X=In, Ga, Al; Y=S, Se, Te): first-principles study via Tran-Blaha modified Becke-Johnson exchange potential approach. *Journal of Material Science*, 50: pp. 1710-1717.
- Kang, S. H. et al., 2006 Characterization of electrodeposited CuInSe₂ (CIS) film. *Electrochimica Acta*, 51: pp. 4433-4438.
- Kodigala, S. R., 2010. Thin Films and Nanostructures: Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ based thin film solar cells. Academic Press: Burlington.
- Li, Y. et al., 2012 Film growth mechanism for electrodeposited copper indium selenide compounds. *Thin Solid Films*, 524: pp. 20-25.
- Liu, F. et al., 2011. Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ thin films by pulse electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 509: pp. L129-L133.
- Madelung, O., 2004. Semiconductors: Data Handbook. Springer.
- NREL OpenEI Transparent Cost Database (<http://en.openei.org/apps/TCDB/>). Acessado em 27/11/2015.

- Samantilleke, A. P. et al., 2011. Flexible CuInSe₂ photovoltaic cells fabricated by non-vacuum techniques. Thin Solid Films, 519: pp. 7272-7275.
- Shah, A. et al., 1999. Photovoltaic technology: the case for thin-film solar cells. Science, 285: pp.629-698.
- Taunier, S. et al., 2005. Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells and modules by electrodeposition. Thin Solid Films, vols. 480-481: pp. 526-531.
- Zhang, Y. et al., 2013. Near-edge band structures and band gaps of Cu-based semiconductors predicted by the modified Becke-Johnson potential plus an on-site Coulomb U. The Journal of Chemical Physics, 139: pp. 184706.

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDIES OF THE CuInSe₂ AND ITS APPLICATION IN PHOTOVOLTAIC DEVICES

Abstract. *The world energetic demand has called discussions about the resort of renewable energies, and, thus, fomented researches about the photovoltaic conversion. This research field is concerned with making the energy production costs a little cheaper, and, for this, looks for new technologies for the production of solar cells. One of these technologies has used CuInSe₂ (CIS) thin films as the absorber of photovoltaic cells. Looking towards this field, this work has proposed to study the physical properties of CIS. First, it was done theoretically with DFT calculations, using PBE parameterization, and the mBJ exchange potential. The calculated density of states and optics for the bulk CIS were compared with XPS experimental measurements for the valence band, and with ellipsometry measurements for the dielectric function. Besides that, this work presents the development of a thin film photovoltaic cell presenting the following structure: SnO₂:F (FTO), In₂Se₃ (IS), CIS. These two last materials were grown by electrodeposition, and characterized with EDS and SEM. The device was characterized by electrical measurements – the aim was to observe if it presented the diode character, as well as observe its behavior when illuminated.*

Key words: *photovoltaic cells, electrodeposition, DFT*