

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANDERSON HOFF

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES BASEADAS EM
LIGAS DE $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$**

CURITIBA

2017

ANDERSON HOFF

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES BASEADAS EM
LIGAS DE $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Ciências, no Curso de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen

CURITIBA

2017

H698f

Hoff , Anderson

Fabricação e caracterização de células solares baseadas em ligas de GaxSe1-x / Anderson Hoff . – Curitiba, 2017.

110 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2017.

Orientador: Ivo A. Hümmelgen.

1. Célula solar. 2. Seleneto de gálio. 3. Moagem mecânica. 4. Espectroscopia de impedância.
I. Universidade Federal do Paraná. II. Hümmelgen, Ivo A.. III. Título.

CDD: 541

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Tese de Doutorado de **ANDERSON HOFF**, intitulada: **"Fabricação e caracterização de células solares baseadas em ligas de Ga_xSe_{1-x}"**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 18 de Dezembro de 2017.



IVO ALEXANDRE HUMMELGEN
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)



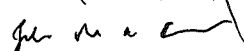
CELSO DE ARAUJO DUARTE
Avaliador Interno (UFPR)



JOSÉ PEDRO MANSUETO SERBENA
Avaliador Interno (UFPR)



ANDRÉ AVELINO PASA
Avaliador Externo (UFSC)



JILIAN NEI DE FREITAS
Avaliador Externo (CTI)

AGRADECIMENTOS

À minha esposa Cleidi, que sempre me apoiou nesta transição de fase mecânico-físico, com muita compreensão e companheirismo. Estas palavras se estendem à toda a família, os quais sempre apoiaram na concretização deste objetivo, e aos amigos.

Ao meu orientador, Professor Ivo, pela oportunidade de realizar este trabalho experimental, pela orientação, pela valiosa experiência e aprendizado durante estes quatro anos.

Ao LSCM e a Doutora Mariana C. Siqueira pela fabricação das ligas baseadas em Se, ao Dr. Isidro Cruz-Cruz pelas contribuições na análise dos espectros de impedância e por todas as contribuições ao longo deste trabalho, e ao parceiro do GOOD Elton Moura pela síntese das nanopartículas de ZnO.

Ao Golf LYH-1191 por estar sempre disponível para subir e descer a serra Joinville – Curitiba, semanalmente, e só deixando na mão uma única vez!

A todos os estudantes que passaram pelo laboratório do GOOD nestes quatro anos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFPR pela estrutura disponibilizada, e a todos os professores que contribuíram para minha formação.

Aos grupos de pesquisa da UFPR, LCSM (pela síntese das ligas), GPOEF, LORXI e CME, pelo uso de equipamentos de medida para as caracterizações realizadas.

À Capes, CNPq, Fundação Araucária e Pós-Graduação em Física da UFPR pelo apoio financeiro nestes quatro anos.

RESUMO

A demanda por fontes de energia limpa e eficiente impulsiona a pesquisa por novos materiais e estruturas para aplicações em células solares. Neste sentido, o presente trabalho consistiu em desenvolver diferentes estruturas utilizando filmes finos de selênio (Se) e ligas de seleneto de gálio (GaSe_9 e Ga_2Se_8), produzidas por moagem mecânica, como camada ativa em células solares. Os filmes foram obtidos através de evaporação física dos elementos sob alto vácuo. Filmes de óxidos transparentes como óxido de cério (Cs_2O) ou de zinco (ZnO) foram adicionados para aumentar a eficiência de conversão de energia nos dispositivos. Diferentes técnicas de caracterização foram utilizadas para comparar os filmes e as células solares construídas. Para a caracterização das propriedades dos filmes foram realizadas medidas de absorção UV-vis, voltametria cíclica, difração de raios X (XRD) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de força atômica (AFM). A partir das medidas de absorção UV-vis obteve-se o coeficiente de absorção, enquanto que das medidas de voltametria cíclica foi possível estimar os valores de banda de valência dos filmes. Com isso, diagramas de níveis de energia dos materiais utilizados foram construídos, que facilitam a compreensão do funcionamento dos dispositivos. As imagens de SEM e AFM mostram diferenças na morfologia entre os filmes que impactam na eficiência dos dispositivos. Os filmes de GaSe_9 apresentaram uma estrutura cristalina mais compacta em comparação com o Se. Observou-se a partir dos espectros de XRD que os filmes evaporados apresentam uma estrutura amorfa, que é alterada para cristalina após um tratamento térmico. Esta estrutura cristalina influencia no transporte de cargas e melhora as propriedades elétricas das células solares. A caracterização elétrica foi realizada através de medidas elétricas de densidade de corrente – tensão ($J - V$), capacitância – tensão ($C - V$), eficiência quântica externa ($IPCE$) e espectroscopia de impedância dos dispositivos no escuro e sob iluminação AM 1.5G. Através destas medidas parâmetros de eficiência das diferentes estruturas podem ser comparados, mostrando valores maiores para células solares de GaSe_9 em uma junção $p-n$ com nanopartículas de ZnO , no qual obteve-se uma eficiência de 2,7%. Através das caracterizações por $C - V$, informações sobre as junções são obtidas, enquanto a partir das medidas de espectroscopia de impedância foram identificados diferentes comportamentos e processos dinâmicos de geração, transporte e coleta das cargas fotogeradas na camada ativa, indicando as mudanças elétricas que a adição de gálio provoca nos dispositivos, e a influência de diferentes óxidos nas junções. A partir dos resultados obtidos, observa-se que a utilização de ligas de $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ e a adição de camadas através de processos simples são alternativas para aumentar a eficiência de células solares de filmes finos de selênio.

Palavras-chave: Célula solar. Seleneto de gálio. Moagem mecânica. Junção Schottky. Junção $p-n$. Espectroscopia de impedância.

ABSTRACT

The demand for clean and efficient energy sources drives research into new materials and structures for solar cell applications. In this sense, the present work consists of developing different structures using thin films of selenium (Se) and gallium selenide alloys (GaSe_9 and Ga_2Se_8), made by mechanical alloying, as active layers in solar cells. The films are obtained by physical evaporation of the elements under high vacuum. Transparent oxide films such as cesium oxide (Cs_2O) or zinc oxide (ZnO) are added to increase the energy conversion efficiency in the devices. Different characterization techniques were used to compare the films and the constructed solar cells. For the film characterization, UV-vis absorption, cyclic voltammetry, x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) measurements were performed. From UV-vis absorption measurements, the absorption coefficient was obtained, while from cyclic voltammetry measurements the valence band values of the films were estimated. Thus, energy level diagrams of the materials were built, which facilitate the understanding of the devices behavior. SEM and AFM images show differences in morphology between the films which impact in device efficiency. GaSe_9 films presented a more compact crystalline structure compared to Se. It has been observed from the XRD spectra that the evaporated films have an amorphous structure, which changes to crystalline after a heat treatment. This crystalline structure influences the charge transport and improves the electrical properties of solar cells. The electrical characterization was carried out through electrical measurements of current-voltage ($J - V$), capacitance-voltage ($C - V$), incident photon-to-current conversion efficiency ($IPCE$) and impedance spectroscopy of the devices, in the dark and under AM 1.5G illumination. Through these measurements, efficiency parameters of the different structures are compared, showing higher values for GaSe_9 solar cells in a p-n junction with ZnO nanoparticles, in which an efficiency of 2.7% was obtained. Through the $C - V$ characterization, information about the junctions is obtained. From impedance spectroscopy measurements different behaviors and dynamic processes of generation, transport and collection of the photogenerated charge carriers in the active layer were identified, indicating electrical changes that the gallium addition causes in the devices, and the influence of different oxides on the junctions. From the obtained results, it is observed that the use of $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ alloys and the addition of layers through simple processes are alternatives to increase the efficiency of selenium based thin film solar cells.

Keywords: Solar cell. Gallium selenide. Mechanical alloying. Schottky junction. p-n junction. Impedance spectroscopy.

SUMÁRIO

1	APRESENTAÇÃO	9
2	INTRODUÇÃO.....	14
2.1	PROCESSOS DE CONVERSÃO DE ENERGIA EM CÉLULAS SOLARES	14
2.2	JUNÇÃO METAL-SEMICONDUTOR E BARREIRA SCHOTTKY.....	19
2.3	JUNÇÃO <i>p-n</i>	25
2.4	CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES	26
2.5	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA APLICADA À CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES	30
3	CÉLULAS SOLARES A BASE DE FILMES DE SELÊNIO	36
3.1	SELÊNIO.....	36
3.2	CÉLULAS SOLARES DE SELÊNIO.....	38
3.3	CÉLULAS SOLARES E LIGAS BINÁRIAS DE SE	39
4	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1	LIGAS DE SELÊNIO.....	43
4.2	LIMPEZA DOS SUBSTRATOS	44
4.3	DEPOSIÇÃO DO Cs ₂ O.....	45
4.4	SÍNTESE E DEPOSIÇÃO DO ZnO	45
4.5	DEPOSIÇÃO DOS ELETRODOS DE Au	46
4.6	CONSTRUÇÃO DOS DISPOSITIVOS	46
4.7	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	47
4.7.1	Medidas de Voltametria Cíclica	47
4.7.2	Medidas de Difração de Raios X	48
4.7.3	Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura	49
4.7.4	Medidas de Microscopia de Força Atômica	49
4.7.5	Medidas de Espessura dos Filmes	49
4.7.6	Medidas de Absorção UV-vis e Cálculo do Gap do Material	49
4.7.7	Medidas de Densidade de Corrente – Tensão.....	50
4.7.8	Medidas de <i>IPCE</i>	51
4.7.9	Medidas de Capacitância – Tensão.....	51

4.7.10	Medidas de Espectroscopia de Impedância	52
5	PROPRIEDADES DA LIGA SEMICONDUTORA GaSe₉ E SUA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS	53
5.1	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.2	CONCLUSÕES	68
6	INFLUÊNCIA DA CAMADA DE Cs₂O EM CÉLULAS SOLARES DE GaSe₉..	69
6.1	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
6.2	CONCLUSÕES	81
7	CÉLULAS SOLARES DE Ga_xSe_{1-x} EM JUNÇÃO <i>p-n</i> COM NANOPARTÍCULAS DE ZnO.....	83
7.1	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	83
7.1.1	Caracterização do ZnO	83
7.1.2	Células solares de ZnO/GaSe ₉	86
7.1.3	Influência do Ga nos filmes de Ga _x Se _{1-x}	89
7.2	CONCLUSÕES	96
8	CONCLUSÕES.....	98
9	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS.....	101
10	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102

1 APRESENTAÇÃO

Atualmente, a busca por novos recursos de energia tornou-se uma questão importante para a humanidade. Fontes de energia renováveis podem ser agregadas à matriz energética, reduzindo a dependência dos combustíveis fósseis como carvão e petróleo, que são altamente poluentes, através de fontes de energia limpa que possam manter o meio ambiente saudável e assegurar a continuidade do desenvolvimento humano. Dentre as opções disponíveis a energia solar possui as maiores perspectivas e versatilidade. Desde estações de energia e casas a dispositivos portáteis, a energia solar pode ser convertida em várias escalas de aplicações e para diferentes propósitos. Por este motivo, a questão central nas pesquisas sobre células solares consiste em desenvolver dispositivos utilizando materiais e processos de baixo custo de produção, que possibilitem a obtenção de alta eficiência na conversão de energia solar e alta durabilidade e confiabilidade por um período de décadas [1,2].

Atualmente as células solares de silício dominam o mercado de fotovoltaicos, devido à tecnologia de produção estabelecida, boa eficiência na conversão de energia, entre 15% e 20%, e a estabilidade e durabilidade dos painéis de silício comercializados [2]. No entanto, os processos de fabricação são complexos e envolvem altas temperaturas e pressão nas etapas de purificação do silício e produção das lâminas (“wafers”), o que torna estes painéis solares caros e a energia que eles produzem não competitiva quando comparada com fontes tradicionais de energia (gás natural, carvão, hidrelétricas etc.). Além disso, os painéis solares são rígidos e não podem ser fabricados industrialmente em grandes tamanhos, devido às limitações da tecnologia de processamento das chapas de silício.

Uma alternativa às células de silício cristalino são os dispositivos de filmes finos. Estes dispositivos podem ser constituídos de materiais orgânicos, inorgânicos ou híbridos como camada ativa. As grandes vantagens dos materiais orgânicos são o alto coeficiente de absorção, a flexibilidade dos filmes, a produção dos filmes a partir de soluções e a possibilidade de fabricação utilizando técnicas de impressão em larga escala [3,4]. No entanto, os grandes desafios atuais estão relacionados à baixa eficiência em comparação ao silício e aos problemas de degradação dos dispositivos, que reduzem enormemente o tempo de vida útil das células solares [2,5].

Uma classe de materiais híbridos, chamados perovskitas, surgiram recentemente como candidatos a substituir as células de silício cristalino [2]. Contudo, apesar das altas eficiências obtidas em laboratório, acima de 20% [6], problemas de instabilidade do material

sob influência de umidade e luz precisam ser solucionados para que estes materiais se tornem alternativas competitivas na produção de células solares [7,8].

Neste contexto, as tecnologias comerciais mais competitivas entre os dispositivos fotovoltaicos de filmes finos são formadas por compostos inorgânicos como telureto de cádmio (CdTe) [9] e cobre-índio-gálio-diselênio (CIGS) [2], que possuem estabilidade e alta eficiência de conversão de energia devido as excelentes propriedades optoeletrônicas dos filmes [10]. Células solares de CdTe e CIGS apresentam eficiências certificadas em laboratório acima de 20%. Em escala comercial, painéis com eficiência entre 12% e 15% são produzidos [2]. No entanto, apesar de possuir benefícios quando comparados com o silício cristalino, sua produção utiliza processos complexos, além do uso de materiais escassos e/ou tóxicos. Além disso, a produção de filmes de CIGS requer um rígido controle do processo de fabricação para manter a estrutura cristalina e estequiometria dos quatro elementos sobre grandes áreas [1].

Atualmente, novos materiais inorgânicos que possam ser depositados como filmes finos e que possuam características fotovoltaicas capazes de substituir os semicondutores convencionais citados acima recebem grande atenção, motivados pela toxicidade do cádmio e escassez de índio e telúrio. Assim, um grande esforço tem sido feito em termos de pesquisa, na busca por materiais abundantes, de fácil processamento e baixo custo, que possibilitem alta eficiência na conversão de energia em células solares.

A Figura 1-1 apresenta a evolução da eficiência de células solares para diferentes tecnologias e materiais, inorgânicos e orgânicos, até os valores atuais obtidos em laboratório e certificados pelo NREL (National Renewable Energy Laboratory)¹ [11]. O gráfico mostra a diversidade de materiais empregados em diferentes estruturas fotovoltaicas. Pode-se ver, por exemplo, que a eficiência máxima obtida para o silício monocristalino é de ~25%, enquanto para materiais orgânicos esta eficiência é de ~11%.

¹National Renewable Energy Laboratory - Laboratório Nacional de Energia Renovável, localizado nos Estados Unidos.

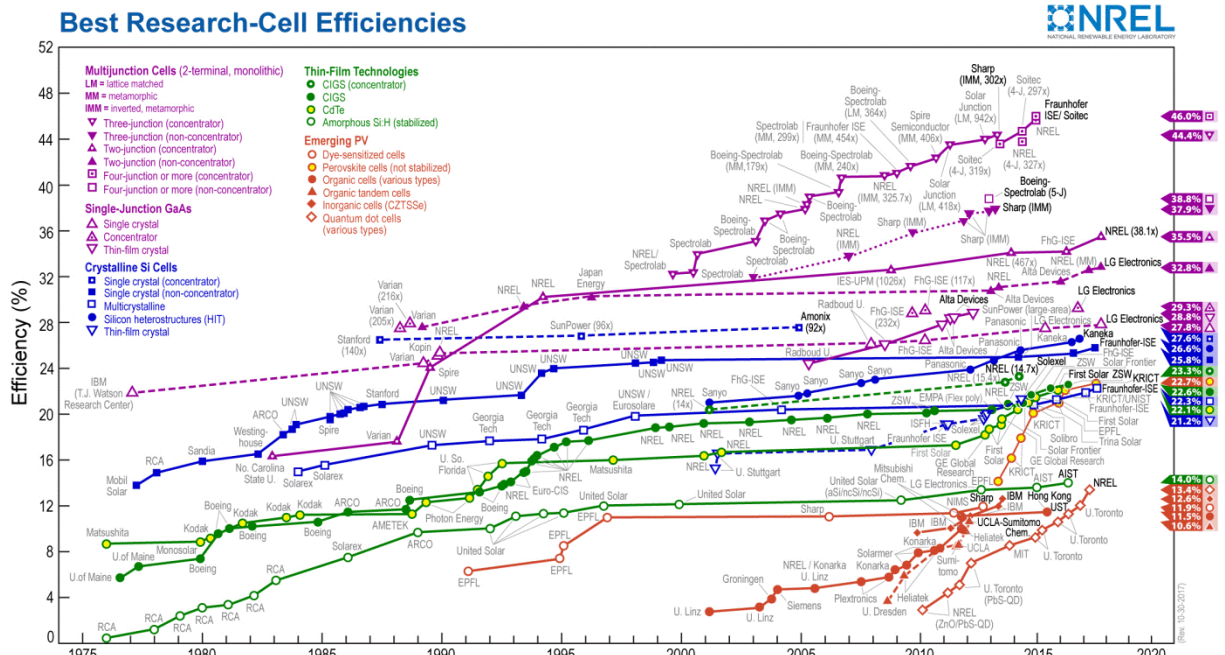


Figura 1-1. Evolução das eficiências reportadas em laboratório para os diferentes tipos de células solares, até os valores atuais. Figura obtida da Ref. [11].

A eficiência teórica máxima de uma célula solar de junção $p-n$ simples, para uma dada iluminação, é conhecida como limite de Shockley-Queisser. Baseado em considerações de balanço detalhado², em 1961 William Shockley e Hans J. Queisser mostraram que este limite é de aproximadamente 33% para um material com gap de 1,34 eV [12]. Neste estudo, eles assumiram que em uma célula solar o único processo de recombinação que não pode ser reduzido à zero é a recombinação radiativa (na qual um elétron da banda de condução recombina com um buraco da banda de valência, emitindo um fóton). A Figura 1-2 apresenta esta curva teórica e as respectivas eficiências atuais obtidas em função do gap dos materiais [13].

² O princípio do balanço detalhado é formulado para sistemas cinéticos que são decompostos em processos elementares (colisões, ou degraus, ou reações elementares): “No equilíbrio, cada processo elementar deve ser equilibrado pelo seu processo reverso.” [25]

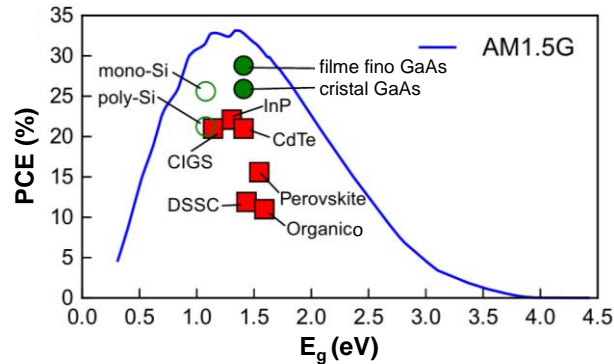


Figura 1-2. Curva teórica do limite de eficiência de Shockley-Queisser de células solares de junção *p-n* em função do gap do material, e as respectivas eficiências de diferentes materiais. Figura adaptada da Ref. [13].

Das figuras anteriores, é possível identificar que as células solares são diferenciadas de acordo com os materiais constituintes e a estrutura empregada, com o objetivo de obter o máximo de eficiência na conversão de energia da luz incidente em energia elétrica. Um semicondutor com potencial de uso como camada ativa deve consistir de elementos abundantes e não tóxicos, e manter propriedades ópticas e elétricas convenientes para células solares de alto desempenho, como alto coeficiente de absorção, gap direto, longo comprimento de difusão de cargas e baixa densidade de centros de recombinação [14–16]. O principal objetivo dos estudos é desenvolver técnicas alternativas ao silício cristalino que tenham custos menores e, ao mesmo tempo, confiabilidade e durabilidade. A estratégia é usar pouco material e diminuir a complexidade e o consumo de energia nos processos, permitindo assim a produção em larga escala. Para este fim diferentes semicondutores são testados, com o objetivo de identificar os materiais com características optoeletrônicas adequadas para aplicações em células solares.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver células solares eficientes e estáveis à base de filmes finos de ligas semicondutoras baseadas em selênio, fabricadas pelo processo de moagem mecânica dos elementos e depositadas na forma de filmes finos pelo processo de evaporação física sob vácuo. Inicialmente, foram realizados testes com diferentes ligas de Se, como InSe_9 , SnSe_9 , GaSe_9 e PSe_9 , além do Se como referência. Os resultados apresentados nesta tese são referentes aos dispositivos baseados em $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$, dos quais obteve-se as melhores respostas fotovoltaicas, e foram portanto amplamente caracterizados através de variadas técnicas, para compreender o efeito da adição do gálio no Se e os processos físicos e eletrônicos que controlam o funcionamento e limitam a eficiência destas células solares, nas estruturas reportadas.

O texto desta tese foi organizado da seguinte maneira: no Capítulo 2, é apresentada uma revisão teórica sobre o funcionamento de células solares, além da descrição dos parâmetros de caracterização elétrica e uma abordagem sobre espectroscopia de impedância e sua aplicação em células solares. No Capítulo 3 é realizada uma revisão sobre as características do selênio e sua aplicação em células solares. Na sequência, é realizada uma descrição das ligas a base de Se, e as aplicações de ligas binárias em células solares. O Capítulo 4 apresenta a descrição dos materiais e métodos experimentais utilizados para a construção e caracterização dos dispositivos desenvolvidos. O Capítulo 5 apresenta os resultados experimentais de um estudo comparativo entre dispositivos formados com filmes de selênio e a liga GaSe₉. No Capítulo 6 são discutidos os resultados referentes às mudanças provocadas pela adição de uma fina camada de óxido de cério entre o eletrodo transparente e a camada ativa para facilitar a coleta de elétrons, que resultou em um aumento na eficiência dos dispositivos de GaSe₉ e Se. No Capítulo 7 os dispositivos foram construídos utilizando nanopartículas de óxido de zinco como camada coletora de elétrons e bloqueadora de buracos, em uma junção *p-n*. Foram utilizados filmes de Se, GaSe₉ e Ga₂Se₈ como camada ativa, comparando os três dispositivos. Finalmente, no Capítulo 8 são apresentadas as conclusões gerais sobre os resultados obtidos e as perspectivas de trabalhos futuros que podem ser realizados para aumentar a eficiência das células solares, com base nos resultados obtidos nesta tese.

2 INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentados os conceitos teóricos básicos relacionados aos processos físicos de conversão de energia solar em elétrica em células solares, com ênfase na junção metal-semicondutor, barreira Schottky e junção $p-n$, que governam o comportamento retificador nos dispositivos desenvolvidos neste trabalho. Os parâmetros que caracterizam a eficiência das células solares, permitindo a comparação entre diferentes dispositivos, e a teoria acerca da análise através de espectroscopia de impedância também são expostos neste capítulo.

2.1 PROCESSOS DE CONVERSÃO DE ENERGIA EM CÉLULAS SOLARES

O objetivo de uma célula solar é converter a energia proveniente do Sol em energia elétrica de forma direta. Cada semicondutor fotossensível responde a partir de uma energia mínima de gap E_g , relacionada ao intervalo energético entre as bandas de valência E_V e de condução E_C . Este intervalo corresponde à quantidade de energia, usualmente expressa em elétron-volt (eV), requerida para excitar um elétron da banda de valência do semicondutor, onde está ligado ao átomo, para a banda de condução, onde os elétrons movem-se quase livremente [17]. Fótons com energia menor que o gap não são absorvidos: são transmitidos ou refletidos pelo semicondutor [18].

A Figura 2-1 ilustra de modo simplificado a estrutura de uma célula solar em equilíbrio termodinâmico (a) no escuro, e (b) sob iluminação. Devido ao nivelamento dos potenciais químicos dos eletrodos, um campo elétrico é criado no interior do dispositivo. Sob iluminação, os portadores de carga são transportados aos eletrodos devido ao campo elétrico interno, criando uma diferença de potencial entre os eletrodos. De um modo simplificado, os processos que possibilitam a conversão de energia solar em elétrica podem ser divididos em três etapas principais: (1) absorção de fótons e geração de portadores de cargas (pares elétron-buraco); (2) dissociação dos portadores de cargas opostas antes de recombinarem; e (3) transporte e coleta das cargas fotogeradas através de contatos elétricos [15]. A eficiência de conversão é determinada pelo balanço entre estas etapas, cujos processos são detalhados nos parágrafos abaixo.

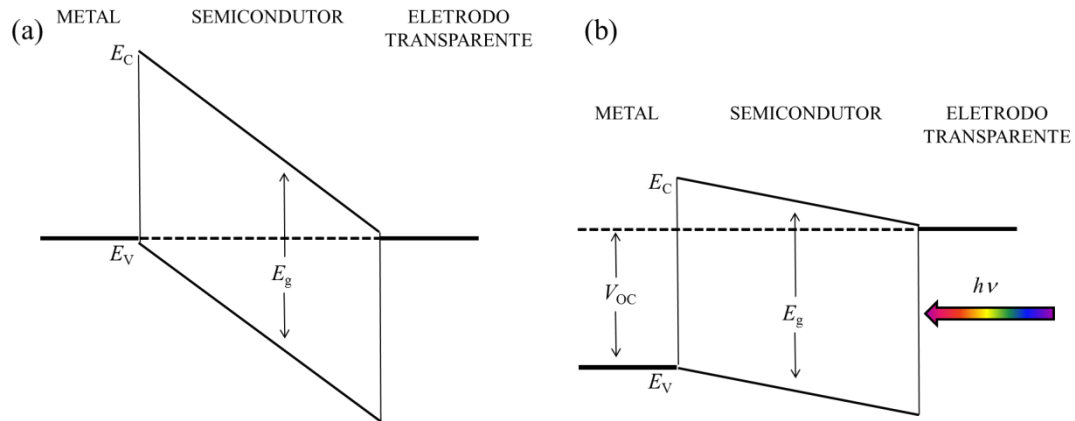


Figura 2-1. Configuração idealizada de uma célula solar em equilíbrio termodinâmico (a) no escuro e (b) sob iluminação. Figura adaptada da Ref. [19].

A geração de cargas ocorre quando o semicondutor absorve fótons e elétrons da banda de valência são excitados para níveis de energia na banda de condução, criando pares elétron-buraco³. A probabilidade de absorção do fóton é definida pelo coeficiente de absorção α , o qual é proporcional à densidade de estados ocupados na banda de valência e desocupados na banda de condução[18]. A absorção do fóton deve conservar energia e momento, restrição que separa os semicondutores em duas classes: de gap direto e gap indireto. Em um semicondutor com gap direto, o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução coincidem em $k = 0$ ⁴ (Figura 2-2(a)). Por outro lado, em um semicondutor de gap indireto, Figura 2-2(b), o mínimo e máximo das bandas não coincidem em $k = 0$, assim o gap é determinado pela distância geral entre o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência. Para que um fóton seja absorvido em um semicondutor com gap indireto, há um deslocamento ao longo do eixo k através da absorção ou emissão de um fônon, e da conservação do momento do fóton, é preciso que a condição $p = \hbar k$ seja conservada no processo [20]. Essa restrição faz com que a absorção de fótons seja menor em materiais com gap indireto.

Para obter a maior eficiência na célula solar, um equilíbrio entre a energia do fóton e o gap do semicondutor deve ocorrer. Um gap grande produz portadores de carga com energias mais elevadas, aumentando a tensão de circuito aberto V_{OC} da célula (Figura 2-1(b)). No entanto, este gap maior reduz a quantidade de fótons absorvidos e convertidos em elétrons

³ Buracos são definidos como a ausência de elétrons de valência. O elétron absorve um fóton e é excitado para a banda de condução, e deixa um “buraco” na banda de valência. Essa quase-partícula pode conduzir corrente ao se mover no sentido oposto ao elétron. Isso ocorre devido ao deslocamento de elétrons que preenchem o buraco, movendo-o [131].

⁴ k é o vetor de onda das funções de Bloch. O gráfico de energia E vs. o vetor de onda k é chamado de estrutura de bandas do cristal [25].

excitados, pois fótons com energia menor que o gap não são absorvidos, resultando em uma fotocorrente menor. Por outro lado, materiais com gap de energia menores absorvem mais fótons, ocasionando fotocorrentes maiores. Porém, o excesso de energia dos elétrons excitados acima do gap é perdido por termalização⁵, o elétron tende a retornar ao nível da banda de condução e a energia do elétron é reduzida aquela do gap, que conseqüentemente diminui o V_{OC} da célula solar. Por estes motivos, o gap ideal de uma célula solar homojunção situa-se na faixa de 1,4 eV [13].

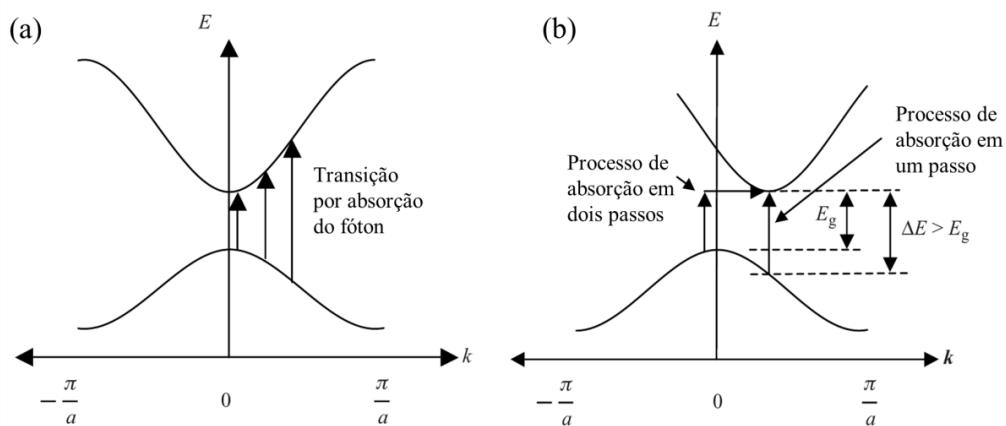


Figura 2-2. Processos de absorção de fótons em semicondutor com (a) gap direto e (b) gap indireto. Figura adaptada da Ref. [20].

Após a geração, o par elétron-buraco precisa ser separado antes que recombinem, e as cargas transportadas e coletadas pelos eletrodos. Em semicondutores inorgânicos, a energia de ligação elétron-buraco é da ordem de $k_B T$, e a separação do par elétron-buraco é facilitada pelo potencial intrínseco criado no interior do semicondutor através de junções entre os materiais. Por outro lado, em semicondutores orgânicos a ligação do éxciton é muito maior que a energia térmica, e pode chegar a ordem de eV, o que dificulta sua dissociação [5].

A recombinação das cargas fotogeradas pode ocorrer através de diferentes processos. Os principais são a recombinação radiativa, Auger e SRH [19]. A Figura 2-3 ilustra os diferentes processos [21]. A recombinação radiativa, Figura 2-3(a), é o processo inverso da geração de um par elétron-buraco, e ocorre através da recombinação de um elétron com um buraco, resultando na emissão de um fóton. Este processo é inevitável devido ao equilíbrio termodinâmico dos corpos a uma dada temperatura. O processo ilustrado na Figura 2-3(b), conhecido como recombinação Auger, ocorre através da interação entre portadores de carga excitados, que resulta em um elétron transferindo sua energia para um segundo elétron na banda de condução, decaindo para o nível de valência. Essa transferência aumenta a energia

⁵ O processo de termalização de um elétron ocorre através de repetidas colisões com a rede, transferindo energia cinética através de fônons, até atingir o equilíbrio térmico com o ambiente [25].

cinética do segundo elétron, que perde este excesso de energia através de termalização. O terceiro mecanismo, Figura 2-3(c), é a recombinação através de estados intermediários no gap, também chamado recombinação Shockley-Read-Hall (SRH). Neste processo o elétron relaxa para energias mais baixas, e o excesso de energia é transferida através de fônons, que resulta no aumento da temperatura do semiconductor. Pode ocorrer também a recombinação através da captura de um buraco, com a emissão de um fônon [19].

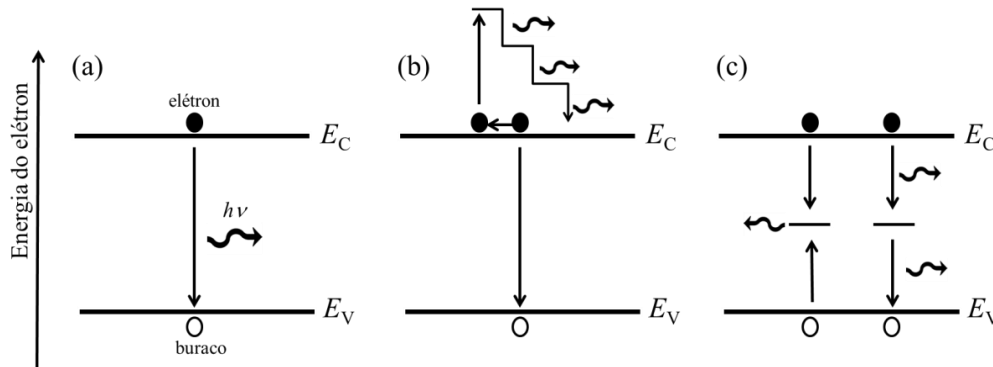


Figura 2-3. Visão dos três mecanismos básicos de recombinação de cargas fotogeradas. (a) Recombinação radiativa. (b) Recombinação Auger. (c) Recombinação através de estados no gap (recombinação Shockley-Read-Hall). Figura adaptada da Ref. [21]

Os dois primeiros processos de recombinação são devido a processos físicos fundamentais. O terceiro processo, que ocorre devido a imperfeições do material, pode ser afetado pela qualidade do semiconductor. Os defeitos que geram estados no gap em cristais são devidos à irregularidade na periodicidade do cristal, como um átomo de impureza, uma vacância, ou alguma mudança na ordem do cristal ocasionada por uma tendência de policristalinidade [22].

Estes defeitos influenciam também no transporte das cargas fotogeradas. Semicondutores monocristalinos possuem bandas de transporte de cargas bem definidas, devido à sobreposição perfeita das funções de onda eletrônicas. Neste sistema, as cargas livres são delocalizadas e possuem alta mobilidade⁶. Semicondutores policristalinos e amorfos, por outro lado, contém defeitos intrínsecos que aumentam a densidade de armadilhas e centros de recombinação. Neste caso o transporte ocorre através de saltos (hopping) entre as estruturas. A Figura 2-4 ilustra o efeito causado por estados dentro do gap, que formam armadilhas de elétrons e buracos. Neste caso, quando o estado está próximo da banda de condução, o elétron é capturado e pode ser liberado antes de recombinar com um buraco. O efeito similar ocorre

⁶ Mobilidade é a medida de quão rápido um portador de carga move-se através do material. É definida como $\mu = v_d/E$, onde v_d é a velocidade de arraste dos portadores de carga sob um campo elétrico E .

para buracos na banda de valência. Estas armadilhas diminuem o transporte das cargas ao longo do semiconductor.

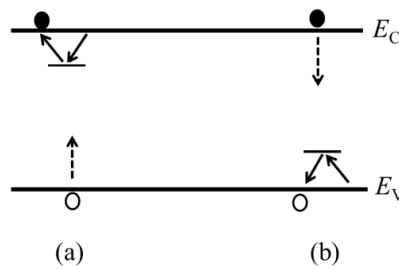


Figura 2-4. (a) Armadilhamento e liberação do elétron; (b) armadilhamento e liberação do buraco.

Diferentes modelos são utilizados para explicar o transporte em materiais desordenados [19]. Entre eles, o modelo de Poole-Frenkel é um modelo utilizado para explicar o transporte de cargas em semicondutores amorfos e policristalinos, no qual portadores de carga são presos em sítios de armadilhas ou em níveis de defeitos [23]. Esse tipo de condução ocorre através de níveis de armadilhas na região do gap, que são neutras quando ocupadas por uma carga e carregadas quando vazias. Este modelo reforça a importância de produzir filmes com baixa quantidade de defeitos, e estruturas com um forte campo elétrico intrínseco. Neste modelo, ilustrado na Figura 2-5, a presença de um campo elétrico E reduz a profundidade efetiva de uma armadilha, ou seja, a energia potencial $U(r)$ sentida por um elétron (ou buraco) é dada por

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - eEr, \quad (2.1)$$

onde e é a carga do elétron, ϵ a permissividade elétrica do semiconductor, ϵ_0 a permissividade do vácuo e r a posição da carga. O primeiro termo na Equação (2.1) é o potencial Coulombiano sem o campo elétrico E .

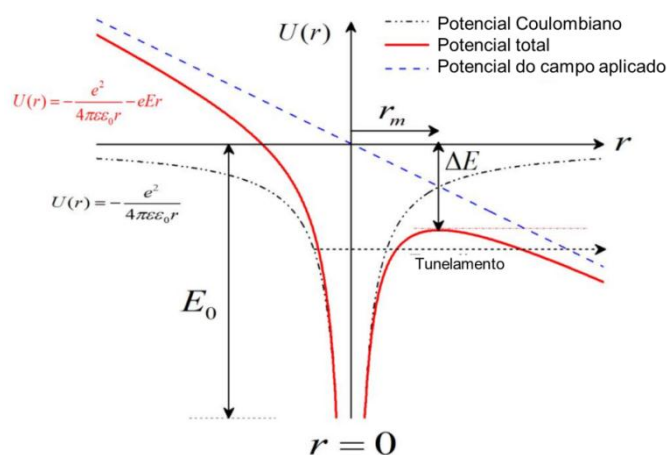


Figura 2-5. Representação esquemática do efeito de Poole-Frenkel. Figura adaptada da Ref. [24].

Sem o campo elétrico, o valor máximo de $U(r)$ é zero e ocorre a uma distância infinita do centro da armadilha. Com a aplicação de um campo elétrico E a barreira de potencial é reduzida em um lado por ΔE , que pode ser calculada a partir do máximo de $U(r)$, fazendo $dU/dr = 0$. Obtém-se os valores de r_m e ΔE como

$$r_m = \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 E}}, \quad e \Delta E = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon\epsilon_0}} \sqrt{E}. \quad (2.2)$$

Neste caso, a mobilidade das cargas é dependente do campo elétrico e obedece a lei de Poole-Frenkel

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T}} \sqrt{E}\right) = \mu_0 \exp(\gamma \sqrt{E}), \quad (2.3)$$

onde μ_0 é a mobilidade sem a presença de campo elétrico e γ o fator de Poole-Frenkel. Ou seja, a mobilidade das cargas é dependente da raiz quadrada do campo elétrico E . Com a redução da barreira, as cargas aprisionadas escapam com maior facilidade, aumentando a densidade de cargas nas bandas, e conseqüentemente, a densidade de corrente elétrica. Assim, um forte campo elétrico intrínseco facilita o transporte de portadores de carga na camada ativa de células solares formadas por materiais policristalinos.

O campo elétrico intrínseco é influenciado pela junção entre os materiais, que formam o mecanismo para a separação das cargas, além de influenciarem no transporte e coleta das cargas fotogeradas. As principais junções características em células solares são a junção metal-semicondutor e a junção $p-n$ [25]. Os processos físicos relacionados à formação destas junções são introduzidos nas seções abaixo.

2.2 JUNÇÃO METAL-SEMICONDUTOR E BARREIRA SCHOTTKY

A junção ou contato metal-semicondutor é de fundamental importância para dispositivos eletrônicos, pois é ela que permite a formação da conexão do material semicondutor com o sistema vizinho e/ou externo, incluindo a formação das interconexões entre dispositivos dentro do circuito integrado. Além de conexões com e entre dispositivos, a junção metal-semicondutor pode também formar um campo elétrico intrínseco no semicondutor, em alguns tipos de dispositivos. Quando o metal faz contato com um

semicondutor, dois comportamentos distintos podem ocorrer: uma interface com energias semelhantes (contato ôhmico) ou uma barreira de energia pode ser formada na interface (barreira Schottky). Estes comportamentos dependem das propriedades dos materiais envolvidos na junção [19].

Um contato ôhmico perfeito na junção metal-semicondutor indica que não há uma diferença de potencial eletroquímico na interface, ou seja, o fluxo de corrente é igual em ambos os sentidos. No caso de um contato ôhmico bom (não perfeito), ainda que uma barreira de potencial pequena exista, as cargas podem tunelar ou vencer termicamente a barreira do metal para o semicondutor e vice-versa, não alterando o desempenho do dispositivo [26]. Em geral, a resistência de um contato ôhmico é desprezível comparada com a resistência total do dispositivo.

Por outro lado, a barreira Schottky é uma barreira de energia responsável por controlar a condução da corrente elétrica e o comportamento capacitivo em dispositivos. As vantagens de construir dispositivos com barreira Schottky incluem baixa temperatura de processamento, adaptação a células solares policristalinas e de filmes finos, e alta corrente de saída devido à presença da região de depleção que reduz os efeitos de baixo tempo de vida das cargas fotogeradas [19].

Para mostrar como ocorre a formação da barreira Schottky, os diagramas de bandas de energia do metal e de semicondutores tipo-*n* (a) e tipo-*p* (b), inicialmente separados por uma distância infinita para que não interajam entre si, são mostrados na Figura 2-6. A energia do nível de vácuo E_0 representa a energia mínima com a qual um elétron pode se tornar livre do material, e é um nível de energia de referência, convenientemente empregado para comparar materiais distintos. A diferença entre o nível de energia de vácuo e o potencial químico μ é definida como a função trabalho⁷ Φ do material. A função trabalho do metal Φ_M depende diretamente do material utilizado. Para o ouro, por exemplo, este valor é de aproximadamente 5,1 eV, e para o alumínio aproximadamente 4,3 eV [27].

Ao contrário do metal, a função trabalho do semicondutor Φ_S depende de parâmetros como a temperatura e a dopagem do semicondutor, pois o potencial químico μ_S se localiza em posições diferentes, conforme o tipo de dopagem e a concentração de dopantes. Entretanto, a diferença de energia entre o nível de vácuo e a banda de condução, conhecida como afinidade

⁷ Função trabalho é a energia que deve ser dispendida para ejetar um elétron de um estado ligado no metal ou semicondutor para um estado de elétron livre no vácuo. É definida como $\Phi = (E_0 - \mu_M)$ [25].

eletrônica χ , é uma propriedade fundamental dos semicondutores, que independe da dopagem e é definida como $\chi = E_0 - E_C$ [26].

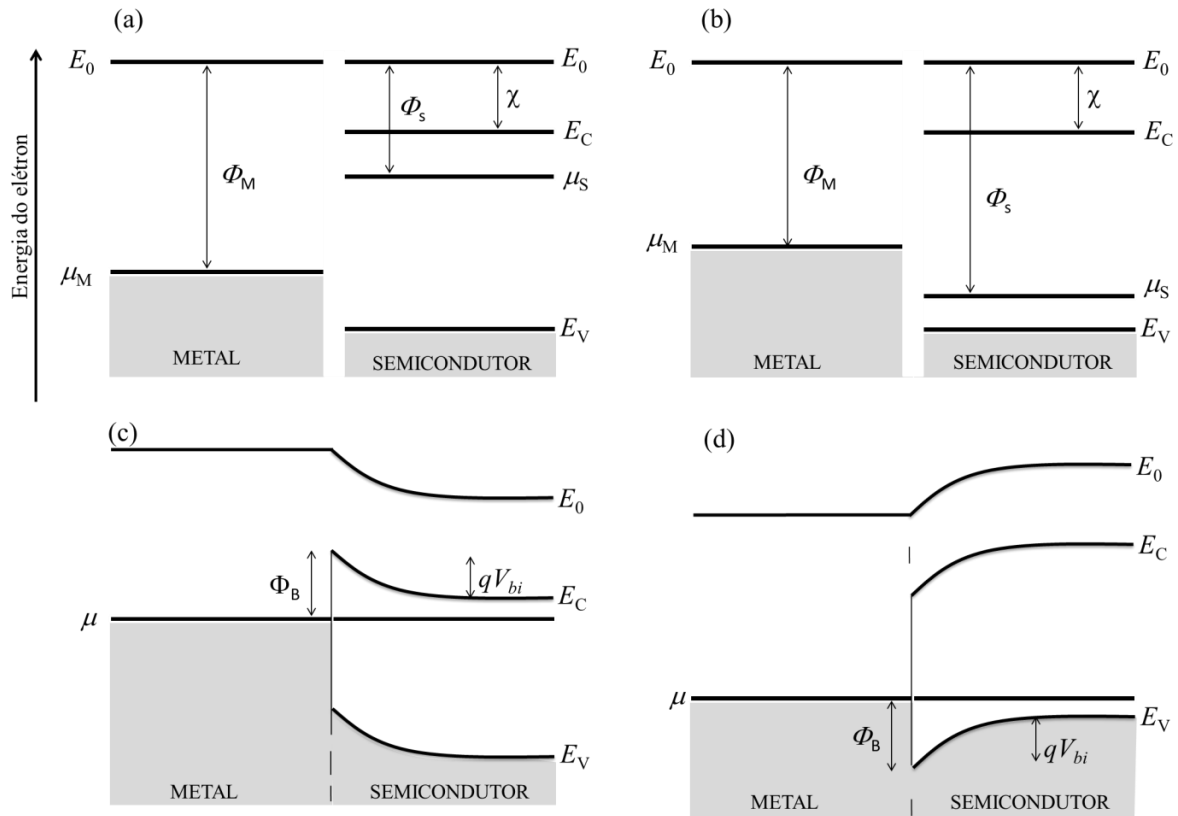


Figura 2-6. Níveis de energia de um metal e um semicondutor, para um semicondutor tipo-*n* (a, c) e tipo-*p* (b, d) representados antes (a, b) e depois (c, d) do contato físico entre ambos, mostrando o encurvamento das bandas do semicondutor na região de interface. Figura adaptada da Ref. [25].

Em um semicondutor tipo-*n*, por exemplo, ilustrado na Figura 2-6, há uma densidade maior de elétrons em relação a buracos. Assim sendo, os portadores de carga majoritários são negativos. Neste caso os buracos são chamados portadores minoritários. O efeito da dopagem é o de alterar o potencial químico μ_S do semicondutor, que num semicondutor não-dopado (semicondutor intrínseco), se localiza na posição média entre E_C e E_V , para um valor próximo da energia da banda de condução E_C no material tipo-*n*. Para um semicondutor tipo-*p*, o efeito é o oposto, com uma maior densidade de buracos em relação a elétrons, e o potencial químico aproxima-se da energia da banda de valência E_V (Figura 2-6(b)) [25].

Nota-se na Figura 2-6(a) que a função trabalho do metal é maior que a função trabalho do semicondutor tipo-*n* e o potencial químico do metal μ_M é mais baixo que o potencial químico do semicondutor μ_S . Portanto, a energia cinética média dos elétrons no

semicondutor é maior que a energia cinética média dos elétrons do metal (neste caso os elétrons das bandas originadas dos orbitais de fronteira). Quando ambos são postos em contato (Figura 2-6(c)), parte dos elétrons do semicondutor transferem-se para o metal, devido à diferença da energia média dos elétrons entre eles, até que essa energia média se torne igual e o sistema atinja o equilíbrio termodinâmico. A transferência de elétrons do semicondutor tipo- n para o metal torna a região da interface do semicondutor mais positiva. No equilíbrio termodinâmico o potencial químico torna-se igual em ambos os materiais, e a redução na concentração de elétrons pode ser grande o suficiente para formar uma região de depleção⁸ no semicondutor. Relativo ao potencial químico do metal, o potencial químico do semicondutor diminui por uma quantidade igual à diferença entre as funções trabalho dos dois materiais [26].

A Figura 2-7(a) mostra o diagrama das bandas de energia de uma barreira Schottky no equilíbrio termodinâmico, e destaca as duas barreiras energéticas para os elétrons Φ_B e qV_{bi} ⁹. É possível observar que um elétron com energia $E = \mu_M$ no metal encontra uma barreira de energia Φ_B em direção ao semicondutor, que é a diferença entre Φ_M e χ . Um elétron no semicondutor, com energia $E = E_C$, encontra uma barreira de energia qV_{bi} em direção ao metal, que é a diferença entre a energia correspondente aos dois potenciais químicos originais. Ou seja, qV_{bi} é a altura da barreira no semicondutor, correspondendo ao encurvamento total da banda de condução. Nesta figura é possível observar também os correspondentes diagramas de (b) densidade de cargas na região de depleção do semicondutor, (c) campo elétrico e (d) potencial elétrico, criados a partir da junção [26].

Considerando a densidade de carga constante na região de depleção, dada por qN , a função que define uma relação linear para o campo elétrico mostrado na Figura 2-7(c), é obtida a partir da Equação de Poisson e das condições de contorno para o potencial abaixo:

$$-\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{dE(x)}{dx} = 0, \quad \text{para } x < 0 \quad (2.4)$$

e

$$-\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{dE(x)}{dx} = \frac{q}{\epsilon\epsilon_0}N, \quad \text{para } x > 0 \quad (2.5)$$

⁸ A região de depleção é a parte do semicondutor com falta de portadores majoritários devido à presença de um campo elétrico, o que torna esta região aproximadamente isolante, embora não seja neutra [44].

⁹ V_{bi} – potencial de built-in, ou potencial intrínseco do dispositivo.

onde q é a carga do elétron, N o número de portadores de carga (dopantes ionizados), ε a constante dielétrica do semiconductor e ε_0 a permissividade elétrica no vácuo [19,26].

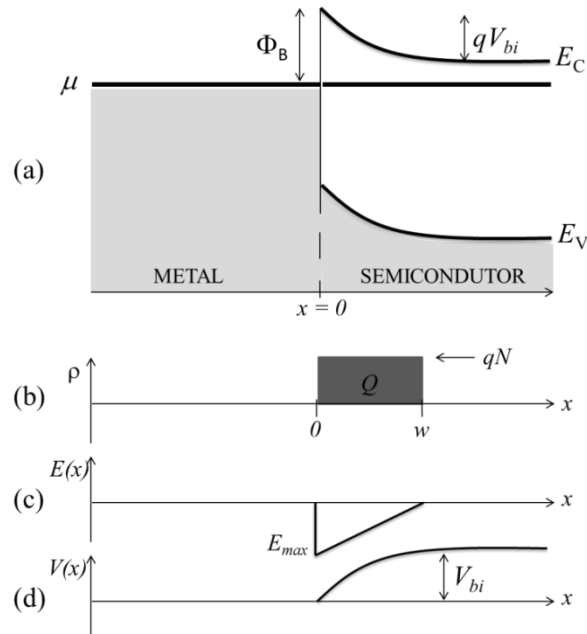


Figura 2-7. (a) Diagrama de bandas de energia e barreira Schottky criada na interface de uma junção metal-semiconductor. (b) Densidade de carga, (c) campo elétrico e (d) potencial elétrico na região de depleção do semiconductor. Figura adaptada da Ref. [26].

Considerando w a largura da região de depleção, obtêm-se o campo elétrico $E(x)$ como

$$E(x) = \frac{-qN}{\varepsilon\varepsilon_0}(w - x), \quad \text{para } 0 < x < w. \quad (2.6)$$

$V(x)$ varia apenas na região de depleção até o valor V_{bi} , em $x = w$. Isso fornece as condições de contorno

$$V(x) = 0, \quad \text{para } x = 0 \quad (2.7)$$

e

$$V(x) = V_{bi}, \quad \text{para } x = w \quad (2.8)$$

Conseqüentemente, a função da variação do potencial sobre o semiconductor, como mostrado na Figura 2-7(d) será

$$V(x) = V_{bi} - \frac{qN}{2\varepsilon\varepsilon_0}(w - x)^2, \quad \text{para } 0 < x < w \quad (2.9)$$

onde, adotando o ponto de interface como referencial de tensão $V(x = 0) = 0$, podemos obter as seguintes relações entre V_{bi} e w ,

$$V_{bi} = \frac{qN}{2\epsilon\epsilon_0} w^2 \quad (2.10)$$

e

$$w = \left(\frac{2V_{bi}\epsilon\epsilon_0}{qN} \right)^{1/2} \quad (2.11)$$

Com a aplicação de tensão através de uma fonte externa, a energia dos elétrons localizados no terminal ligado à polaridade negativa da fonte aumentará, elevando o potencial eletroquímico do material deste lado. Ou seja, um potencial negativo aplicado no semiconductor tipo- n faz com que o diagrama de bandas de energia deste lado se eleve, reduzindo a barreira de potencial qV_{bi} para $q(V_{bi} - V)$, o que favorece um fluxo de elétrons do semiconductor para o metal, como observado na Figura 2-8(a). Um efeito contrário acontece ao aplicar uma tensão reversa, ou seja, a barreira de potencial aumenta ao aumentar a tensão (Figura 2-8(b)) [26].

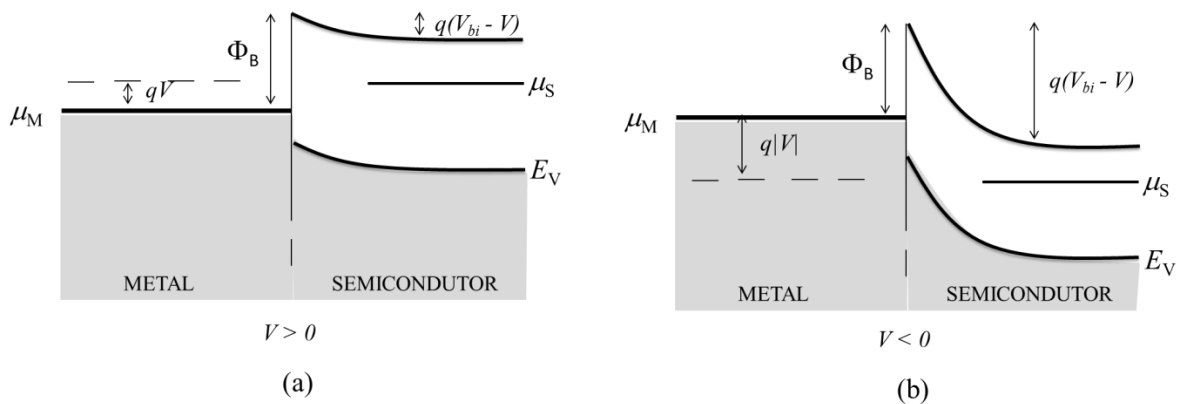


Figura 2-8. Diagrama de bandas de energia da junção metal-semicondutor sob (a) tensão direta e (b) tensão reversa. Figura adaptada da Ref. [26].

Através da Figura 2-8 pode-se destacar dois pontos importantes para uma análise das junções metal-semicondutor fora do equilíbrio termodinâmico:

- Quando $V > 0$, a condição é denominada de polaridade direta. Sob esta condição os elétrons podem deslocar com maior facilidade do semiconductor para o metal devido à redução de barreira de potencial.
- Quando $V < 0$, a condição é denominada de polaridade reversa. A altura da barreira para os elétrons no semiconductor é aumentada de $|qV|$, diminuindo

consideravelmente o fluxo de elétrons do semiconductor para o metal. A largura de depleção também aumenta e o campo elétrico torna-se mais negativo.

Ao repetir-se a análise da distribuição de cargas, do campo elétrico e do potencial eletrostático na junção com a nova condição de contorno para o potencial eletrostático em w , dado agora por $(V_{bi} - V)$, resulta na seguinte expressão para o comprimento da região de depleção:

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(V_{bi} - V)}{qN}} \quad (2.12)$$

Neste caso observa-se que a largura da região de depleção é modulada pelo potencial V aplicado.

Em uma célula solar, ao incidir radiação eletromagnética, pares elétron-buraco são gerados e podem ser separados na região de depleção devido ao campo elétrico nesta região. Se este campo elétrico intrínseco é fraco ou inexistente, os portadores de carga gerados com a incidência da luz recombinarão e a fotocorrente será baixa ou nula. Assim, uma maneira de melhorar a eficiência de células solares consiste em fabricar dispositivos que possuam uma extensa região de depleção e com um forte campo elétrico intrínseco, usando um semiconductor com uma absorção óptica elevada e com baixa quantidade de defeitos que possam provocar processos de recombinação das cargas fotogeradas.

2.3 JUNÇÃO $p-n$

A junção $p-n$ é a estrutura mais utilizada em células solares, e atua como uma barreira seletiva ao fluxo dos portadores de carga. Esta junção é similar à barreira Schottky, exceto que neste caso a junção é formada por semicondutores com dopagem opostas, como ilustrado na Figura 2-9(a) [25]. Em uma junção $p-n$, o lado tipo- n possui muito mais elétrons que o lado tipo- p . Quando os dois semicondutores são colocados em contato, os elétrons deslocam-se do material tipo- n para o material tipo- p e os buracos do material tipo- p para o material tipo- n , até que o equilíbrio termodinâmico seja alcançado, com o potencial químico μ constante ao longo dos semicondutores. Esse efeito cria uma região próxima da junção com carga negativa no material tipo- p e carga positiva no material tipo- n , que é ausente de portadores de cargas móveis, devido a um campo elétrico formado na junção. Quando há incidência de luz no dispositivo, os elétrons fotogerados são direcionados ao material tipo- n , enquanto os buracos são encaminhados ao material tipo- p , onde eles se tornam portadores de

carga majoritários e podem ser transportados até os eletrodos [19]. A Figura 2-9(b) ilustra os níveis de energia de uma junção *p-n* depois do contato entre os materiais.

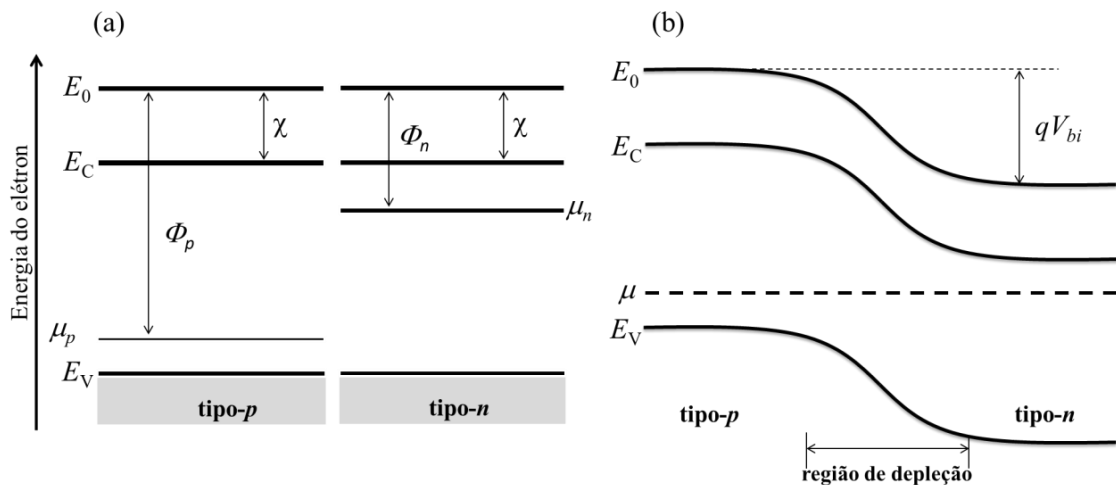


Figura 2-9. Níveis de energia de semicondutores tipo-*p* e tipo-*n* (a) antes e (b) depois do contato físico entre ambos. Figura adaptada da Ref. [25].

As equações para o cálculo da região de depleção e do potencial intrínseco são essencialmente as mesmas equações descritas no cálculo da barreira Schottky. Isso decorre principalmente do fato de que uma camada da junção é fortemente dopada e a outra é fracamente dopada, que implica na formação da região de depleção majoritariamente em um dos semicondutores [25]. Outro fator decorre de que em geral um semiconductor possui o gap maior e atua como uma janela ótica, permitindo a passagem de fótons com energia menor que o gap para serem absorvidos pelo segundo semiconductor [19].

2.4 CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

Os principais parâmetros utilizados para caracterizar as células solares e comparar diferentes materiais e estruturas são extraídos das medidas de densidade de corrente – tensão ($J - V$). As curvas características $J - V$ de uma célula solar no escuro e sob iluminação são mostradas na Figura 2-10. No escuro (curva preta), o comportamento do dispositivo é semelhante ao de um diodo. Sob tensão reversa (neste caso para $V < 0$), a corrente é mínima, próxima de zero. Por outro lado, sob tensão direta, a corrente é próxima de zero até o ponto em que os contatos começam a injetar cargas, quando aplicada uma diferença de potencial próxima ao potencial intrínseco do dispositivo. Neste ponto o campo elétrico aplicado anula o campo elétrico intrínseco do dispositivo, e para valores maiores de tensão a corrente elétrica aumenta progressivamente.

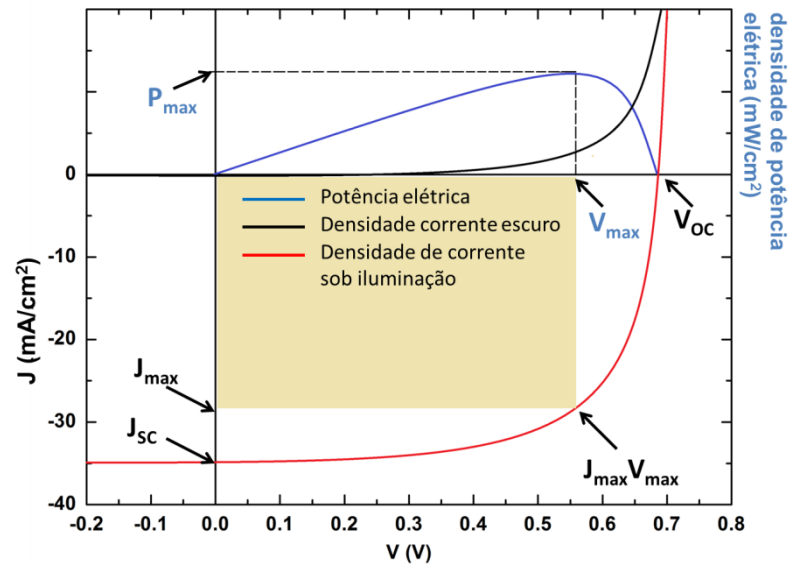


Figura 2-10. Curvas características $J - V$ para uma célula solar no escuro (preta) e sob iluminação (vermelha). A curva azul representa a variação da densidade de potência elétrica gerada pela célula sob iluminação, ao variar a tensão entre os terminais.

Sob incidência de luz, a curva $J - V$ é deslocada devido à geração de cargas fotogeradas na camada ativa. Os parâmetros que são amplamente usados para determinar o desempenho de células solares são a tensão de circuito aberto (V_{OC}), a densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}), o fator de preenchimento (FF) e a eficiência de conversão de potência (PCE^{10}). A tensão de circuito aberto é a diferença de potencial entre os dois terminais da célula solar sob iluminação quando não há corrente fluindo através dos eletrodos, e a injeção de cargas nos eletrodos anula a fotocorrente através de processos de recombinação. Por outro lado, a corrente de curto-circuito é definida como a corrente produzida pela célula solar sob iluminação sem aplicação de um potencial externo, e é determinada pela quantidade de portadores fotogerados e pela eficiência na separação e transporte das cargas na camada ativa. O fator de preenchimento descreve a quadratura da curva $J - V$, e é definido como

$$FF = \frac{J_{max}V_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (2.13)$$

ou seja, representa o quociente entre a máxima densidade de potência gerada pela célula solar, P_{max} , onde $P_{max} = J_{max}V_{max}$, e o produto entre a tensão de circuito aberto e a densidade de corrente de curto-circuito. Entre os fatores que influenciam o fator de preenchimento está a

¹⁰ As siglas representam os termos em inglês para os parâmetros: V_{OC} – open-circuit voltage; J_{SC} – short-circuit current density; FF – fill factor; PCE – power conversion efficiency.

taxa de recombinação/extração de cargas no dispositivo. Por fim, a eficiência de conversão de potência é a razão entre a potência máxima gerada e a potência incidente P_{in} , ou seja,

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{max}V_{max}}{P_{in}} \quad (2.14)$$

que pode ser reescrita através do fator de preenchimento como

$$PCE = \frac{J_{SC} V_{OC} FF}{P_{in}} . \quad (2.15)$$

O comportamento de uma célula solar pode ser visualizado através do circuito equivalente da Figura 2-11[19]. Neste caso, I_L representa a corrente elétrica fotogerada pela célula solar sob iluminação. O diodo é responsável pela forma não-linear das curvas. Em dispositivos reais, o comportamento da célula é afetado pelas resistências em série R_S e de shunt R_{SH} . Estas resistências são parâmetros amplamente utilizados na caracterização de células solares, e podem ser obtidos pela inclinação da curva $J - V$ nos pontos onde $V = 0$ (R_{SH}) e $J = 0$ (R_S):

$$R_S \approx \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{V=V_{OC}}^{-1} , \quad R_{SH} \approx \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{V=0}^{-1} \quad (2.16)$$

Como pode ser visualizado no circuito elétrico, para uma maior corrente elétrica necessita-se para R_S um valor próximo de zero. Em geral, a resistência em série é relacionada à resistência intrínseca dos eletrodos, morfologia e espessura da camada ativa do dispositivo. Por outro lado, a resistência de shunt é ligada aos processo de recombinação das cargas fotogeradas, e é relacionada com a quantidade e características de impurezas e defeitos na camada ativa do semicondutor. Estas impurezas e defeitos provocam recombinação de cargas e correntes de fuga no dispositivo, e conseqüentemente diminuem a eficiência da célula solar [28,29]. Neste caso, espera-se um valor maior possível para R_{SH} nas células solares.

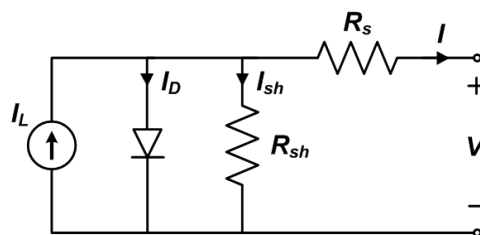


Figura 2-11. Circuito equivalente para uma célula solar. Figura adaptada da Ref [19].

Um dos aspectos importantes na caracterização de células solares é o espectro solar que é empregado para avaliar o desempenho fotovoltaico de um dispositivo. Com o objetivo de permitir a comparação de eficiências entre diferentes células, foi padronizado um espectro denominado massa de ar (AM x - Air Mass), onde x é definido pela razão entre o comprimento do caminho que a luz viaja do Sol até a posição do observador e o menor caminho possível quando a luz está exatamente no zênite. A unidade “massa de ar” define o caminho óptico que a luz precisa atravessar através da atmosfera terrestre, como pode ser visto na Figura 2-12.

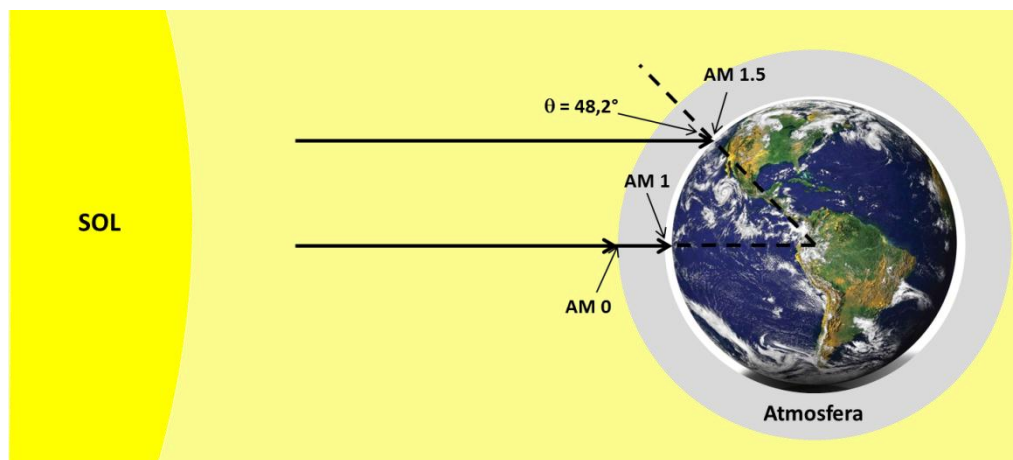


Figura 2-12. Diferentes distâncias que a luz percorre até atingir as posições indicadas, dentro e fora da atmosfera, caracterizando diferentes intensidades de energia. Figura adaptada da Ref. [13].

A massa de ar é zero fora da atmosfera terrestre, sendo a radiação definida como AM 0, e a integração da irradiação espectral fornece 1336 W/m^2 . Ao atravessar a atmosfera, a irradiação solar é atenuada como resultado de processos de absorção e espalhamento causados por gases como vapor de água e dióxido de carbono [18], como observado na Figura 2-13. O espectro AM 1 corresponde à radiância solar na superfície da Terra com incidência direta, e o espectro AM 1.5G ocorre quando a radiância solar atinge a superfície formando um ângulo de $48,2^\circ$ em relação a incidência direta. A integração da irradiação AM 1.5G corresponde a uma intensidade de 1000 W/m^2 (100 mW/cm^2) e esta intensidade foi escolhida como espectro e intensidade padrão para a caracterização de células solares.

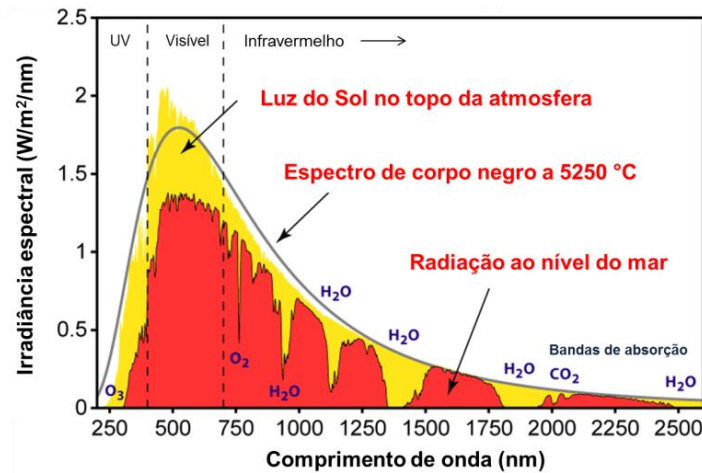


Figura 2-13. Diferentes irradiâncias espectrais em função do comprimento de onda, os quais representam as diferentes intensidades de energia. As bandas de absorção de moléculas da atmosfera são identificadas em azul.

Figura adaptada da Ref. [30].

2.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA APLICADA À CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

Espectroscopia de impedância (EI) é uma potente ferramenta de caracterização comumente utilizada na investigação de materiais e interfaces. Este método tem sido aplicado para estudar a dinâmica de portadores de carga de vários dispositivos, como células de combustível, células solares eletroquímicas e de estado sólido, baterias recarregáveis e eletrodos porosos [31]. Em dispositivos fotovoltaicos tem sido extensivamente utilizada para a obtenção de diferentes informações sobre o comportamento de células solares. Baseado na análise dos espectros em função da frequência e tensão aplicadas, informações sobre junções, processos de recombinação, transferência e acúmulo de elétrons nas interfaces, condutividade dos materiais, corrosão de eletrodos, parâmetros eletrônicos, mecanismos de transporte e constantes de tempo são algumas das informações acessíveis através desta técnica de caracterização [32–40].

A caracterização por EI consiste em uma técnica não destrutiva de se colocar o material investigado entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e observar a resposta resultante. A resposta elétrica é um resultado de diversos processos microscópicos ao longo do sistema. O estímulo mais comum consiste em utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal e medir a amplitude da resposta elétrica (módulo da impedância $|Z|$) e o desvio de fase θ para uma determinada frequência de estímulo elétrico. Deste modo, monitora-se a resposta das cargas existentes no material. Em geral, Z é dependente da frequência e as

medidas elétricas podem ser conduzidas sob uma faixa ampla de frequências, resultando em um espectro de impedância.

A técnica de medida de impedância envolve a aplicação de um pequeno sinal de tensão alternada

$$v(t) = V_m \cos(\omega t) = \text{Re}(V_m e^{i\omega t}) \quad (2.17)$$

através da célula, seguido pela medida da corrente resultante

$$i(t) = I_m \cos(\omega t - \theta) = \text{Re}(I_m e^{i(\omega t - \theta)}) \quad (2.18)$$

onde θ é a diferença de fase entre os sinais de tensão e corrente e ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$). No domínio da frequência a relação tensão/corrente pode ser obtida em uma forma similar a Lei de Ohm [31], e a impedância complexa da célula é então calculada usando a seguinte equação:

$$Z(\omega) = \frac{v(\omega)}{i(\omega)} = \frac{V_m e^{i\omega t}}{I_m e^{i(\omega t - \theta)}} = \left(\frac{V_m}{I_m}\right) e^{i\theta} = |Z| e^{i\theta} \quad (2.19)$$

ou seja, ela fornece uma relação da mudança de fase e amplitude do estímulo e resposta sobre um sistema elétrico. Em geral define-se uma quantidade vetorial dada pela impedância $Z(\omega) = Z' + iZ''$ em um plano vetorial complexo, onde

$$Z = \text{Re}(Z) + i\text{Im}(Z) = Z' + iZ'' = |Z|\cos\theta + i|Z|\sin\theta \quad (2.20)$$

com um ângulo de fase

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (2.21)$$

e módulo

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2}. \quad (2.22)$$

A relação (2.20) pode ser representada em um gráfico de impedância, chamado de gráfico de Cole-Cole [31], onde as impedâncias para diferentes frequências são representadas como um vetor no plano complexo, como ilustrado na Figura 2-14. Assim, coletando os dados

em diferentes pontos, isto é, em distintas faixas de frequências obtêm-se um espectro característico para EI.

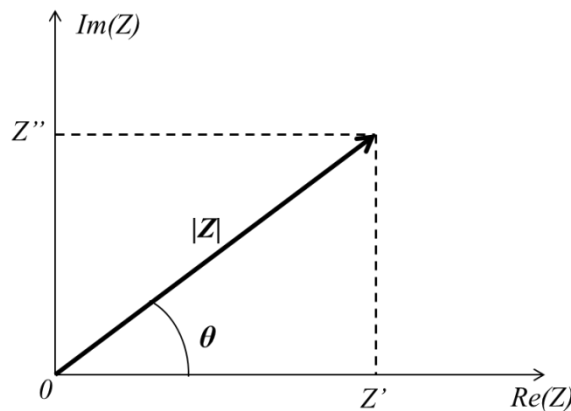


Figura 2-14. Impedância Z como um vetor planar no gráfico de Cole-Cole. Figura adaptada da Ref. [31].

Um dos aspectos mais atrativos da EI como ferramenta de investigação de propriedades elétricas de materiais e dispositivos é a conexão direta que geralmente existe entre o comportamento do sistema real e o de um modelo de circuito idealizado, consistindo de componentes elétricos discretos. Os dados de impedância são ajustados ao circuito equivalente, que pode ser representativo dos processos físicos que ocorrem no sistema sob análise [31]. Dessa forma, dependendo da combinação (em série ou em paralelo) dos elementos do circuito equivalente (resistores, capacitores, elemento de fase constante, indutores, etc.) o espectro de impedância experimental pode ser ajustado.

As Figura 2-15(a)-(e) mostram as representações de diferentes componentes elétricos em gráficos de Cole-Cole de impedância [41]. Nestas figuras, R representa resistor, C capacitor, f frequência, ω frequência angular, e os índices s e p série e paralelo, respectivamente. A partir destas figuras, pode-se ver que um resistor (Figura 2-15(a)) tem fase nula, e sua resistência não varia com a frequência, logo $Z = R$. Um capacitor (Figura 2-15(b)), por outro lado, possui resistência nula e sua impedância é $Z = 1/i\omega C$. A combinação em paralelo destes dois elementos fornece um semicírculo perfeito no gráfico de Cole-Cole (Figura 2-15(d)). Ao fazer diferentes combinações de elementos de circuitos, obtêm-se diferentes espectros que podem ser ajustados aos dados experimentais com maior precisão.

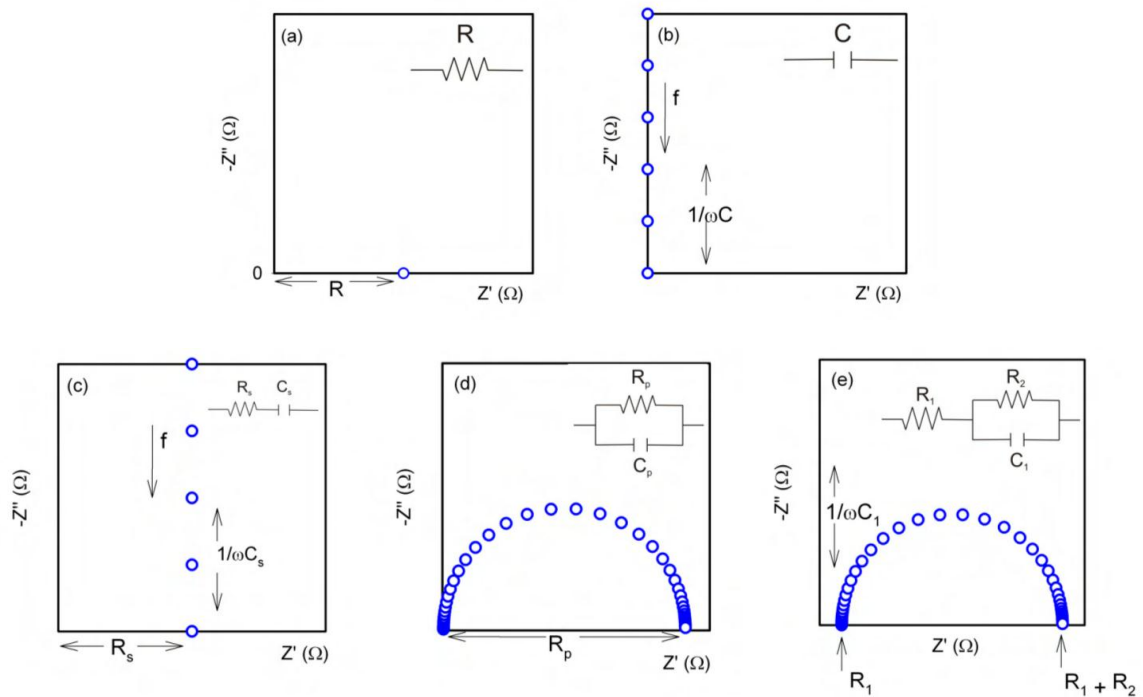


Figura 2-15 – Gráficos de Cole-Cole para diferentes elementos e circuitos equivalentes (em série e/ou paralelo).

Figura adaptada da Ref. [41].

Contudo, em geral a impedância experimental não forma um semicírculo bem definido, ou seja, não há uma capacitância pura e alguma dispersão em uma determinada faixa de frequências é encontrada, que deforma o semicírculo padrão. Nesse caso, o chamado elemento de fase constante (CPE^{11}) é utilizado para ajustar os dados do circuito aos dados experimentais [31,42]. O CPE é um capacitor “não ideal”, com uma impedância definida por

$$Z_{CPE} = \frac{1}{D(i\omega)^n} \quad (2.23)$$

onde D e n são parâmetros de impedância, e ω é a frequência angular. Quando n é igual a 1, o CPE comporta-se como um capacitor; por outro lado, quando $n = 0$, o comportamento é de um resistor. Este comportamento não ideal pode ser atribuído a diversos fatores como orientação e fronteiras de grãos, distribuição não uniforme de corrente, rugosidade de superfície e distribuição de defeitos morfológicos [43,44]. O uso de um CPE em paralelo com um resistor, por exemplo, é usado para descrever materiais ou interfaces que exibem uma distribuição de tempos de relaxação [39].

¹¹ CPE – Elemento de Fase Constante (Constant Phase Element, sigla em inglês).

Outras funções podem ser usadas na análise do espectro de impedância. Entre as funções básicas da imitância (termo geral que engloba as medidas elétricas em função da frequência), podemos citar admitância Y , impedância Z , permissividade dielétrica ε e módulo elétrico M . A Tabela 1 apresenta as relações entre estas funções [31]. Observa-se que, a partir de um espectro de medidas, pode-se obter o outro espectro através das relações abaixo.

Tabela 1. Relações entre as quatro funções básicas da imitância.

	M	Z	Y	ε
M	M	$(i\omega C_0)Z$	$(i\omega C_0)Y^{-1}$	ε^{-1}
Z	$(i\omega C_0)^{-1}M$	Z	Y^{-1}	$(i\omega C_0)^{-1}\varepsilon^{-1}$
Y	$(i\omega C_0)M^{-1}$	Z^{-1}	Y	$(i\omega C_0)\varepsilon$
ε	M^{-1}	$(i\omega C_0)^{-1}Z^{-1}$	$(i\omega C_0)^{-1}Y$	ε

As quatro funções são importantes em EI, particularmente por causa das diferentes dependências e ponderações com a frequência. Entre as alternativas citadas, a análise do módulo elétrico fornece uma compreensão sobre os fenômenos elétricos caracterizados por valores pequenos na capacitância de ambos material e dispositivo [43,45]. As relações entre Z e M podem ser escritas como:

$$M = i\omega C_0 Z = M' + iM'' \quad (2.24)$$

onde ω é a frequência angular, $C_0 = \varepsilon_0 A/d$ a capacitância de uma célula vazia de área A e espessura d (capacitância geométrica), e ε_0 a permissividade elétrica no vácuo.

Quando um arco aparece no gráfico de Cole-Cole de impedância, um arco correspondente aparece no gráfico de Cole-Cole do módulo elétrico. Este comportamento pode ser observado na Figura 2-16, que mostra o espectro de um circuito $R - C$ nos formalismos de impedância Z e módulo elétrico M . No caso de M , seu diâmetro é relacionado ao inverso do valor da capacitância [31,46]. A maior vantagem deste formalismo está na minimização de efeitos indesejados como polarização de eletrodos ou efeitos de condução devido às impurezas absorvidas. Por esta razão, o formalismo de M é amplamente utilizado quando a condutividade elétrica é importante e uma análise da relaxação de condutividade é necessária [47]. Em outras palavras, M não leva em conta fenômenos de polarização molecular, mas fornece informações sobre o movimento de cargas em materiais com condutividade elétrica relativamente alta [43].

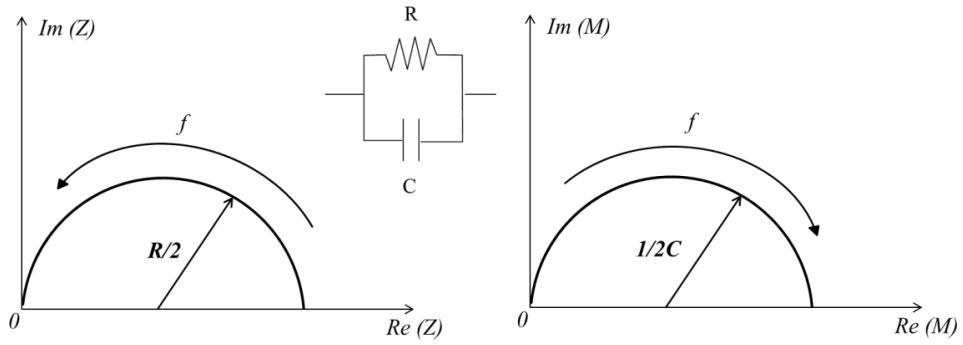


Figura 2-16. Gráficos de Cole-Cole da impedância (Z) e módulo (M) de um circuito $R - C$ em paralelo.

Neste trabalho, ambas as representações no formalismo de impedância Z e de módulo elétrico M foram utilizadas, com o objetivo de extrair diferentes informações sobre os processos existentes nas células solares.

3 CÉLULAS SOLARES A BASE DE FILMES DE SELÊNIO

Neste capítulo, inicialmente é realizada uma revisão sobre as propriedades do selênio e as células solares a base de Se reportadas na literatura. O método de fabricação de ligas semicondutoras através da moagem mecânica e suas particularidades é apresentado na sequência. As estruturas baseadas em ligas binárias de Se reportadas recentemente são listadas, e mostram a diversidade dos materiais, estruturas e resultados obtidos. Por fim, os estudos com ligas de $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ e aplicações em dispositivos são relacionados.

3.1 SELÊNIO

O selênio (Se) é o elemento químico com número atômico 34 na Tabela Periódica e massa atômica 78,96 u. É insolúvel em meio aquoso e biologicamente inerte, sendo considerado de baixa toxicidade. É raro de ser encontrado na forma nativa, sendo usualmente encontrado em selenetos, como CuSe, ZnSe e CdSe, e separado através de diferentes processos químicos [27]. Algumas das principais características físicas do selênio são suas propriedades elétricas, visto que ele é um semicondutor e fotocondutor. Por estas características é frequentemente aplicado em dispositivos de filmes finos como placas xerográficas, interruptores de memória, armazenamento de energia e conversão fotoelétrica [48]. Além disso, é um elemento chave na fabricação de células solares de filmes finos como CIGS (cobre-índio-gálio-diselênio) e CZTS (cobre-zinco-estanho-selênio) [49,50].

O selênio possui quatro formas distintas: duas monoclinicas (α e β), amorfa (vermelha) e hexagonal (metálica). Estas formas possuem diferentes características de absorção óptica, condutividade e fotocondutividade [51]. A forma amorfa é uma estrutura randômica de átomos de selênio, enquanto a hexagonal, a estrutura mais estável e que apresenta as melhores propriedades optoeletrônicas, consiste de cadeias paralelas de átomos de selênio [48,51]. Nesta estrutura cada átomo é conectado por duas ligações covalentes aos dois vizinhos mais próximos da cadeia [52], como mostrado na Figura 3-1.

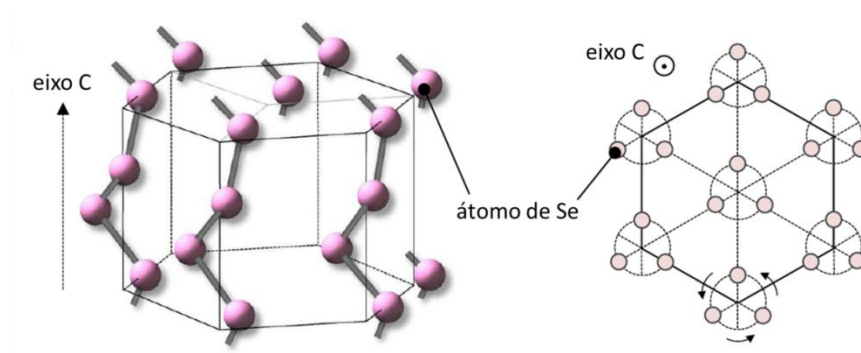


Figura 3-1. Estrutura cristalina hexagonal do selênio. Figura adaptada da Ref. [52].

A configuração dos elétrons de valência é $4s^2 4p^4$ [53]. Os elétrons $4s$ são considerados como parte do átomo central (caroço), ou seja, quimicamente inertes. Assim, as ligações químicas são dependentes dos quatro elétrons $4p$. Há três orbitais p ortogonais, cada um disponível para até dois elétrons de spin opostos. Dois dos elétrons- p estão localizados nos orbitais p_x e p_y , e formam ligações covalentes com os átomos vizinhos. Os outros dois elétrons formam um par não ligante no orbital p_z , os quais não participam da ligação química. De acordo com a Figura 3-2, a banda de condução do Se é originada de níveis antiligantes. No entanto, o topo da banda de valência do Se não é formada por estados ligantes, mas por estados não-ligantes (ou par solitário). Por esta razão os semicondutores calcogênicos (S, Se e Te) são chamados de “semicondutores de par solitário” [54].

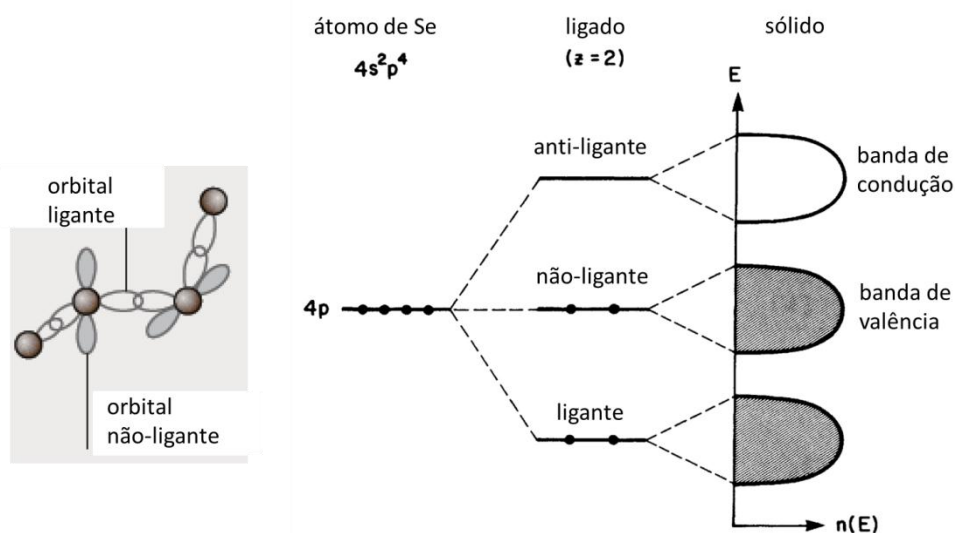


Figura 3-2. Esquema das ligações da estrutura eletrônica do selênio. Figura adaptada da Ref. [54].

Em geral, a estrutura hexagonal do Se apresenta característica semicondutora tipo- p , com uma mobilidade de buracos de $\sim 20 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, e resistividade da ordem de $10^4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ (a 300 K) [48]. A condutividade ao longo do eixo c é entre 3 e 10 vezes maior que a condutividade

perpendicular ao eixo. Para o Se amorfo, a resistividade aumenta ordens de grandeza, para $\sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$. Com isso, a mobilidade de buracos diminui para $\sim 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ [50], razão pela qual em dispositivos a forma cristalina é a mais utilizada.

3.2 CÉLULAS SOLARES DE SELÊNIO

Em 1883 Charles Fritts desenvolveu a primeira célula fotovoltaica utilizando filmes de selênio em uma estrutura contendo um eletrodo semitransparente, formado por uma fina camada de ouro [55]. Estes dispositivos apresentavam uma eficiência inferior a 1%. No entanto, foram os primeiros dispositivos construídos em uma estrutura contendo a camada ativa entre os eletrodos, com a luz incidindo através de um eletrodo semitransparente. Esta estrutura com um eletrodo transparente mostrou-se mais efetiva na conversão de energia, e é a estrutura padrão utilizada atualmente em células solares.

Na década de 1980, Nakada e Kunioka construíram dispositivos a base de Se utilizando diferentes materiais na composição da estrutura, obtendo uma eficiência máxima de 5% em uma estrutura FTO/TiO₂/Te/Se/Au [56–58]. Este resultado foi obtido com um filme de Se de espessura $\sim 2 \mu\text{m}$, apresentando um V_{OC} de $\sim 0,88 \text{ V}$. Observou-se que valores elevados de espessura provocavam o aumento da resistência em série do dispositivo. Apesar dos resultados promissores, não foram realizadas caracterizações adicionais nos dispositivos que pudessem identificar caminhos para superar as limitações destas estruturas.

Nos últimos anos foram reportados diferentes dispositivos utilizando Se como camada ativa. Nguyen e colaboradores construíram uma célula contendo uma fina camada de Se depositada eletroquimicamente sobre nanopartículas de TiO₂, com eficiência de 3% [59]. Wang e colaboradores desenvolveram em 2014 uma estrutura híbrida com Se e os polímeros orgânicos P3HT e PEDOT:PSS, que apresentou uma eficiência de 2,6% [60]. Neste trabalho foram observadas rachaduras no filme de Se após o tratamento térmico dos filmes a 200 °C. A deposição de P3HT e de PEDOT:PSS minimizou processos de curto-circuito entre os eletrodos, porém, para aumentar a eficiência do dispositivo, deve-se eliminar as rachaduras e introduzir dopagem no Se com outros elementos para alterar seu gap e aumentar a faixa de absorção da luz.

Recentemente, Zhu e colaboradores construíram uma célula solar através da deposição de uma solução de Se sobre TiO₂ em uma estrutura FTO/TiO₂/Se/PTAA/Au, com uma eficiência máxima de 3,5%, em um dispositivo aproximadamente estável por um período

de 720 h [61]. Um dos inconvenientes foi a utilização de hidrazina para dissolver o Se, que é tóxica e altamente explosiva, inviabilizando a produção em larga escala.

Em comum nos trabalhos citados acima há o uso do selênio na forma cristalina, obtido através de tratamento térmico dos filmes a temperaturas entre 150 °C e 210 °C. Isso se deve principalmente à redução da resistividade do filme de Se, que facilita o transporte das cargas fotogeradas. A princípio, eficiências maiores podem ser obtidas, porque a eficiência teórica máxima de células baseadas em Se é estimada em aproximadamente 20%, considerando diferentes estudos das relações entre o gap e as características fotovoltaicas dos materiais [12,62]. No entanto, apesar dos resultados obtidos em dispositivos de selênio, no estado puro este elemento apresenta problemas como alta resistividade, baixa estabilidade e sublimação a partir de filmes mesmo em temperatura ambiente devido à alta pressão de vapor, o que diminui a eficiência em aplicações fotovoltaicas.

3.3 CÉLULAS SOLARES E LIGAS BINÁRIAS DE SE

Com o objetivo de eliminar ou diminuir os problemas citados e otimizar os parâmetros fotovoltaicos de dispositivos, diferentes elementos são adicionados ao Se para formar ligas semicondutoras, que comumente envolvem a substituição parcial do Se para modificar sua composição química, que, conseqüentemente, promove alterações nas propriedades estruturais, ópticas e elétricas do semicondutor [20]. Em geral, ligas podem ser formadas através de diferentes técnicas, como técnicas epitaxiais, fusão, banho químico, eletrodeposição e moagem mecânica.

Neste trabalho foram utilizadas ligas desenvolvidas através da técnica de moagem mecânica (MA)¹². Este é um método para produzir pós a partir de um elemento ou materiais binários que envolve a moagem da matéria-prima em um moedor (neste caso um moedor planetário), por um determinado período de tempo e a uma determinada energia. Uma das vantagens de se utilizar a técnica de MA consiste na capacidade de se produzir composições entre os materiais fora do equilíbrio estequiométrico, que não são usualmente obtidas por outros métodos. Além disso, esta técnica possui baixo custo energético por não depender de altas temperaturas no processo [63]. Apesar de serem relatados trabalhos com CuInSe [64] e CuInGaSe [65] produzidos por MA e utilizados em células solares, são escassos os trabalhos de desenvolvimento de células solares com ligas binárias de Se produzidas por MA.

¹² Moagem mecânica (MA), do termo em inglês *mechanical alloying*.

Por outro lado, observa-se na literatura um recente crescimento no número de trabalhos publicados em dispositivos que utilizam compostos binários baseados em Se, voltados à aplicação em células solares, como por exemplo, Sb_2Se_3 [10,66], $SnSe$ [16,67], $InSe$ [68] e $GeSe$ [14]. Em geral, observa-se o uso de ligas na razão estequiométrica entre os elementos. A eficiência obtida nestes dispositivos é claramente dependente de vários fatores, entre eles a síntese do material, o método de deposição, as propriedades ópticas, elétricas, morfológicas, químico-físicas e a estrutura desenvolvida. A Tabela 2 resume alguns dos parâmetros fotovoltaicos obtidos, e pode-se observar a variedade de resultados para os parâmetros nas diferentes estruturas.

Tabela 2. Resumo dos resultados de diferentes ligas binárias de Se aplicadas em células solares.

Camada ativa	Estrutura	Método de deposição	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Ref.
SnSe	FTO/CdS/SnSe/C	Banho químico	0,22	1,7	26	0,1	[69]
	Al/Si/SnSe/In	Evaporação física	0,42	17,2	44	6,4	[67]
	ITO/CdS/SnSe/Au	Eletrodeposição	0,37	5,4	30	0,8	[70]
Sb_2Se_3	FTO/TiO ₂ / Sb_2Se_3 /Au	Solução	0,52	10,3	42	2,3	[71]
	FTO/ZnO/ Sb_2Se_3 /Au	Evaporação física rápida	0,39	26,2	58	5,9	[10]
InSe	ITO/InSe/TCVA/Au	Evaporação física	0,73	2,1	35	0,5	[68]
	ITO/CdS/InSe/Al	Evaporação física	0,55	7,1	54	0,5	[72]
GeSe	Ito/CdS/GeSe/Au	Evaporação física rápida	0,24	14,5	43	1,5	[14]
Ga_2Se_3	Al/ Ga_2Se_3 /Si	Evaporação por feixe de elétrons	0,35	20,0	60	não há	[73]

Como proposta de materiais, neste trabalho foram utilizadas ligas binárias baseadas em Se e produzidas através do processo de MA. Em geral as ligas são produzidas partindo-se da razão 9:1 (9 átomos de Se para 1 átomo de outro elemento). Apesar de que ao longo do trabalho foram realizados testes com diferentes ligas, entre elas $InSe_9$, PSe_9 , $SnSe_9$ e $GaSe_9$, nesta tese são apresentados os resultados referentes à ligas de Ga_xSe_{1-x} , que apresentaram a melhor resposta fotovoltaica nas análises realizadas.

O Gálio (Ga) é um metal, de número atômico 31, massa atômica 69,7 u, baixo ponto de fusão (~30 °C), e configuração dos elétrons de valência $4s^24p^1$ [27]. Em geral, o gálio forma facilmente ligações com outros elementos, e seus parâmetros de rede combinam com elementos das colunas V e VI da Tabela Periódica, que o torna um material promissor quando

usado como componente em ligas semicondutoras para fabricação de dispositivos de estado sólido [74,75].

Na literatura, ligas de $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ foram analisadas na forma de filmes amorfos [74,76–78] e cristalinos [75,79]. Os resultados indicam variações nas propriedades estruturais e elétricas dependentes do método de fabricação e da concentração de Ga no sistema. Ilyas e colaboradores [74] mostraram que a uma concentração de 10% de Ga, o sistema GaSe_9 produzido por resfriamento (quenching) apresenta uma grande dispersão dielétrica quando comparado ao Se, devido à redução da desordem no sistema Ga-Se.

Em particular, ligas de GaSe_9 produzidas por moagem mecânica foram estudadas por Siqueira e colaboradores em diferentes trabalhos [80–83], os quais compõem sua tese de doutorado [84]. Dos resultados apresentados, observou-se através de medidas de XPS¹³ em filmes na configuração GaSe 1:9 que os níveis do espectro de XPS do Se são deslocados para energias mais baixas, e os níveis do Ga para energias mais elevadas. Estes resultados mostram a existência de ligações químicas entre os átomos de Se e Ga, e indicam que elétrons do átomo de Ga são transferidos para o átomo de Se [80]. Ainda, os resultados obtidos sugerem que os pós e os filmes evaporados a partir da liga mantêm aproximadamente a mesma estequiometria, mostrando a estabilidade da liga mesmo após o processo de evaporação física.

A Figura 3-3 [85] mostra o diagrama de fase Ga-Se. Observa-se que na forma cristalina, utilizada nos dispositivos, apenas duas estruturas são possíveis de serem formadas: Ga_2Se_3 e GaSe. Para as composições utilizadas neste trabalho (Se, GaSe_9 e Ga_2Se_8), duas fases distintas podem coexistir quando o sistema atinge o equilíbrio termodinâmico: uma formada por Se puro, e outra por Ga_2Se_3 (considerando as temperaturas utilizadas ao longo deste trabalho, menores que a temperatura de fusão do Se).

¹³ Espectroscopia de foto-emissão de raios X (do inglês *X-ray Photoemission Spectroscopy*).

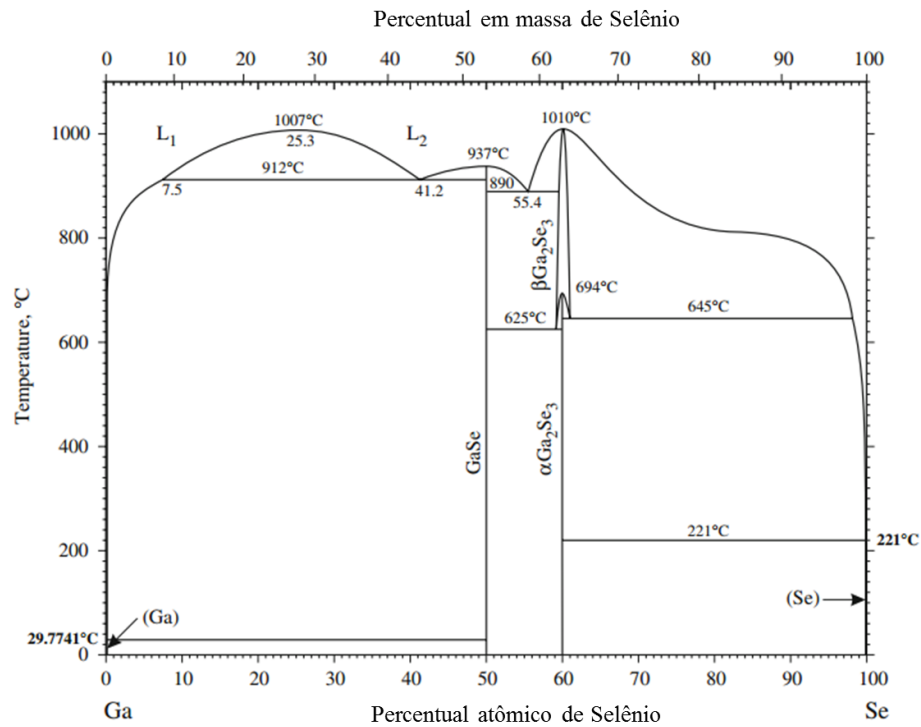


Figura 3-3. Diagrama de fase Ga-Se. Figura adaptada da Ref. [85].

Apesar de existirem trabalhos com o sistema GaSe em diferentes dispositivos como transístores [86] e fotodiodos [87], são escassos os trabalhos com ligas binárias de GaSe em aplicações fotovoltaicas. Husain e colaboradores [73] construíram um dispositivo fotovoltaico a base de Ga₄Se₆, depositado sobre silício, mas o trabalho não fornece informações detalhadas sobre os resultados obtidos, que estão apresentados na Tabela 2.

Além disso, através da revisão dos trabalhos publicados, observou-se a falta de uma caracterização mais detalhada dos dispositivos desenvolvidos com Se e ligas de Se. Em geral, são realizadas análises de morfologia das camadas e de desempenho das células sob iluminação. Informações adicionais sobre parâmetros nas junções, barreiras nas interfaces, resistências internas e processos eletrônicos e de relaxação no semiconductor não são reportados. Essa falta de informações motivou a realização de medidas de caracterização adicionais, como capacitância – tensão e espectroscopia de impedância, para identificar valores de resistências e barreiras, acúmulo de cargas nas interfaces e outros processos que facilitam ou limitam a eficiência de conversão de energia nos dispositivos desenvolvidos. Estas informações são importantes no sentido de direcionar o trabalho para aumentar a eficiência das células solares.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os diferentes materiais, procedimentos experimentais e equipamentos utilizados ao longo do trabalho para a fabricação dos materiais e dispositivos desenvolvidos. Os procedimentos são apresentados de uma forma geral e detalhes de cada estrutura são salientados nos respectivos capítulos de resultados. Por fim, os métodos de caracterização e os procedimentos para obtenção de alguns parâmetros são descritos.

4.1 LIGAS DE SELÊNIO

As diferentes ligas a base de selênio foram fornecidas pelo Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCM-UFPR), onde são produzidas pelo processo de moagem mecânica dos elementos. O processo consiste em colocar os elementos em um vaso de aço juntamente com esferas de aço, sob atmosfera de argônio para evitar oxidação, montados em um planetário Fritsch Pulverisette 7 Premium. O moinho é programado para operar com uma determinada rotação e tempo, e os elementos são misturados através de colisões com as esferas, gerando um pó homogêneo ao final do processo. Para a formação das ligas utilizadas neste trabalho, o processo foi realizado à uma rotação de 400 rpm, por 15 horas, em intervalos de 20 minutos de moagem e 15 minutos de descanso [82]. A Figura 4-1 ilustra o processo de moagem de Se (99,99%) e Ga (99,95%) na composição 90:10 em percentual atômico, para formar a liga GaSe_9 , utilizada como camada ativa nos dispositivos.

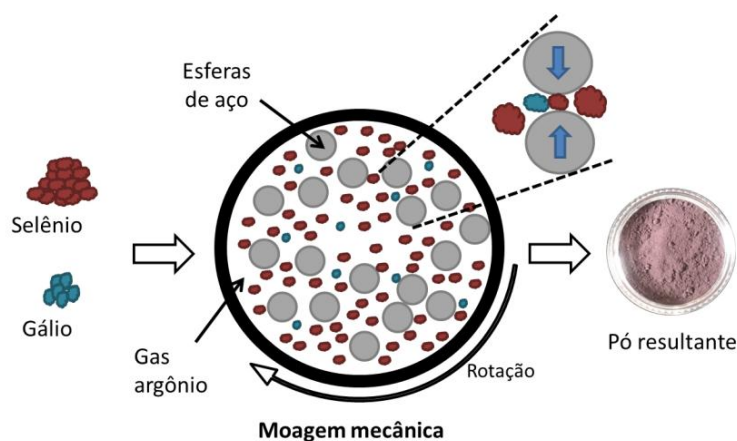


Figura 4-1 - Diagrama do procedimento experimental de moagem mecânica da liga GaSe_9 .

A deposição dos filmes à base de selênio sobre o substrato é realizada através do processo de evaporação física do material [88], sob uma pressão entre 1×10^{-4} e 5×10^{-5} Torr

(1 Torr = 1/760 atm). Neste processo, o material a ser evaporado é depositado em um cadinho de tungstênio e, ao passar uma corrente através do cadinho, este aquece e o material é evaporado, aderindo à superfície do substrato, como ilustrado na Figura 4-2. A espessura do filme é controlada através da quantidade de material depositado no cadinho.

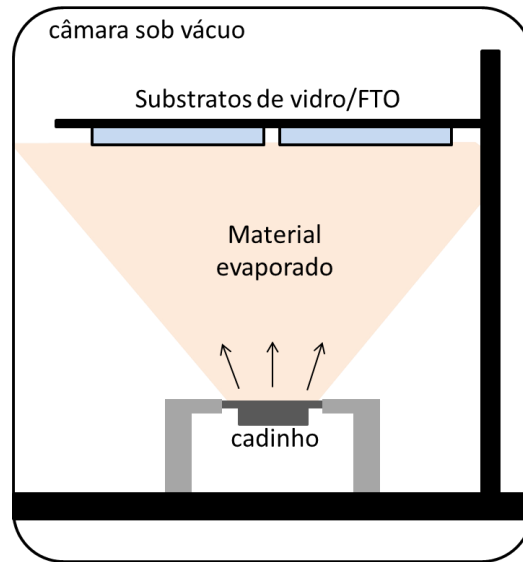


Figura 4-2. Representação esquemática da câmara onde são evaporadas as ligas de Se.

4.2 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

As células solares foram construídas utilizando como substrato vidro contendo uma camada condutora transparente, neste caso óxido de estanho dopado com flúor (FTO – fluorine-doped tin oxide, da Flexitec, resistência de filme de $\sim 20 \Omega/\square$) ou óxido de estanho dopado com índio (ITO – indium tin oxide, da Lumtec, $\sim 15 \Omega/\square$). As lâminas de vidro são cortadas na medida $1,0 \times 2,5 \text{ cm}^2$ e é aplicada uma camada de esmalte de unha comercial (Colorama®) em metade da superfície condutora para proteger no processo de corrosão do óxido, enquanto na outra metade é aplicada uma camada de pó de zinco. As lâminas são mergulhadas em uma solução de ácido clorídrico e água (a uma proporção HCl:H₂O de 1:2 em volume) e neste processo a camada condutora é retirada do vidro devido à reação química com o zinco [89], enquanto a parte protegida com o esmalte não é alterada. O esmalte é retirado do substrato com acetona, e inicia-se o processo de limpeza das lâminas, através de banhos em agitação por ultrassom em acetona (Neon), água ultrapura deionizada (Mili-Q, resistividade $18,2 \text{ M}\Omega$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) e álcool isopropílico (Neon), nesta ordem, por 20 minutos cada. Finalmente, o solvente residual é evaporado ao colocar as amostras em um forno a 100

°C por 10 minutos. Para medidas onde os filmes foram depositados sobre substratos de vidro, estes substratos foram submetidos ao mesmo processo de limpeza descrito acima.

4.3 DEPOSIÇÃO DO Cs₂O

O óxido de céσιο (Cs₂O) é depositado através de evaporação física do carbonato de céσιο (Cs₂CO₃) (Aldrich, 99,99%). Quando aquecido, o carbonato de céσιο decompõe-se em óxido de céσιο e dióxido de carbono [90,91]. Embora seja controverso se o produto final da evaporação é Cs₂O ou Cs₂CO₃ [92,93], neste trabalho o filme é indicado como Cs₂O. A evaporação física foi feita utilizando um cadinho de tungstênio, a uma pressão inferior a 10⁻⁶ Torr. A espessura da camada é controlada através de um medidor interno na evaporadora, que funciona com uma microbalança de cristal de quartzo. A taxa de deposição é de aproximadamente 0,1 nm/s.

4.4 SÍNTESE E DEPOSIÇÃO DO ZnO

As nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) foram produzidas através do processo de sol-gel [94,95]. Inicialmente, acetato de zinco desidratado (2,95 g) é dissolvido em 63 mL de metanol a 65 °C. Em seguida, uma solução de hidróxido de potássio (1,3 g) em metanol (33 mL) é adicionada lentamente durante um período de 15 minutos sob agitação a 65 °C, permanecendo nestas condições por um período de 150 minutos antes de esfriar até a temperatura ambiente. Durante este processo, a solução passa de transparente para uma cor branca, evidenciando a formação de nanopartículas (NP) de ZnO. Estas nanopartículas são então separadas por centrifugação e lavadas duas vezes com metanol. Para a deposição por solução, as NPs de ZnO foram dispersas em uma solução contendo 87,5% mol de n-butanol, 6,25% mol de metanol e 6,25% mol de clorofórmio, a uma concentração de 20 mg/mL.

Os filmes de NPs de ZnO são formados através da deposição de 100 µL de solução de ZnO, seguido por rotação do substrato à 3000 rpm por 30 s. Este processo é repetido 3 vezes, formando um filme com uma espessura de aproximadamente 200 nm medido por perfilometria. Os filmes são submetidos a um tratamento térmico a 210 °C por 30 min, em atmosfera ambiente, onde ocorre a evaporação do solvente residual.

4.5 DEPOSIÇÃO DOS ELETRODOS DE Au

Os eletrodos de Au são depositados através da evaporação física do metal sob vácuo, a uma pressão menor que 10^{-6} Torr, e padronizados com uma máscara metálica, que define a área ativa do dispositivo. A evaporação foi realizada a uma taxa de $\sim 15 \text{ \AA/s}$, pois observou-se que para valores menores há uma maior difusão dos átomos de Au dentro do filme de Se, que provocam curto-circuito entre os eletrodos.

4.6 CONSTRUÇÃO DOS DISPOSITIVOS

Após a limpeza dos substratos, a camada ativa a base de selênio e os eletrodos de ouro são depositados pelo método de evaporação física a vácuo. A Figura 4-3 mostra a estrutura básica dos dispositivos construídos. A área ativa dos dispositivos corresponde à sobreposição dos eletrodos, e possui aproximadamente $4,0 \text{ mm}^2$.

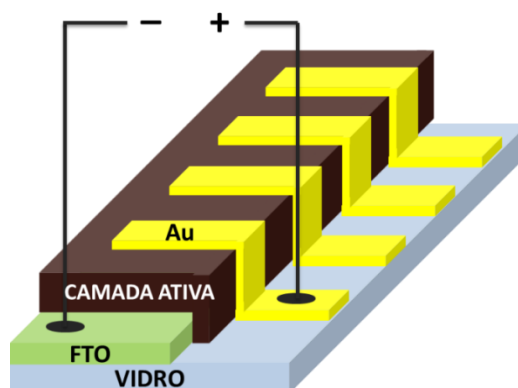


Figura 4-3. Estrutura das células solares construídas, na configuração FTO/camada ativa/Au.

Finalmente, um tratamento térmico a temperaturas entre $190 \text{ }^\circ\text{C}$ e $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 60 s é realizado nos dispositivos com o objetivo de converter os filmes a base de Se da forma amorfa para cristalina. Diferentes temperaturas e tempos de tratamento foram testados inicialmente, e os parâmetros citados acima mostraram os melhores resultados para a eficiência dos dispositivos. A Figura 4-4 mostra uma curva típica de análise térmica diferencial (DTA¹⁴) [48] e as respectivas faixas de temperaturas de cristalização e fusão do selênio. Observa-se que as temperaturas utilizadas estão abaixo da temperatura de fusão do selênio ($\sim 217 \text{ }^\circ\text{C}$) e acima da temperatura mínima na qual ocorre o processo de cristalização ($\sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$).

¹⁴ DTA – Análise Térmica Diferencial (Differential Thermal Analysis, sigla em inglês).

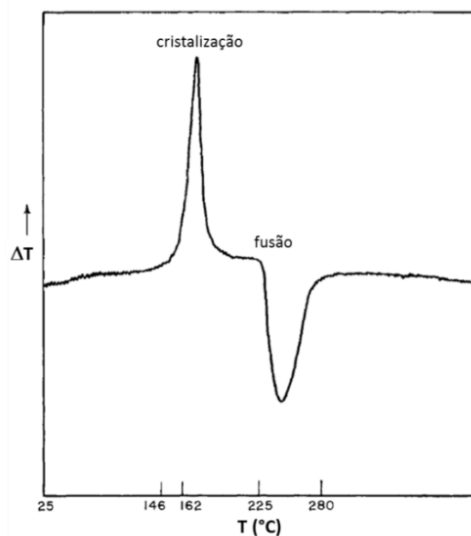


Figura 4-4. Curva típica de DTA para o selênio. Figura adaptada de [48].

Diferentes dispositivos foram construídos neste trabalho ao trocar a camada ativa ou acrescentar diferentes materiais à estrutura básica FTO/camada ativa/eletrodo de Au. As estruturas desenvolvidas e analisadas neste trabalho são: FTO/(GaSe₉ ou Se)/Au, FTO/Cs₂O/(GaSe₉ ou Se)/Au, FTO/ZnO/(GaSe₉, Ga₂Se₈ ou Se)/Au.

4.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Diversas técnicas de caracterização foram utilizadas com o objetivo de extrair um conjunto consistente de informações sobre os materiais e os dispositivos construídos. Para a caracterização dos filmes a base de Se, foram realizadas medidas de voltametria cíclica, difração de raios X, microscopias eletrônica de varredura e de força atômica, e absorção UV-vis. As células solares foram analisadas no escuro e sob incidência de luz através de medidas de densidade de corrente-tensão, capacitância-tensão e espectroscopia de impedância. Os equipamentos e procedimentos experimentais adotados em cada medida são descritos na sequência.

4.7.1 Medidas de Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) compreende uma medida da resposta da corrente do eletrodo devido a uma varredura cíclica do potencial [44]. É uma ferramenta importante para estimar o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) e o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO) em moléculas orgânicas [96,97], além dos níveis de energia das bandas de valência (E_V) e de condução (E_C) de semicondutores inorgânicos [61,71]. Para as medidas

de voltametria cíclica, uma solução de 0,1 M de perclorato de lítio (LiClO_4) em acetonitrila é usada como eletrólito, em um potenciostato de três eletrodos. O eletrodo transparente FTO com o filme de Se depositado sobre ele é usado como eletrodo de trabalho, um eletrodo de platina (Pt) como contra-eletrodo, e um eletrodo de prata (Ag) como pseudo-referência, com seu potencial calibrado em -4,4 eV [96]. As medidas foram realizadas com uma taxa de varredura de 20 mV/s.

No caso do processo de oxidação, as cargas começam a ser removidas do filme quando a tensão atinge um determinado valor mínimo, que corresponde aos estados mais altos ocupados na banda de valência. Através deste limiar da curva, obtém-se o potencial de oxidação E_{OX} do material, e, com o auxílio da equação abaixo [96],

$$E_V = -4,4 - (E_{OX}) \quad (4.1)$$

obtém-se o valor da banda de valência relativo ao nível de vácuo (em elétron-volt). O nível da banda de condução pode então ser obtido adicionando o gap óptico do material, neste caso obtido através da medida de absorvância do filme.

4.7.2 Medidas de Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X (XRD¹⁵) foram realizadas no Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) da UFPR, utilizando um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-7000 com radiação CuK_α (1,5418 Å), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, no regime $\theta - 2\theta$, no intervalo de 10° a 80°. Para as medidas sobre os filmes de ZnO, foi utilizado o difratômetro Bruker D8 Advance, também no LORXI, com radiação CuK_α (1,5406 Å), tensão de 40 kV e corrente de 20 mA, no regime $\theta - 2\theta$, no intervalo de 10° a 80°.

O tamanho de grãos cristalinos pode ser estimado a partir da largura dos picos obtidos das medidas de XRD, através da equação de Debye-Scherrer, na qual o tamanho das estruturas cristalinas D é obtida à partir da equação [98]

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

onde λ representa o comprimento de onda do raio X (1,54 Å), β a largura à meia altura (FWHM¹⁶) em radianos e θ o ângulo de difração de Bragg correspondente ao pico. Assim,

¹⁵ Difração de raio X (X-Ray Diffraction, em inglês).

¹⁶ Largura à meia altura (Full width at half maximum, em inglês).

para cada reflexão de Bragg, o valor de D é interpretado como uma média da dimensão do cristal (comprimento de coerência) perpendicular ao plano de reflexão.

4.7.3 Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM¹⁷) neste trabalho foram obtidas através de um microscópio FEI Phenon no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME-UFPR). O microscópio trabalha a uma tensão de aceleração dos elétrons de 10 kV e resolução nominal < 14 nm. Para as medidas dos filmes de ZnO, foi utilizado um microscópio VEGA3 TESCAN também do CME-UFPR, a uma tensão de 10 kV e resolução nominal < 4 nm.

4.7.4 Medidas de Microscopia de Força Atômica

As imagens de microscopia de força atômica (AFM¹⁸) foram obtidas através de um microscópio Shimadzu SPM-9500J3 no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME-UFPR), utilizado no modo contato.

4.7.5 Medidas de Espessura dos Filmes

As medidas de espessura dos filmes a base de selênio, filmes de ZnO e eletrodos de ouro foram realizadas pelo método de perfilometria através de um perfilômetro Bruker Dektak XT. Nestas medidas, faz-se um risco mecânico no filme e mede-se o perfil do filme. A espessura é obtida pela diferença entre a altura do filme e do substrato, na base do risco.

4.7.6 Medidas de Absorção UV-vis e Cálculo do Gap do Material

A espectroscopia UV-vis é uma técnica usada para medir a distribuição do espectro de absorção de materiais ou filmes no intervalo do ultravioleta ao infravermelho. O método é realizado incidindo luz monocromática no filme e gravando a luz transmitida. A absorção óptica é descrita quantitativamente através do coeficiente de absorção α . No caso simples, desconsiderando efeitos de interferência e reflexão, se a luz de intensidade I_0 incide em um material de espessura d com coeficiente de absorção α , a intensidade da luz transmitida I é dada pela Lei de Beer [99],

¹⁷ Microscopia Eletrônica de Varredura (Scanning Electron Microscopy, em inglês).

¹⁸ Microscopia de Força Atômica (Atomic Force Microscopy, em inglês).

$$I = I_0 \exp(-\alpha d). \quad (4.3)$$

O equipamento mede a absorvância A do material para um dado comprimento de onda a partir do percentual da luz transmitida através da amostra. Sabendo que a relação entre absorvância, transmitância T e as intensidades de luz inicial e transmitida é

$$A = -\log_{10} T = \log_{10} \frac{I_0}{I}, \quad (4.4)$$

o coeficiente de absorção α é obtido através das equações (4.3) e (4.4) como

$$\alpha = \frac{A}{0,4343 d}. \quad (4.5)$$

Neste trabalho, as medidas de absorção dos filmes foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-vis Perkin Elmer Lambda 1050, do GPOEF-UFPR.

Para obter o gap de energia óptico do material E_g a partir das medidas de absorção, utiliza-se a Equação de Tauc [100]. A equação de Tauc é obtida a partir das relações entre a probabilidade de transição entre estados e a densidade de elétrons no estado inicial [101], e é dada por [101]

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (4.6)$$

onde B é uma constante de proporcionalidade, α é o coeficiente de absorção e $h\nu$ é a energia do fóton. O gap óptico é obtido ao extrapolar a parte linear do gráfico até $\alpha h\nu = 0$, ou seja, na borda de absorção do filme. De acordo com a equação de Tauc, o expoente n assume diferentes valores, dependendo se o gap do material é direto ($n = 1/2$) ou indireto ($n = 2$).

4.7.7 Medidas de Densidade de Corrente – Tensão

Como mencionado anteriormente, a partir das curvas $J - V$ dos dispositivos medidos sob iluminação obtém-se os principais parâmetros que mostram a eficiência de células solares. As medidas foram realizadas utilizando um simulador solar Oriel com filtro AM 1.5G, com intensidade ajustada em 100 mW/cm^2 através de um fotodiodo de silício previamente calibrado. A tensão aplicada no dispositivo é variada e os dados de tensão e corrente são medidos com um picoamperímetro Keithley 6487 com fonte de tensão acoplada. Nas medidas realizadas, foi utilizado um passo de $0,02 \text{ V}$ e intervalo de tempo de 200 ms entre os passos.

4.7.8 Medidas de *IPCE*

As medidas de *IPCE*¹⁹ (Eficiência de conversão de fótons incidentes em elétrons) identificam como o perfil de absorção do material contribui para a fotocorrente no dispositivo, através da razão entre a densidade de elétrons coletados N_c e a densidade de fótons incidentes N_i . N_i pode ser expressa por $N_i = I_\lambda \lambda / hc$, onde I_λ é a intensidade da luz incidente para determinado comprimento de onda λ , h a constante de Planck e c a velocidade da luz (hc/λ é a energia de um fóton de comprimento de onda λ). N_c pode ser escrito como $N_c = J_{SC} / q$, onde J_{SC} é a densidade de corrente de curto-circuito e q a carga do elétron.

Assim, o *IPCE* será dado por

$$IPCE = \frac{N_c}{N_i} = \frac{J_{SC}}{q} \frac{hc}{I_\lambda \lambda} = 1240 \frac{J_{SC}}{I_\lambda \lambda} \quad (4.7)$$

As medidas são realizadas variando-se o comprimento de onda da luz incidente através de um monocromador, e medindo a densidade de corrente elétrica obtida. Sabendo a intensidade da luz incidente para cada comprimento de onda, obtém-se a resposta do dispositivo para o espectro medido. Para estas medidas foi utilizado o mesmo conjunto experimental das medidas $J - V$, com a fonte de luz acoplada a um monocromador, que varia o espectro de 320 nm a 800 nm.

4.7.9 Medidas de Capacitância – Tensão

As medidas de capacitância – tensão ($C - V$) foram realizadas no escuro utilizando um medidor LCR Agilent 4284A, variando a tensão no intervalo de -1.5 V a 1.5 V, com um passo de 0,02 V, uma amplitude de oscilação AC de 20 mV e uma frequência fixa de 1,0 kHz. Nas medidas realizadas, o eletrodo de ouro é o eletrodo de trabalho e o FTO é o eletrodo aterrado.

A partir das medidas de $C - V$ pode-se obter informações importantes sobre a junção, considerando que a carga espacial total Q para uma área A de interface no semicondutor (região de depleção na Figura 2-7) é dada por

$$Q = qNwA . \quad (4.8)$$

¹⁹ Eficiência de conversão de fótons incidentes em elétrons (Incident Photon-to-current Conversion Efficiency, em inglês).

Utilizando a Eq. (2.12) para o comprimento da região de depleção w , e substituindo em (4.8), obtemos Q como

$$Q = A\sqrt{2qN\varepsilon\varepsilon_0(V_{bi} - V)} . \quad (4.9)$$

A capacitância da camada de depleção é definida como $C \equiv dQ/dV$, onde dQ é um incremento no aumento da carga devido a uma mudança incremental na tensão aplicada dV [19]. Ou seja,

$$C \equiv \frac{dQ(V)}{dV} = A \sqrt{\frac{q\varepsilon\varepsilon_0N}{2(V_{bi} - V)}} \quad (4.10)$$

A equação acima pode ser reescrita na forma

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_{bi} - V)}{A^2q\varepsilon\varepsilon_0N} \quad (4.11)$$

ou

$$\frac{d(1/C^2)}{dV} = -\frac{2}{A^2q\varepsilon\varepsilon_0N} \quad (4.12)$$

Das equações acima, pode-se ver que a partir de um gráfico $1/C^2 - V$, uma linha reta com inclinação $(-2/A^2q\varepsilon\varepsilon_0N)$ resulta de uma junção abrupta ou barreira Schottky. Neste caso a inclinação da reta fornece a concentração de impurezas N e a extrapolação para $1/C^2 = 0$ na Equação (4.11) fornece V_{bi} . Com estes valores, estima-se w através da Equação (2.11).

4.7.10 Medidas de Espectroscopia de Impedância

As medidas dos espectros de impedância foram realizadas com os dispositivos no escuro e sob iluminação de 100 mW/cm^2 , através de um medidor LCR Agilent 4284A, em um intervalo de frequência de 100 Hz a 1 MHz, com uma amplitude de oscilação AC de 20 mV. O objetivo de utilizar uma baixa tensão no sinal é para assegurar a linearidade da resposta do sistema, ou seja, a corrente $I(\omega)$ a uma frequência ω é linear em relação à tensão $V(\omega)$, ou vice-versa. Assim $Z(\omega)$ independe da amplitude da perturbação. Na prática, em dispositivos fotovoltaicos isso significa que a amplitude da tensão deve ser da ordem de mV [40]. A análise dos dados experimentais e o processo de ajuste do circuito elétrico utilizado foram realizados através do software Zview.

5 PROPRIEDADES DA LIGA SEMICONDUTORA GaSe₉ E SUA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização de filmes amorfos e cristalinos da liga GaSe₉, obtidos por evaporação térmica à vácuo. Para compreender os efeitos da adição de gálio ao selênio, foram produzidos filmes e dispositivos de GaSe₉ e Se em uma mesma configuração (eletrodo transparente/camada ativa/eletrodo de Au). O principal objetivo foi analisar como o gálio altera as características dos filmes de Se, sua influência nas propriedades eletrônicas e no processo de conversão de energia solar em elétrica nos dispositivos.

5.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filmes de GaSe₉ e Se foram depositados por evaporação térmica sobre o eletrodo transparente de FTO, e possuem uma espessura de aproximadamente 1,0 μm medida através de perfilometria. Após evaporados, estes filmes possuem uma estrutura amorfa. Esta característica pôde ser observada nas medidas de XRD, Figura 5-1(b), pela ausência de reflexões adicionais às do FTO no difratograma. Nestas medidas os picos obtidos são referentes ao substrato de FTO, visíveis no difratograma (a) da mesma figura e marcados com losangos pretos nos respectivos picos. As medidas elétricas de $J - V$ realizadas nos dispositivos com filmes amorfos apresentaram uma baixa fotocorrente e uma alta resistência em série (R_s) quando iluminados, acarretando em baixa eficiência das células solares (resultados não apresentados). Isso ocorre em parte porque filmes amorfos são conhecidos por conter alta densidade de armadilhas e estados localizados, devido à desordem da rede, que provoca efeitos indesejáveis de armadilhamento de elétrons e/ou buracos, e conseqüentemente diminuem drasticamente a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos [51,102].

Com o objetivo de obter uma melhor resposta dos dispositivos, foi realizado um tratamento térmico nos filmes amorfos. O tratamento térmico de um filme amorfo leva, geralmente, à produção de materiais com diferentes razões entre frações amorfas e cristalinas, dependendo de vários fatores no processamento. É aceito na literatura que a transformação amorfo-cristalina de um material ocorre através de dois processos dependentes da temperatura: a nucleação de pequenos centros cristalinos e o crescimento destes centros. Em geral, a taxa de cristalização aumenta ao aumentar um ou ambos os processos [48]. O

tratamento térmico de filmes de selênio normalmente transforma os filmes amorfos em policristalinos, com uma maior condutividade elétrica [102].

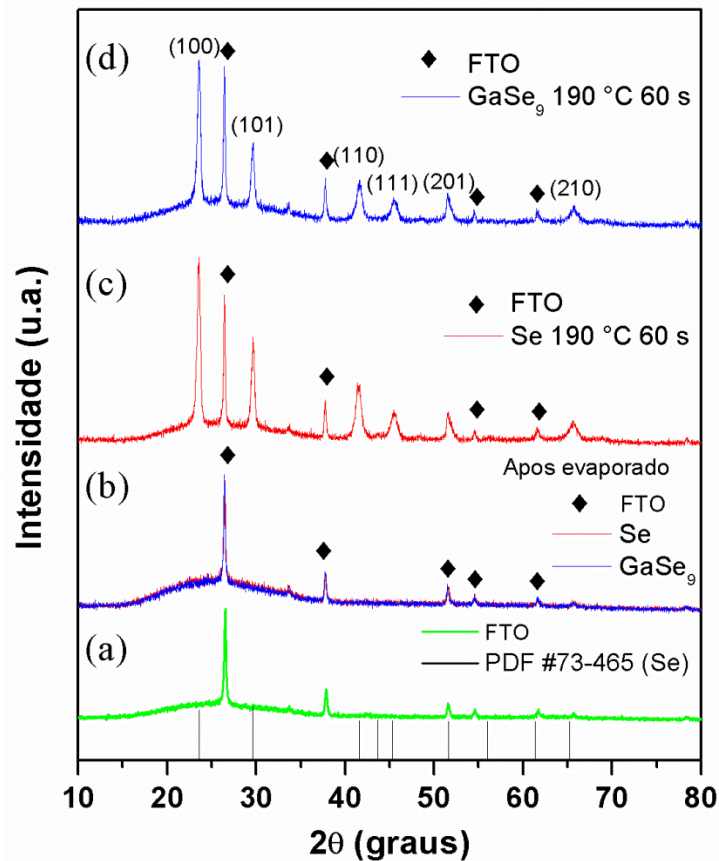


Figura 5-1. Padrões de XRD para (a) FTO; (b) Se e GaSe₉, antes do tratamento térmico; (c) e (d) Se e GaSe₉ depois do tratamento térmico a 190 °C por 60 s, respectivamente.

O tratamento térmico consiste em manter as amostras em um tubo de quartzo, num forno a uma determinada temperatura e por um determinado tempo, em atmosfera ambiente. Ao longo deste trabalho, diferentes parâmetros no tratamento térmico foram testados. Um problema encontrado no processo decorre da sublimação do filme de selênio devido à sua alta pressão de vapor. Assim, entre os testes realizados, as condições de 190 °C e 60 s apresentaram o melhor resultado para estes dispositivos. Após o tratamento térmico, observou-se uma mudança na cor dos filmes, de vermelho para marrom escuro. Esta mudança já foi observada anteriormente na literatura em filmes de selênio e é atribuída à alteração na estrutura cristalina dos filmes [60,61].

Através das medidas de XRD dos filmes tratados termicamente (Figura 5-1(c) e (d)), é possível observar que picos de difração surgem em ambos os filmes de GaSe₉ e Se, indicando a existência de estruturas cristalinas. Os picos obtidos após o tratamento possuem

um padrão característico do material, identificado através de cartas de referência (PDF #73-0465) [103], a qual revela que os filmes são formados por uma estrutura cristalina hexagonal do selênio, com picos em $2\theta = 23,5^\circ, 29,7^\circ, 41,3^\circ, 45,4^\circ, 51,7^\circ$ e $65,2^\circ$ indexados aos planos de difração (100), (101), (110), (111), (201) e (210) respectivamente, em acordo com outros trabalhos reportados na literatura para filmes de Se [60,102]. Os outros picos observados na Figura 5-1 são associados ao substrato de FTO, marcados com um símbolo (losango preto) em cada difratograma, que podem ser visualizados ainda comparando as linhas de cada medida. Não foram observadas diferenças significativas entre os picos de difração do Se e do GaSe_9 , indicativo de que a estrutura cristalina que predomina é a estrutura hexagonal do Se. Considerando o diagrama de fase Ga-Se, Figura 3-3, este resultado indica que não ocorre a formação das estruturas cristalinas Ga_2Se_3 ou GaSe. Entretanto, observou-se uma alteração nas características ópticas e elétricas dos filmes devido à presença dos átomos de gálio, como será confirmado através de outras medidas.

Em células solares, uma maneira de aumentar a coleta de portadores de carga consiste em melhorar a microestrutura do material através da redução de defeitos ou do aumento do tamanho de grãos e estruturas ordenadas no filme [104], que reduz potenciais centros de recombinação de cargas. A Figura 5-2 apresenta as imagens de SEM para os filmes de Se (a) e GaSe_9 (b) após o tratamento térmico. A presença de fissuras é visível ao longo do filme de Se. Estas fissuras podem provocar curto-circuito entre os eletrodos, o que diminui a eficiência do dispositivo, problema já reportado em outro trabalho recente com Se [60]. O curto-circuito ocorre principalmente na evaporação do eletrodo de Au, que penetra pelas fissuras, motivo pelo qual o tratamento térmico é realizado após a finalização do dispositivo. É possível observar a diferença nos filmes da liga de GaSe_9 , que apresentam-se uniformes, sem a presença de fissuras após o tratamento térmico. Isso indica que uma melhor morfologia é obtida utilizando a liga, o que a torna um material mais interessante na aplicação em células solares em comparação com o Se puro.

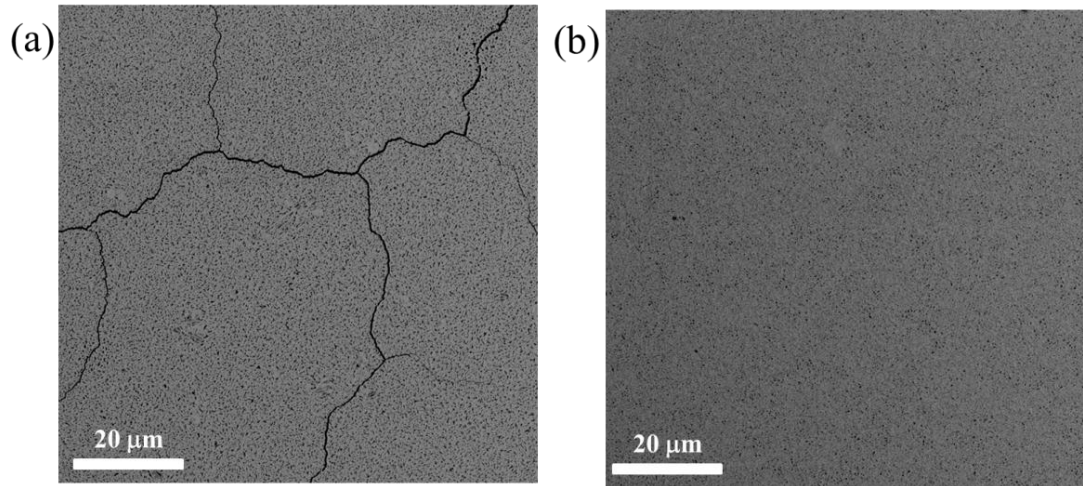


Figura 5-2. Imagens de SEM para os filmes de (a) Se e (b) GaSe₉ após o tratamento térmico. Rachaduras são visíveis no filme de Se, e inexistentes nos filmes de GaSe₉.

Medidas de AFM foram realizadas para confirmar a diferença de textura entre ambos os filmes. Nos filmes de Se, Figura 5-3(a), a morfologia é caracterizada por agregados irregulares de tamanho entre 500 nm a poucos micrômetros (1-2 μm). Por outro lado, nos filmes de GaSe₉, Figura 5-3(b), os agregados são mais uniformes na forma e tamanho (~500 nm), em uma estrutura mais compacta. Na literatura são reportados diferentes tamanhos de estruturas cristalinas em filmes de ligas de Se. Por exemplo, observa-se tamanhos de ~150 nm para filmes de SnSe [69,70], de ~300 nm para GeSe [14] e de 1000 nm para Sb₂Se₃ [71]. Em geral, as fronteiras de grãos são potenciais centros de recombinação de cargas, que consequentemente diminuem o desempenho das células solares [105]. A estrutura de grãos mais ordenada facilita o transporte de cargas entre as estrutura cristalinas no filme de GaSe₉, em comparação com o Se.

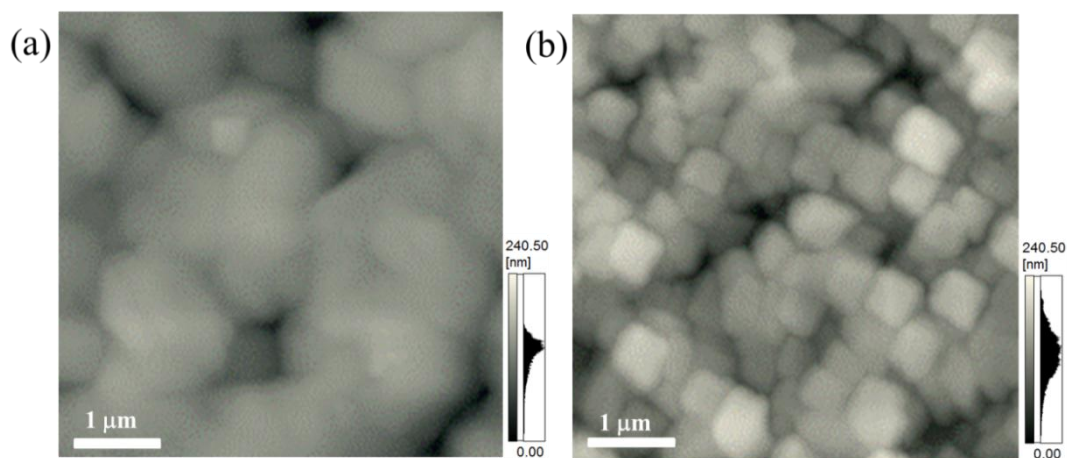


Figura 5-3. Medidas de AFM dos filmes cristalinos de (a) Se e (b) GaSe₉.

As propriedades eletrônicas dos semicondutores são fortemente influenciadas por descontinuidades nas bandas de valência e condução nas interfaces, que atuam como barreiras ao transporte elétrico através da interface. Assim, é importante obter um preciso conhecimento dos níveis de energia, para escolher materiais que formem um alinhamento de bandas nos dispositivos [16]. Para estimar o valor dos níveis da banda de valência de ambos os filmes cristalinos, medidas de voltametria cíclica foram realizadas. Os resultados são apresentados na Figura 5-4. Através das curvas, o limiar do potencial de oxidação relativo ao quasi-eletrodo de referência Ag é obtido pelo ajuste linear (linhas em preto) para ambos os filmes, com valores de 1,2 V e 1,0 V para o GaSe₉ e o Se, respectivamente. Assim, de acordo com a Equação (4.1), a borda da banda de valência do GaSe₉ é estimada em -5,6 eV, enquanto obteve-se -5,4 eV para o Se. Os valores obtidos são próximos ao valor reportado na literatura para filmes de Se, de ~-5,6 eV [61]. Através dos resultados pode-se concluir que o nível da banda de valência é ligeiramente alterado como consequência da adição do gálio no filme de Se, causada principalmente pelas diferenças de eletronegatividade dos materiais.

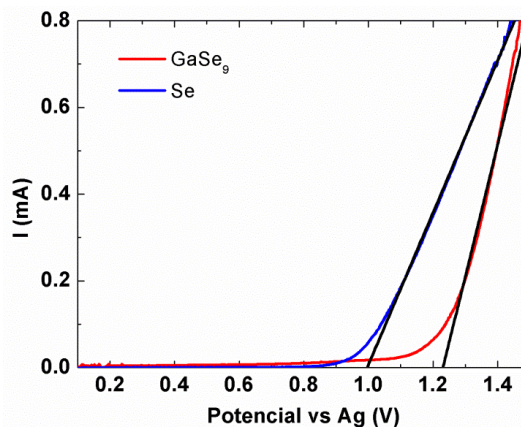


Figura 5-4. Medidas de voltametria cíclica para os filmes cristalinos de Se e GaSe₉. As retas em preto são obtidas do ajuste linear, e da interseção com o eixo $y = 0$, obtém-se o potencial de oxidação.

Medidas de absorção dos filmes amorfos e cristalinos de GaSe₉ e Se são apresentados na Figura 5-5(a). A partir destes espectros, duas diferenças são salientadas. A primeira diferença existe entre os filmes antes e depois do tratamento térmico. Observou-se que o tratamento térmico altera a borda de absorção de ambos os filmes, em comparação com os filmes amorfos, aumentando a porção do espectro solar que é absorvido pelo material. Ou seja, o gap dos filmes diminui após o tratamento térmico e a consequente formação da estrutura cristalina. Este resultado está em acordo com trabalhos reportados anteriormente para o Se [51,59]. A segunda diferença existe entre os filmes de Se e GaSe₉. Através do

gráfico de Tauc, inserido na Figura 5-5(a), e da Equação (4.6), obtemos o valor do gap direto para os filmes cristalinos através do ajuste linear no cruzamento com o eixo horizontal, com valores de 1,8 eV e 1,9 eV para o Se e GaSe₉, respectivamente. Os resultados são semelhantes aos valores reportados na literatura para o Se cristalino, de aproximadamente 1,8 eV [59–61]. O coeficiente de absorção, Figura 5-5(b), é da ordem de 10⁵ cm⁻¹ em ambos os filmes para a faixa de absorção dos espectros.

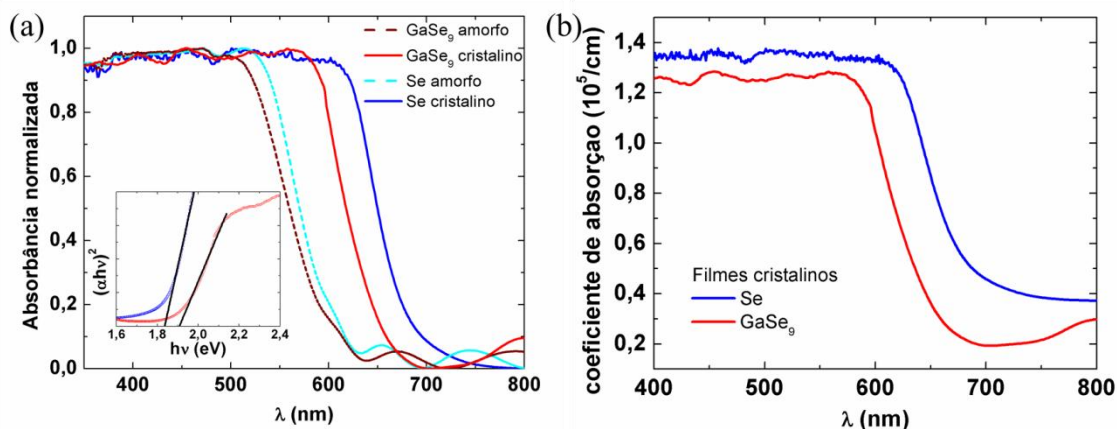


Figura 5-5. (a) Absorbância normalizada dos filmes de GaSe₉ e Se, amorfos e cristalinos. A subfigura apresenta o gráfico de Tauc do qual obteve-se o gap dos filmes cristalinos de Se e GaSe₉. (b) Coeficiente de absorção dos filmes cristalinos de Se e GaSe₉.

O efeito do tratamento térmico no gap óptico do Se foi estudado por Bhatnagar e colaboradores [106], no qual observou-se uma diminuição linear do gap com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Este efeito é atribuído ao aumento da cristalinidade do filme. Em geral, em semicondutores convencionais o gap aumenta na transição amorfo-cristalino, devido à diminuição da densidade de estados eletrônicos. Observa-se na literatura que apenas o Se e o Te exibem uma diminuição do gap entre os sistemas covalentes. Este efeito se deve à fraca ligação entre estruturas (*inter-chain*), e forte ligação na estrutura (*intra-chain*), causada pela presença dos elétrons que formam o par solitário.

Através das informações obtidas das medidas de voltametria cíclica e absorbância dos filmes, é possível construir um diagrama dos níveis de energia dos materiais utilizados nos dispositivos (Figura 5-6). Os eletrodos de FTO e Au possuem funções trabalho de 4,4 eV [107] e 5,1 eV [27], respectivamente. Em geral, o selênio cristalino é um semicondutor tipo-*p* [60,108], ou seja, seu potencial químico está próximo da banda de valência (na figura, a região interna em marrom corresponde à região do gap no semicondutor). A partir dos níveis de energia, a junção com o Au é aproximadamente ôhmica, e não há uma barreira

significativa ao transporte de cargas neste lado do dispositivo. Portanto, a barreira Schottky é formada na interface FTO/semicondutor, em acordo com trabalho reportado anteriormente [57]. Assim, devido à localização das bandas do Se e GaSe₉ em relação às funções trabalho do FTO e do ouro, os buracos são transportados e coletados pelo eletrodo de ouro, enquanto os elétrons foto gerados são coletados pelo FTO, devido ao potencial intrínseco do dispositivo.

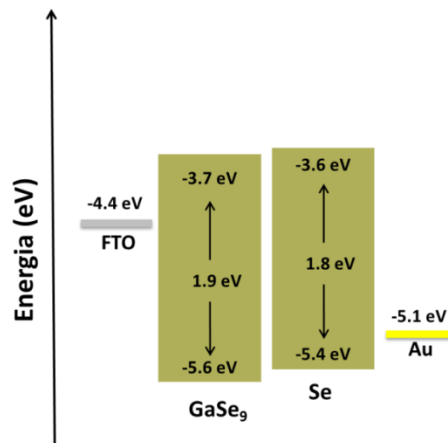


Figura 5-6. Diagrama de níveis de energia dos materiais utilizados nos dispositivos.

Após a caracterização dos filmes de GaSe₉ e Se, os dispositivos foram construídos e caracterizados através das medidas elétricas. Foram construídos dispositivos utilizando o eletrodo transparente de ITO, para comparar os parâmetros fotovoltaicos com o FTO. Estes dispositivos, medidos sob iluminação a uma intensidade de 36 mW/cm², mostraram claramente que o FTO apresenta uma eficiência superior comparada ao ITO, como pode ser observado na Figura 5-7. As possíveis razões são as diferenças na função trabalho dos eletrodos (~4,5 eV para o ITO [109] e ~4,4 eV para o FTO), que aumenta a barreira para coleta dos elétrons foto gerados; e diferenças na rugosidade do eletrodo, que alteram a adesão da camada de Se e modificam a interface eletrodo transparente/camada ativa na região da barreira Schottky. Em geral, a rugosidade média no ITO é de ~3 nm, enquanto que no FTO é de ~7 nm (medidas através de perfilometria). Assim, ao longo do trabalho os dispositivos foram construídos utilizando o FTO como eletrodo transparente.

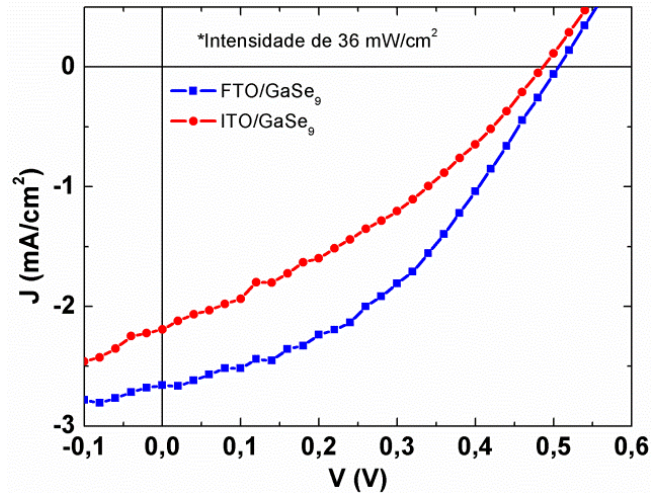


Figura 5-7. Curvas representativas dos dispositivos de GaSe₉ com diferentes eletrodos transparentes.

A Figura 5-8 mostra as curvas características $J - V$ das medidas dos dispositivos de GaSe₉ e Se, no escuro (símbolos abertos) e sob iluminação AM 1.5G (símbolos fechados). Os parâmetros extraídos das medidas são apresentados na Tabela 3, obtidos de uma média de seis dispositivos para cada configuração, com o respectivo desvio-padrão entre parênteses. Para conhecimento, os dispositivos medidos antes do tratamento térmico apresentaram J_{SC} da ordem de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

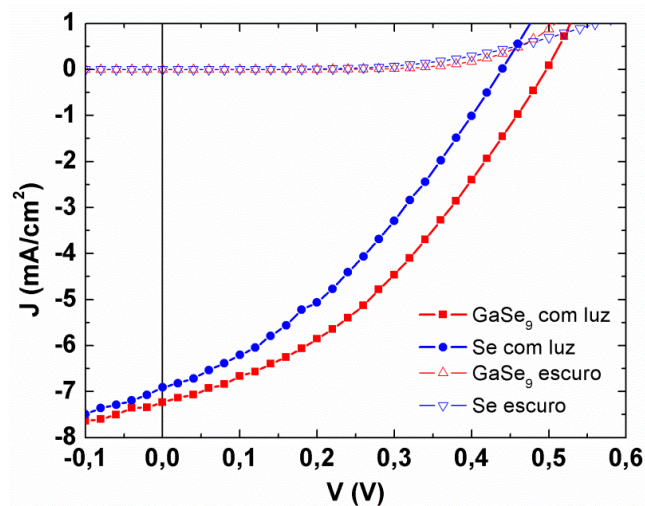


Figura 5-8. Curvas características de $J - V$ para o GaSe₉ e Se, sob iluminação e no escuro.

Dos valores obtidos, observa-se que os parâmetros fotovoltaicos J_{SC} , V_{OC} e FF são maiores para o GaSe₉, o que provoca um aumento no PCE em relação ao Se. Para o dispositivo de Se, obteve-se 1,0% de eficiência, enquanto que para o GaSe₉ o valor aumentou para 1,4%. Esse aumento na eficiência pode ser atribuído, ao menos em parte, à melhor homogeneidade do filme de GaSe₉, sem a presença de rachaduras. Essa característica evita curto-circuito entre os eletrodos e aumenta o comprimento de difusão das cargas fotogeradas,

reduzindo perdas por processos de recombinação. Esse resultado é corroborado pelas medidas das resistências R_s e R_{SH} obtidas. A R_s é relacionada à resistência intrínseca das camadas e das interfaces, e diminui no GaSe₉. Por outro lado, a R_{SH} , relacionada à resistência de recombinação, aumenta no GaSe₉ em relação ao Se. Isso indica que processos de recombinação e correntes de fuga são evitados mais eficientemente no dispositivo de GaSe₉ [110], devido em parte à menor quantidade de defeitos do filme em comparação com o Se.

Tabela 3. Resumo dos parâmetros de desempenho das células solares de GaSe₉ e Se, com o desvio padrão obtido de seis dispositivos diferentes para cada estrutura.

	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (Ω cm ²)	R_{SH} ($10^2 \Omega$ cm ²)
Se	0,42 (\pm 0,02)	6,8 (\pm 0,2)	34 (\pm 2)	0,98 (\pm 0,09)	40 (\pm 8)	1,6 (\pm 0,2)
GaSe ₉	0,50 (\pm 0,01)	7,6 (\pm 0,3)	36 (\pm 1)	1,37 (\pm 0,05)	36 (\pm 5)	1,9 (\pm 0,3)

As medidas de *IPCE*, Figura 5-9, indicam se a resposta dos dispositivos está de acordo com o espectro de absorção da camada ativa. Os resultados mostram que as respostas são semelhantes entre si e em acordo com os espectros de absorção dos filmes (Figura 5-5). Apesar do gap do Se ser ligeiramente menor que do GaSe₉, a excitação dos elétrons começa a ocorrer em cerca de 650 nm em ambos os dispositivos. No entanto, o dispositivo de GaSe₉ apresenta valores maiores de *IPCE* na região de absorção, ou seja, é mais efetivo na geração e coleta das cargas fotogeradas na camada ativa. Isso se reflete em uma maior J_{SC} e, conseqüentemente, em uma maior eficiência no GaSe₉ em comparação com o Se, em sintonia com os resultados obtidos das medidas de $J - V$.

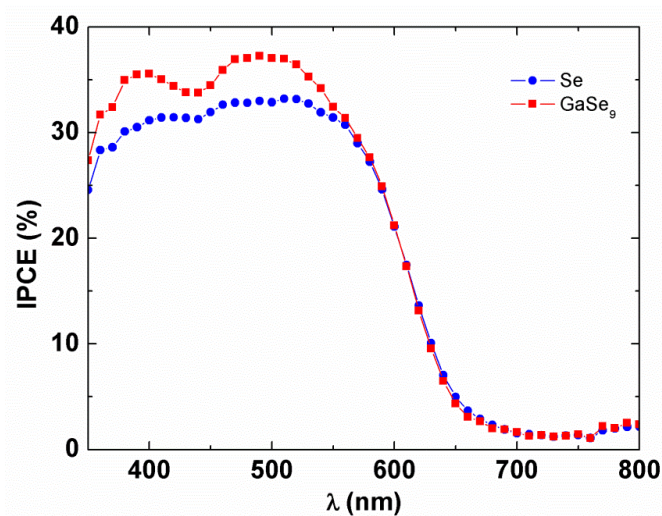


Figura 5-9. Espectro de *IPCE* dos dispositivos de GaSe₉ e Se.

As medidas de $C - V$ são apresentadas na Figura 5-10(a). Pode-se ver que a capacitância medida aumenta ao variar a tensão aplicada até atingir um máximo em ambos os dispositivos, e após começa a diminuir. Neste caso a tensão aplicada modula o comprimento da zona de depleção (equação (2.12)), que resulta no comportamento dado pela relação de Schottky-Mott. Para tensões maiores que o V_{bi} , a região de depleção colapsa e há um maior transporte de cargas no dispositivo [104,111,112]. A Figura 5-10(b) mostra o gráfico de $1/C^2$ vs V , no qual observa-se o comportamento linear esperado para uma junção Schottky em ambos os dispositivos, ao variar a tensão aplicada. Através das relações de Schottky-Mott (equações (2.11) e (4.12)), obtemos o potencial intrínseco V_{bi} , a concentração de portadores de carga na região de depleção N e o tamanho desta região w nos dispositivos. Os valores obtidos estão sumarizados na Tabela 4.

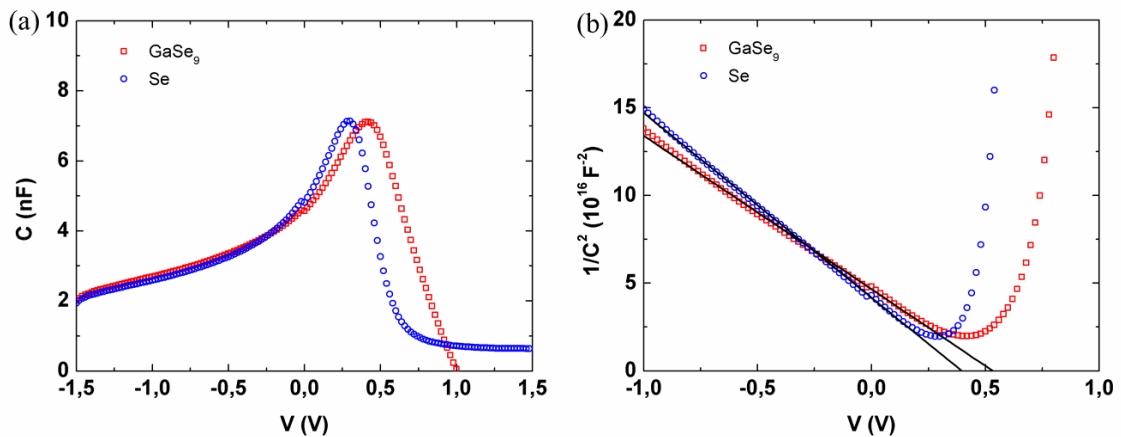


Figura 5-10. (a) Medida $C - V$ e (b) Curva $1/C^2$ como função da tensão DC aplicada, para os dispositivos de GaSe₉ e Se no escuro.

Tabela 4 . Parâmetros obtidos das medidas de $C - V$ para os dispositivos de GaSe₉ e Se, no escuro.

	V_{bi} (V)	N (10^{16} cm^{-3})	w (nm)
Se	0,40	1,1	284
GaSe ₉	0,53	1,3	300

Dos resultados obtidos acima, pode-se ver que os valores de V_{bi} são próximos dos valores de V_{OC} obtidos (Tabela 3), como esperado. Todos os parâmetros obtidos possuem valores próximos, mas são maiores no GaSe₉ em relação ao Se, em concordância com a melhor eficiência do dispositivo de GaSe₉. Em comparação com outros trabalhos, observa-se que w e V_{bi} são altamente dependentes da estrutura desenvolvida. Por outro lado, N é da

ordem de 10^{16} cm^{-3} em dispositivos de InSe [68] e Sb_2Se_3 [113], da mesma ordem dos valores obtidos para o Se e GaSe_9 .

Considerando que a camada ativa dos dispositivos possui $1,0 \mu\text{m}$ e a região de depleção medida é de aproximadamente $0,3 \mu\text{m}$, existe uma região neutra na maior parte da camada ativa, e o transporte das cargas fotogeradas é influenciado por processos de arraste na região de depleção e de difusão na região neutra do filme [40,104]. Assim, um importante parâmetro para aumentar a eficiência dos dispositivos consiste em produzir filmes com melhor qualidade, sem defeitos que possam aprisionar portadores de carga e/ou facilitar processos de recombinação. E uma alternativa consiste em reduzir a espessura da camada ativa ao comprimento da região de depleção do dispositivo.

Medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas com o objetivo de obter informações sobre os mecanismos e processos físicos que ocorrem nos dispositivos, ao variar a tensão DC aplicada, com e sem iluminação. Nos resultados apresentados, pontos são relacionados aos dados experimentais e as linhas representam os dados obtidos do circuito elétrico equivalente usado. A tensão DC aplicada foi variada de $-0,4 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$, com um passo de $0,2 \text{ V}$, em um espectro de frequências de $\sim 100 \text{ Hz}$ a 1 MHz .

Os gráficos de Cole-Cole das medidas de impedância, obtidos no escuro sob diferentes tensões aplicadas, são apresentados na Figura 5-11. Ambos dispositivos de Se e GaSe_9 apresentam características semelhantes. Para baixas frequências e tensão DC reversa ou abaixo do V_{OC} , uma linha reta é observada, enquanto para altas frequências há um semicírculo mal formado. Os valores na escala de dezenas de $k\Omega$ indicam uma alta resistividade dos filmes, ligeiramente menor no GaSe_9 , indicativo de que os átomos de gálio influenciam no transporte de cargas. Por outro lado, para tensões DC igual ou maiores que o V_{OC} , a impedância diminui e observa-se a formação de semicírculo característico. Isso indica que para tensões próximas do V_{OC} o potencial intrínseco da barreira Schottky é anulado, o que facilita a injeção e o transporte de cargas na camada ativa, diminuindo drasticamente a impedância do dispositivo. Observando mais atentamente, os semicírculos são formados pela convolução de dois semicírculos de raios diferentes, um a baixa e outro a altas frequências, o que indica que há diferentes processos eletrônicos dependentes da frequência da medida.

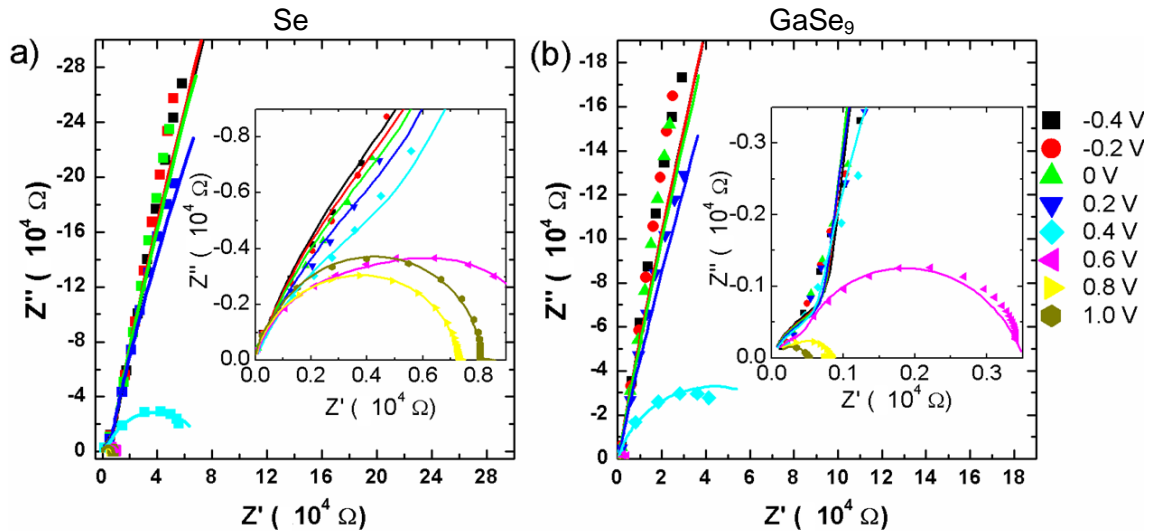


Figura 5-11. Gráficos de Cole-Cole para os dispositivos de (a) Se e (b) GaSe₉ no escuro, com diferentes tensões DC aplicadas. Nas subfiguras a região de alta frequência próxima da origem.

Quando as medidas são realizadas sob iluminação, a magnitude da impedância diminui mais de duas ordens de grandeza. Neste caso, a presença de cargas fotogeradas no filme aumenta a condutividade elétrica do material, e os semicírculos são evidentes nos gráficos de Cole-Cole, como pode ser visto na Figura 5-12. Observa-se que os semicírculos apresentam uma tendência de diminuição do raio com a tensão aplicada nos dispositivos de GaSe₉. No entanto, para o Se, este comportamento não ocorre, ou seja, para tensões próximo e acima do V_{OC} , o raio do semicírculo aumenta, o que pode indicar a existência de uma barreira que influencia o comportamento do dispositivo para estas tensões, através do acúmulo de cargas na interface.

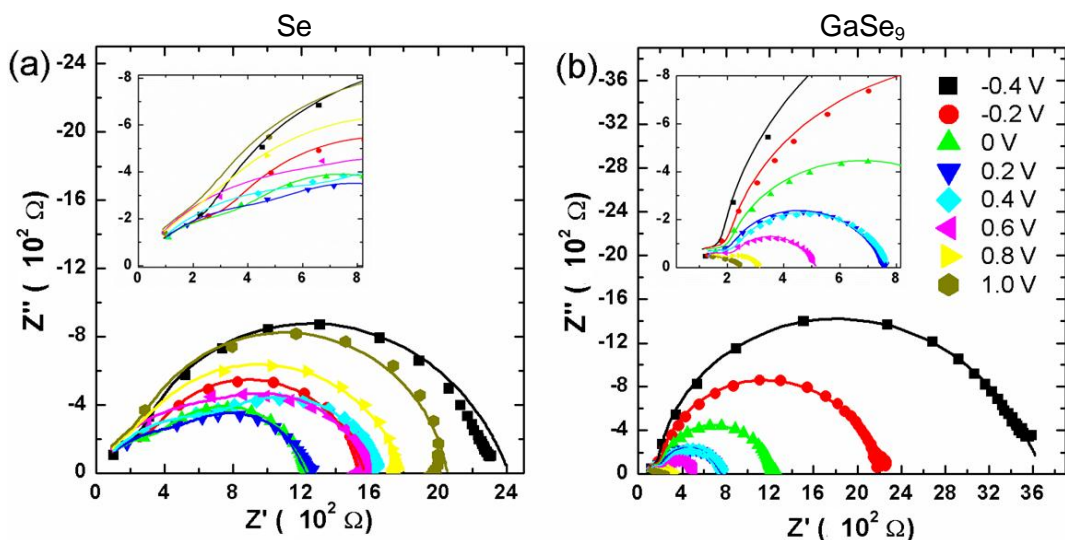


Figura 5-12. Gráficos de Cole-Cole para os dispositivos de (a) Se e (b) GaSe₉, sob iluminação. Nas subfiguras a ampliação das regiões de alta frequência, próxima a origem.

Para obter mais informações sobre os processos existentes na camada ativa e nas interfaces dos dispositivos, os dados obtidos para os espectros de impedância foram ajustados através do circuito mostrado na Figura 5-13 [37]. Em geral, as curvas se ajustam bem aos dados experimentais e indicam que os elementos do modelo podem representar o comportamento do dispositivo. Diferentes circuitos foram testados e este apresentou os melhores resultados em termos de ajuste e simplicidade. Este modelo se ajusta aos dados experimentais com um erro menor que 5% para ambos os dispositivos, no escuro e sob iluminação.

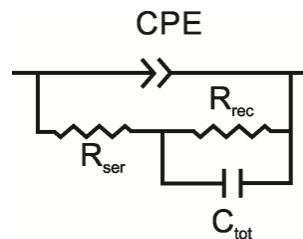


Figura 5-13. Circuito elétrico equivalente usado para modelar os dados do espectro de impedância das células solares a base de Se e GaSe₉.

No circuito proposto, há duas resistências, R_{ser} e R_{rec} , associadas à resistência em série e a resistência de recombinação, respectivamente. R_{ser} é globalmente associada à resistência do dispositivo e do eletrodo de FTO. C_{tot} é relacionada à carga armazenada no dispositivo e CPE é o elemento de fase constante. Neste sistema, o CPE está relacionado às capacitâncias parasitas (associada aos contatos ou imperfeições fora do dispositivo em si), e a capacitância equivalente C_{eq} associada ao CPE é calculada a partir de [33]

$$C_{eq} = \frac{(R_{ser}D)^{1/n}}{R_{ser}}. \quad (5.1)$$

Nas medidas realizadas, o valor de n variou entre 0,6 e 0,8 para os dispositivos no escuro, e entre 0,7 e 0,9 para os dispositivos sob iluminação. O circuito apresentado na Figura 5-13 pode ser visualizado como uma célula solar, onde a camada ativa é representada pela combinação em paralelo $R_{rec} - C_{tot}$, e R_{ser} representa a maior contribuição da resistência do dispositivo, relacionada às perdas ôhmicas. O circuito RC formado pelos elementos $R_{rec} - C_{tot}$ contribuem para o ajuste a baixas frequências e os elementos R_{ser} e CPE ajustam os dados à altas frequências.

Baseado no circuito acima, os valores dos elementos do circuito que fornecem o melhor ajuste das curvas aos dados experimentais para as diferentes tensões aplicadas são apresentados na Figura 5-14, de maneira a mostrar as variações dos parâmetros entre os

dispositivos. A resistência em série R_{ser} é maior no Se em relação ao GaSe₉. Por outro lado, a resistência de recombinação R_{rec} no GaSe₉ é maior que do Se. Os resultados estão de acordo com os dados obtidos das curvas $J - V$, e ajudam a explicar o aumento da eficiência nos dispositivos de GaSe₉.

A capacitância C_{tot} reflete o acúmulo de cargas na camada ativa. Fisicamente, as cargas fotogeradas possuem duas maneiras de escapar: sendo coletadas no circuito externo através da fotocorrente ou recombinando através da resistência de recombinação R_{rec} . Assim, um valor maior da R_{rec} indica uma maior resistência à recombinação das cargas fotogeradas. A partir dos valores obtidos, observa-se uma R_{rec} maior para os dispositivos no escuro, e valores semelhantes para ambos os dispositivos iluminados. Por outro lado, a capacitância C_{tot} é maior no GaSe₉, indicando que uma quantidade maior de cargas são fotogeradas em comparação com o Se.

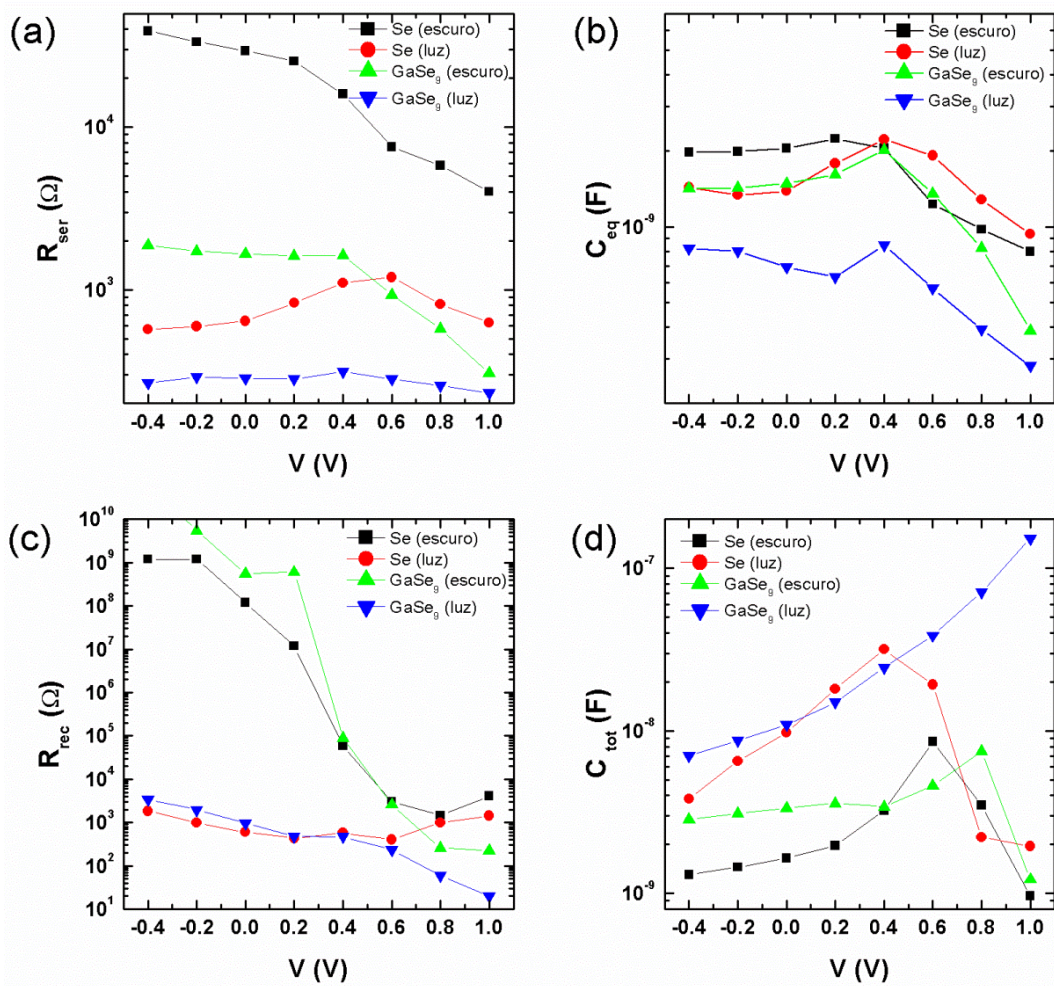


Figura 5-14. Valores obtidos para os elementos do circuito R_{ser} (a), C_{tot} (b), R_{rec} (c) e C_{tot} (d) que melhor ajustam as curvas aos resultados experimentais.

Parâmetros eletrônicos podem ser obtidos do modelo e associados aos processos nos dispositivos, como o tempo de trânsito t_{tr} e o tempo de recombinação t_{rec} [33,37]. O t_{tr} está relacionado à difusão das cargas na camada ativa, logo um aumento no t_{tr} indica que mais tempo é necessário para que os elétrons difundam do bulk para o eletrodo. Por outro lado o t_{rec} indica o quão rápido as cargas fotogeradas recombinam, e um decréscimo em t_{rec} significa um aumento na taxa de recombinação [114]. Dos parâmetros obtidos do ajuste, podemos calcular as constantes de tempo associadas aos processos nas células através das equações abaixo:

$$t_{tr} = C_{eq}R_{ser} \quad t_{rec} = C_{tot}R_{rec}. \quad (5.2)$$

Os valores obtidos são apresentados na Figura 5-15 para os dispositivos de GaSe₉ e Se sob iluminação. Obteve-se valores na faixa de μ s para ambas as constantes de tempo. Em células solares de perovskita, por exemplo, obteve-se t_{tr} da ordem de 10^{-4} a 10^{-5} s [37]. Observa-se que o dispositivo a base de GaSe₉ apresenta um t_{tr} menor e t_{rec} maior para as faixas de tensões examinadas, em comparação com o Se. O tempo de trânsito indica o quão rápido é possível extrair a carga fotogerada da camada ativa. Estes parâmetros têm influência no fator de preenchimento dos dispositivos, que consequentemente é maior no GaSe₉ em comparação com o Se, o que indica que o gálio auxilia no transporte de cargas na camada ativa, favorecendo a coleta nos eletrodos e evitando processos de recombinação. Observa-se ainda que o Se apresenta variações bruscas nos valores entre 0,4 V e 0,6 V em ambos os parâmetros, comportamento este associado ao aumento nos parâmetros do circuito causado pelo comportamento não-linear no espectro de impedância.

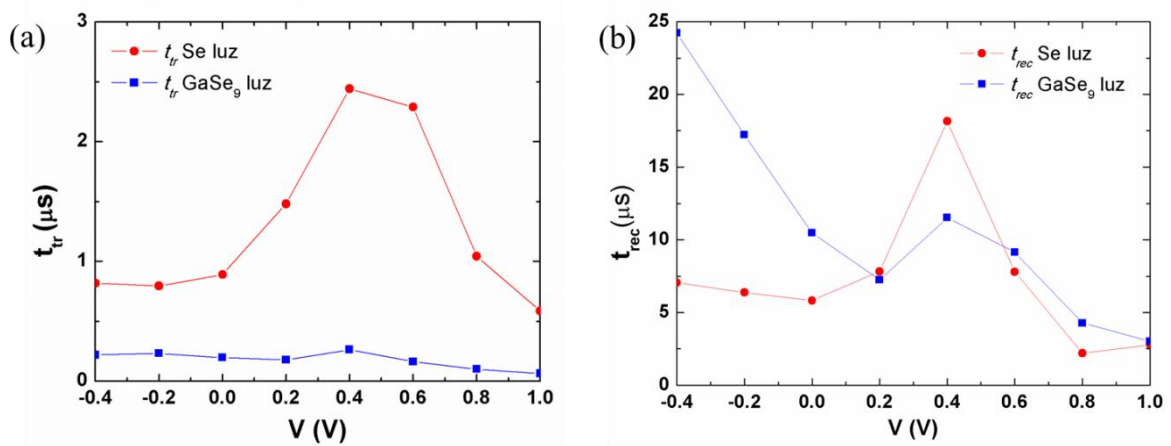


Figura 5-15. Constantes de tempo de (a) trânsito (t_{tr}) e (b) recombinação (t_{rec}) para diferentes tensões nos dispositivos sob iluminação.

5.2 CONCLUSÕES

Nesta primeira parte do trabalho foram realizadas medidas para caracterização estrutural, óptica e elétrica dos filmes e dispositivos a base de Se e GaSe₉. De acordo com os resultados obtidos, os filmes de GaSe₉ apresentam uma estrutura cristalina similar e uma melhor morfologia em comparação com o Se. A adição do gálio evita a formação de rachaduras ao longo do filme de Se e compacta as estruturas cristalinas, o que em princípio favorece o transporte de cargas e diminui processos de recombinação nas fronteiras entre os grãos cristalinos.

Em relação aos dispositivos fotovoltaicos, a adição do gálio no Se melhora todos os parâmetros na eficiência da célula solar. Com isso a eficiência dos dispositivos aumenta de 1,0% no Se para 1,4% no GaSe₉. Devido às diferentes características dos materiais, o potencial intrínseco do GaSe₉ é maior que do Se, o que facilita a dissociação e coleta das cargas fotogeradas. Os parâmetros obtidos das medidas de impedância mostraram que o aumento da eficiência está associado à melhora nos processos eletrônicos de transporte e coleta das cargas fotogeradas nos dispositivos de GaSe₉, em relação ao Se. Os átomos de gálio presentes no filme facilitam o transporte das cargas fotogeradas, evitando processos de recombinação que diminuem a eficiência dos dispositivos.

Nestes dispositivos, os baixos valores de *PCE* decorrem em parte da simplicidade da estrutura adotada. Neste sentido, diferentes estratégias podem ser adotadas para aumentar a eficiência das células solares analisadas. As principais são a modificação da barreira Schottky que vise aumentar o potencial intrínseco do dispositivo, a melhoria na morfologia da camada ativa e a otimização da espessura da camada ativa para corresponder ao comprimento aproximado da região de depleção, onde as cargas fotogeradas são mais facilmente dissociadas e transportadas até os eletrodos, aumentando dessa maneira os parâmetros fotovoltaicos e consequentemente a eficiência das células solares.

6 INFLUÊNCIA DA CAMADA DE Cs₂O EM CÉLULAS SOLARES DE GaSe₉

Em geral, a eficiência de células solares pode ser aumentada modificando-se a interface entre a camada ativa e os eletrodos, com o objetivo de alterar as barreiras de energia existentes e facilitar o transporte e coleta das cargas fotogeradas [92]. Neste sentido, diferentes óxidos de metais têm sido estudados e aplicados em dispositivos de filmes finos, como MoO₃, V₂O₅, Cs₂O, TiO₂, ZnO, para citar alguns [115]. Dependendo das características do material, há um favorecimento do transporte de elétrons e o bloqueio de buracos, ou vice-versa, que dificultam processos de recombinação. Entre os materiais citados, o óxido de césio (Cs₂O) evaporado termicamente tem sido aplicado como um material que modifica a superfície de eletrodos e óxidos condutores, no sentido de facilitar a injeção de elétrons em diodos emissores de luz e células solares [116–118]. Além disso, esta camada de Cs₂O pode atuar como camada bloqueadora de buracos, prevenindo recombinação de cargas na interface camada ativa/eletrodo. Neste contexto, uma fina camada de Cs₂O foi adicionada entre o FTO e a camada ativa de GaSe₉, e uma análise das alterações nos dispositivos de GaSe₉ e Se foi realizada, identificando a influência do Cs₂O nos processos dinâmicos de ambas as células solares e comparando com os resultados obtidos no capítulo anterior.

6.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, a camada de Cs₂O depositada sobre o FTO tem o objetivo de modificar a função trabalho do eletrodo transparente, no sentido de facilitar a transferência dos elétrons fotogerados do semicondutor para o eletrodo nas células solares. De acordo com trabalhos publicados, a mudança na função trabalho ocorre devido à troca de cargas e à formação de um forte campo de dipolo na interface [116,119]. Observou-se que esta camada também diminui a evaporação do Se ou GaSe₉ durante o tratamento térmico dos filmes, evitando assim processos de curto-circuito entre os eletrodos (outros trabalhos utilizam uma fina camada de telúrio com o mesmo propósito [57,58]). Neste caso, a reprodutibilidade dos dispositivos é maior quando comparados com os dispositivos previamente estudados sem o Cs₂O. Considerando o conjunto de dispositivos construídos, a proporção de dispositivos que funcionaram sem o Cs₂O foi de 30% e 60% para o Se e GaSe₉, respectivamente. Com a adição do Cs₂O, estes percentuais aumentaram para ~90% em ambos os materiais.

A Figura 6-1 mostra a estrutura do dispositivo de GaSe₉. O processo de fabricação dos filmes e dispositivos é o mesmo apresentado anteriormente, neste caso com a adição da camada de Cs₂O (1 nm), depositada por evaporação térmica de Cs₂CO₃ acima do eletrodo transparente de FTO. Os filmes são submetidos ao mesmo tratamento térmico realizado anteriormente, a 190 °C por 60 s, no qual tem sua estrutura alterada de amorfa para cristalina. A espessura dos filmes de Se e GaSe₉ é de ~1,0 μm, semelhante aos dispositivos sem Cs₂O, o que facilita a comparação entre os resultados. Foram construídas células solares com espessuras menores da camada ativa, porém os dispositivos apresentaram baixa resposta fotovoltaica. Observou-se que o comportamento retificador nestes dispositivos é comprometido, indicando uma má-formação da barreira Schottky.

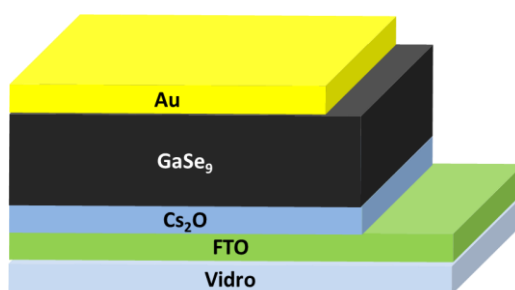


Figura 6-1. Estrutura do dispositivo baseado em Cs₂O/GaSe₉.

As medidas de voltametria cíclica nos filmes de Cs₂O/GaSe₉ e Cs₂O/Se (Figura 6-2) mostram que não há deslocamento da banda de valência dos filmes. Os valores obtidos através do ajuste linear foram de 1,0 V e 1,2 V para o Se e GaSe₉, respectivamente (mesmo valores obtidos nos filmes sem Cs₂O). Isso é um indicativo de que o Cs₂O não altera as propriedades eletrônicas da camada ativa, ou seja, ele atua apenas na interface eletrodo/GaSe₉ ou Se.

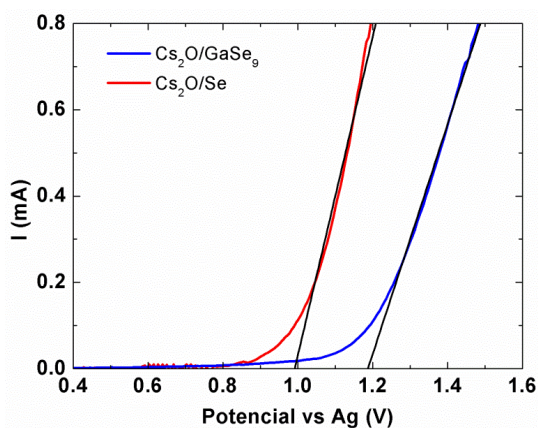


Figura 6-2. Medidas de voltametria cíclica para os filmes de Cs₂O/Se e Cs₂O/GaSe₉.

Por outro lado, as medidas de absorção mostram que há uma pequena alteração no gap do material nos filmes depositados sobre o Cs_2O , em comparação com os filmes sem o óxido metálico. A partir do gráfico de Tauc, inserido na Figura 6-3, o gap de ambos os filmes é estimado em $\sim 1,8$ eV. Essa alteração é atribuída à melhor adesão do filme evaporado devido à interface com o Cs_2O , evitando a evaporação do selênio, o que torna o filme mais homogêneo. O coeficiente de absorção de ambos os filmes (Figura 6-3) é da ordem de 10^5 cm^{-1} na região de absorção. Considerando que o comprimento de penetração d (a distância na qual a intensidade é reduzida a $\sim 0,37$ do valor inicial), é definido como $1/\alpha$ [99], obtemos valores de d da ordem de $0,1$ μm na faixa de absorção para ambos os filmes. Assim, para a espessura utilizada de $1,0$ μm , a radiação incidente com fótons de energia maior que $\sim 1,8$ eV é absorvida pelos filmes em sua quase totalidade.

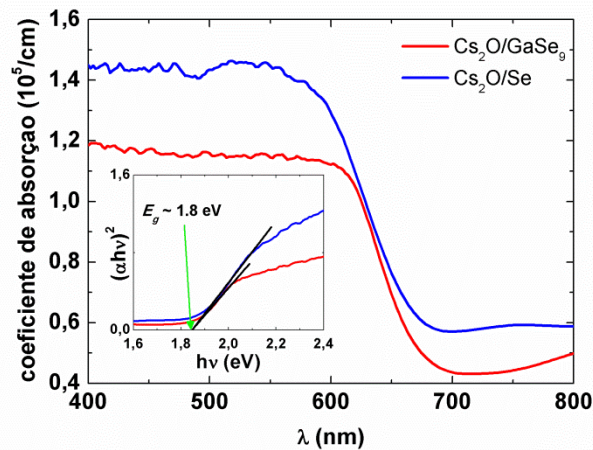


Figura 6-3. Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda para o $\text{Cs}_2\text{O}/\text{GaSe}_9$ e $\text{Cs}_2\text{O}/\text{Se}$. Na subfigura o gráfico de Tauc do qual obteve-se o gap dos filmes.

A banda de condução do GaSe_9 é obtida ao somar o gap do material (1,8 eV) à posição da banda de valência, e situa-se em $-3,8$ eV abaixo do nível de vácuo. Para o Se, obteve-se $-3,6$ eV. A função trabalho do Cs_2O é estimada em 2,2 eV [120]. Utilizando os resultados obtidos para o dispositivo de $\text{Cs}_2\text{O}/\text{GaSe}_9$, o diagrama de bandas do dispositivo é apresentado na Figura 6-4. A direção na qual as cargas fotogeradas são coletadas é indicada por setas. Os buracos são direcionados ao eletrodo de ouro, enquanto os elétrons são coletados pelo eletrodo modificado de FTO/ Cs_2O . Neste dispositivo o Cs_2O atua para alterar a função trabalho na interface do FTO, e como sua camada é nanométrica, na representação os elétrons são coletados diretamente pelo eletrodo transparente.

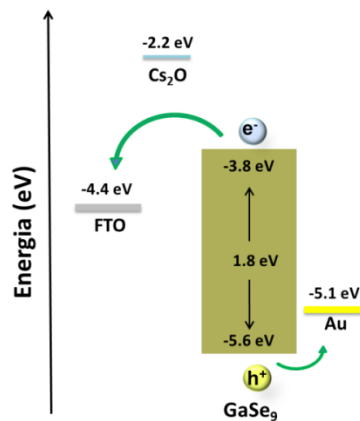


Figura 6-4. Níveis de energia dos materiais que compõem o dispositivo FTO/Cs₂O/GaSe₉/Au, onde as setas indicam o sentido das cargas fotogeradas.

As medidas representativas de $J - V$ dos dispositivos com Cs₂O são apresentadas na Figura 6-5. Sob iluminação (símbolos fechados), pode-se notar uma melhor resposta do dispositivo de Cs₂O/GaSe₉, comparado com o Cs₂O/Se. Os parâmetros extraídos das medidas com luz são sumarizados na Tabela 5. Dos resultados, observa-se que o dispositivo de Cs₂O/GaSe₉ apresenta um PCE médio de 1,8%, valor maior comparado com o dispositivo de Cs₂O/Se, com eficiência de 1,5%. Ainda, há um aumento considerável em comparação com os dispositivos de GaSe₉ sem Cs₂O, cujo PCE é de 1,4%, o que representa uma variação positiva de ~30%. Esse aumento ocorre, em grande parte, devido ao aumento no V_{OC} (de 0,5 V para 0,6 V) e no FF (de 36% para 40%) dos dispositivos medidos. A alteração do V_{OC} pode ser atribuída à adição do Cs₂O, e decorre da formação de dipolos na superfície do FTO ao adicionar a camada de óxido [116,119], que forma um forte campo elétrico e promove a alteração da função trabalho do eletrodo.

Em comparação com os dispositivos sem Cs₂O, observou-se um aumento na resistência em série R_S em ambos os dispositivos, o que é esperado considerando que há uma camada adicional de óxido na interface. A resistência de shunt R_{SH} também aumenta em comparação com os dispositivos sem Cs₂O (de 189 para 259 $\Omega \text{ cm}^2$), mas, neste caso, o resultado mostra que processos de recombinação são menores na interface devido a uma maior transferência das cargas fotogeradas para o eletrodo de FTO.

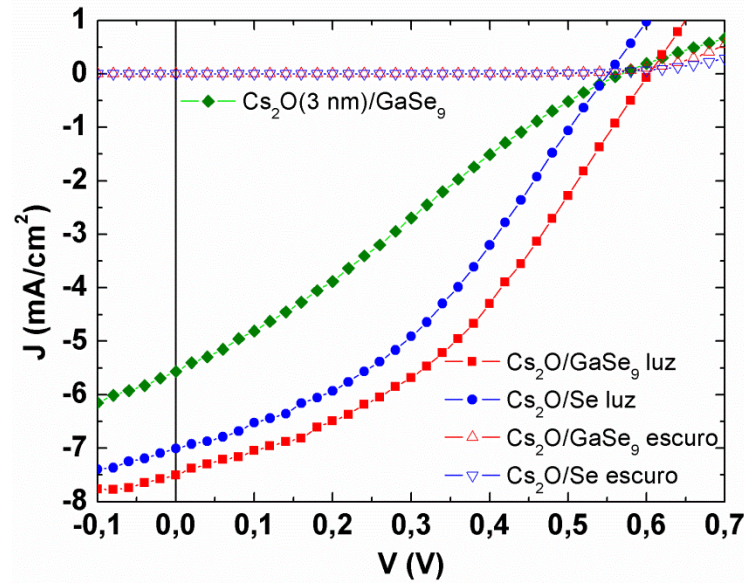


Figura 6-5. Curvas $J - V$ para os dispositivos de $\text{Cs}_2\text{O}/\text{GaSe}_9$ e $\text{Cs}_2\text{O}/\text{Se}$, no escuro (símbolos abertos) e sob iluminação (símbolos fechados).

Tabela 5. Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos de $\text{Cs}_2\text{O}/\text{GaSe}_9$ e $\text{Cs}_2\text{O}/\text{Se}$, com os respectivos desvio padrão entre parênteses.

	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R_S (Ω cm ²)	R_{SH} ($10^2 \Omega$ cm ²)
$\text{Cs}_2\text{O}/\text{Se}$	0,55 (\pm 0,02)	7,0 (\pm 0,3)	38 (\pm 2)	1,5 (\pm 0,1)	48 (\pm 9)	2,4 (\pm 0,3)
$\text{Cs}_2\text{O}/\text{GaSe}_9$	0,60 (\pm 0,02)	7,5 (\pm 0,3)	40 (\pm 2)	1,8 (\pm 0,1)	46 (\pm 8)	2,6 (\pm 0,3)

Com o objetivo de mostrar a importância de controlar a camada de Cs_2O , a curva representativa de um dispositivo construído com uma camada evaporada de ~ 3 nm de Cs_2O foi adicionada ao gráfico (curva verde), e verifica-se facilmente um aumento na resistência em série do dispositivo (próximo ao V_{OC}), que conseqüentemente diminui os parâmetros fotovoltaicos e o PCE das células solares. Ou seja, uma camada mais espessa do óxido possui um comportamento isolante, dificultando neste caso a coleta das cargas no FTO.

Em geral, as curvas $J - V$ no claro e escuro apresentam um comportamento semelhante próximo ao V_{OC} , onde o potencial intrínseco é anulado e a corrente aumenta consideravelmente. No entanto, nestes dispositivos observou-se nas curvas no claro e escuro um ponto de cruzamento entre si. Este comportamento foi observado em todos os dispositivos, inclusive sem Cs_2O , e de acordo com a literatura [32,37], é um indicativo de que a resistência de recombinação é maior no escuro que sob iluminação. Esta diferença torna-se evidente quando se analisa os valores de R_{rec} obtidos das medidas de impedância, que

apresentam uma resistência de recombinação maior no escuro comparadas com as medidas sob iluminação, causado pelo aumento de cargas fotogeradas.

Com o objetivo de obter diferentes informações dos dispositivos, a análise de *IPCE* foi realizada com iluminação incidente no lado do FTO ou no lado do Au. Os espectros são apresentados na Figura 6-6, onde a escala da esquerda é relacionada à incidência de luz através do FTO (símbolos sólidos), e da direita à incidência através do eletrodo de Au (símbolos abertos). Pode-se ver que ambos os espectros de $\text{Cs}_2\text{O}/\text{GaSe}_9$ e $\text{Cs}_2\text{O}/\text{Se}$ são similares quando iluminados no FTO, e a diferença na J_{SC} entre ambos é proveniente da diferença nos espectros em comprimentos de onda abaixo de 500 nm. A origem deste comportamento não é clara, mas processos dinâmicos relacionados com a geração e coleta das cargas fotogeradas contribuem para uma maior J_{SC} nos dispositivos de GaSe_9 , como será mostrado mais adiante. Ainda, comparado com o espectro do coeficiente de absorção, Figura 6-3, o espectro de *IPCE* apresenta uma resposta simbiótica com o coeficiente de absorção. Ou seja, os espectros são semelhantes e há um máximo de *IPCE* na faixa de máxima absorção da camada ativa.

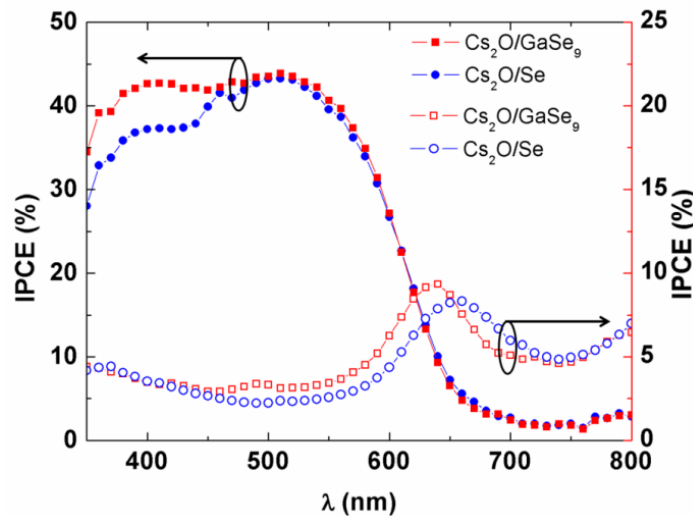


Figura 6-6. Medidas de *IPCE* para os dispositivos de $\text{Cs}_2\text{O}/\text{GaSe}_9$ e $\text{Cs}_2\text{O}/\text{Se}$, com iluminação proveniente do lado do FTO (símbolos sólidos) e do lado do Au (símbolos abertos).

No entanto, quando os dispositivos são iluminados no lado do Au, o espectro de *IPCE* apresenta resposta antibiótica em relação à absorção da luz. Ou seja, o espectro apresenta um mínimo na região de máxima absorção (excepcionalmente nesta medida foram considerados apenas os fótons que são transmitidos através do eletrodo de Au e atingem a camada ativa). Levando em conta que o coeficiente de absorção da camada ativa é elevado e que o comprimento de penetração é da ordem de $0,1 \mu\text{m}$, pode-se concluir que neste caso os

éxcitons são criados preferencialmente próximos do eletrodo de Au [121]. Se os éxcitons são gerados em uma região neutra do dispositivo o transporte das cargas ocorre principalmente por difusão, o que facilita processos de recombinação e conseqüentemente diminui o *IPCE* das células solares. Conclui-se, assim, que as respostas simbática e antibática observadas são uma evidência de que a barreira Schottky é formada no lado da camada ativa em contato com o FTO, em acordo com resultados reportados na literatura [57]. As respostas simbática e antibática foram observadas também em dispositivos sem Cs_2O , ou seja, não é uma consequência da camada do óxido metálico.

Para obter informações sobre a junção, as medidas de $C - V$ dos dispositivos com Cs_2O são apresentadas na Figura 6-7(a). Pode-se ver que ambos apresentam um comportamento similar para tensões menores que o V_{OC} . Para tensões acima do V_{OC} , o dispositivo de GaSe_9 apresenta uma variação maior na capacitância, em comparação com o Se. O potencial intrínseco V_{bi} foi estimado através do ajuste linear no gráfico de $1/C^2 - V$, Figura 6-7(b), com valores de 0,64 V e 0,78 V para o $\text{Cs}_2\text{O}/\text{Se}$ e $\text{Cs}_2\text{O}/\text{GaSe}_9$, respectivamente. Os valores obtidos são maiores para o GaSe_9 , em acordo com os valores de V_{OC} das células solares. Em comparação com os dispositivos sem Cs_2O , observa-se que o V_{bi} do GaSe_9 é alterado de 0,53 V para 0,78 V, enquanto o V_{OC} aumenta de 0,50 V para 0,60 V. Resultado similar é encontrado para os dispositivos de Se, cujo V_{bi} aumenta de 0,40 V para 0,64 V. Os resultados indicam que o Cs_2O realmente altera a interface FTO/camada ativa do dispositivo, aumentando o potencial intrínseco e favorecendo a dissociação e coleta das cargas fotogeradas, que implica no aumento do *PCE* das células solares.

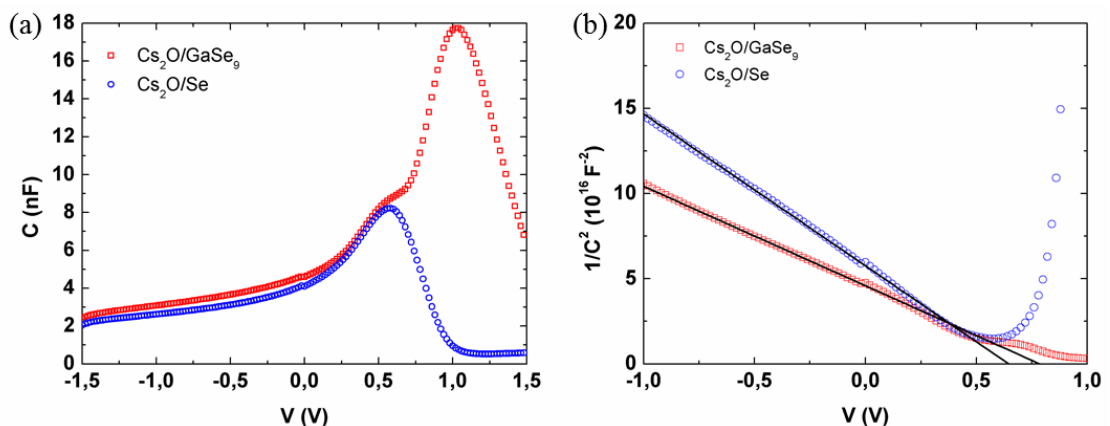


Figura 6-7. (a) Medida $C-V$ e (b) Curva $1/C^2$ como função da tensão DC aplicada a 1 kHz, para os dispositivos de $\text{Cs}_2\text{O}/\text{GaSe}_9$ e $\text{Cs}_2\text{O}/\text{Se}$ no escuro.

Os valores obtidos através das relações de Schottky-Mott para os dispositivos com Cs_2O são relacionados na Tabela 6. Nestes dispositivos, a densidade de portadores de carga é maior e a região de depleção é menor no GaSe_9 em comparação com o Se. Em comparação com os dispositivos sem Cs_2O , há um aumento considerável do potencial intrínseco V_{bi} , que está de acordo com o aumento do V_{OC} . No entanto, a camada de depleção não sofre uma alteração significativa, com valores da ordem de 300 nm em ambos os casos.

Tabela 6. Parâmetros obtidos das medidas de C - V para os dispositivos de $\text{Cs}_2\text{O}/\text{GaSe}_9$ e $\text{Cs}_2\text{O}/\text{Se}$, no escuro.

	V_{bi} (V)	N (10^{16} cm^{-3})	w (nm)
$\text{Cs}_2\text{O}/\text{Se}$	0,64	1,3	330
$\text{Cs}_2\text{O}/\text{GaSe}_9$	0,78	1,9	301

A Figura 6-8 ilustra o efeito da camada de Cs_2O no dispositivo. Devido à característica do óxido de diminuir o potencial químico na interface do FTO, após ser atingido o equilíbrio entre os potenciais químicos dos materiais em contato, as bandas de valência e condução no semiconductor sofrem um encurvamento maior na estrutura FTO/ Cs_2O em comparação com o FTO somente, que conseqüentemente aumenta o potencial intrínseco V_{bi} e aproxima a banda de condução do GaSe_9 ao potencial químico do FTO/ Cs_2O , facilitando a coleta dos elétrons foto gerados na camada ativa.

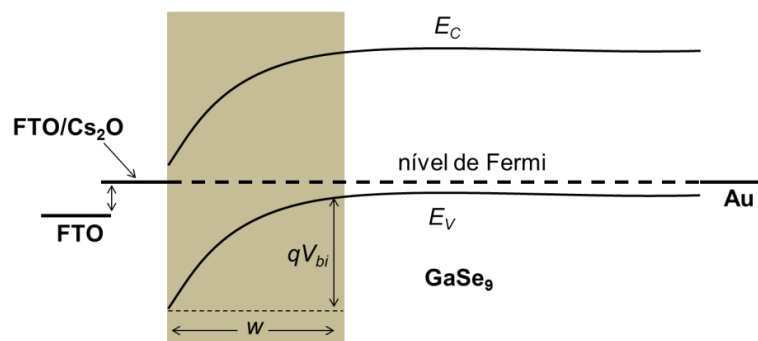


Figura 6-8. Diagrama de bandas para o dispositivo de GaSe_9 , ilustrando a região de depleção próxima do eletrodo de FTO e a alteração provocada pelo Cs_2O .

A análise dos espectros de impedância foi realizada nos dispositivos para identificar os diferentes processos decorrentes da adição do óxido de cério. Os gráficos de Cole-Cole abaixo mostram os espectros de impedância obtidos para ambos os dispositivos de $\text{Cs}_2\text{O}/\text{Se}$ e $\text{Cs}_2\text{O}/\text{GaSe}_9$, sob iluminação a uma intensidade de $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Observa-se que, em geral, o comportamento é similar ao dos dispositivos sem Cs_2O . Os resultados da análise de

impedância foram modelados através do mesmo circuito utilizado no capítulo anterior (Figura 5-13), com o erro associado aos dados menor que 5% (desvio da curva aos dados experimentais). A possibilidade de usar o mesmo circuito é um indicativo de que a estrutura básica de funcionamento dos dispositivos não foi fortemente alterada pela adição do Cs_2O .

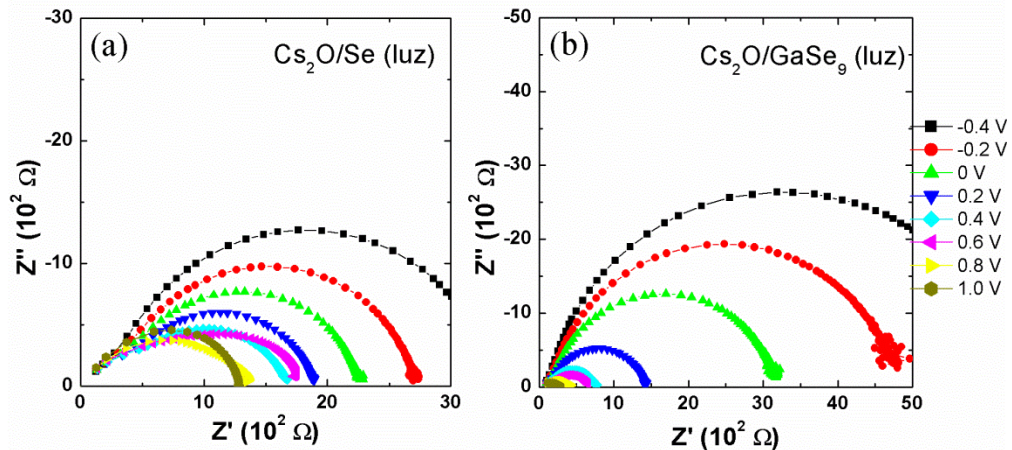


Figura 6-9. Gráficos de Cole-Cole da impedância dos dispositivos de (a) $\text{Cs}_2\text{O}/\text{Se}$ e (b) $\text{Cs}_2\text{O}/\text{GaSe}_9$ sob iluminação, em função da tensão DC aplicada.

Os parâmetros ajustados para diferentes tensões aplicadas entre -0,4 V e 1,0 V estão resumidos na Figura 6-10. Os valores obtidos são semelhantes quando comparados com os dispositivos sem Cs_2O . Observa-se, no entanto, um aumento na resistência em série R_{ser} , consistente com a presença da camada de Cs_2O na interface FTO/camada ativa. Ainda, a resistência de recombinação R_{rec} é maior no escuro em comparação com os dispositivos iluminados, semelhante ao caso sem Cs_2O . Essa diferença nos valores de R_{rec} ajuda a explicar o cruzamento das curvas $J - V$ no escuro e com luz [37], comentado anteriormente.

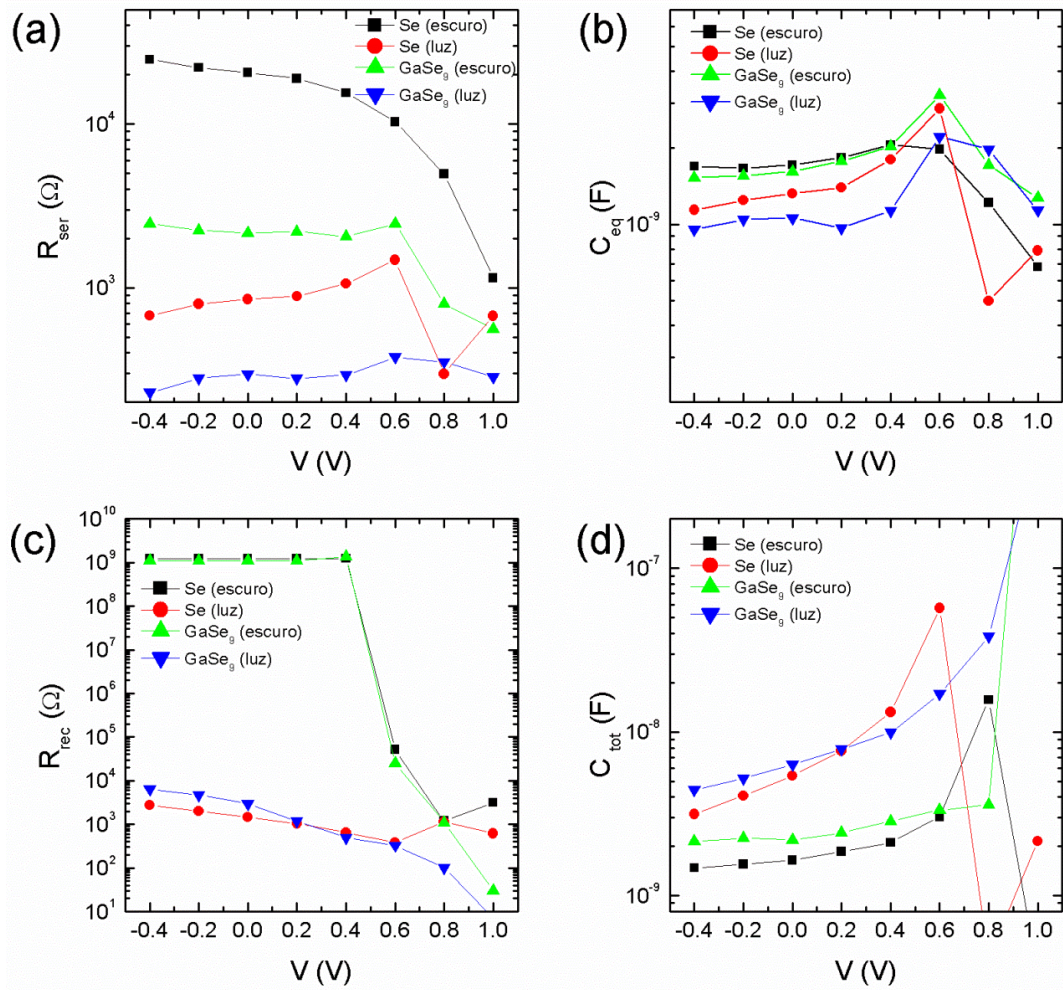


Figura 6-10. Parâmetros obtidos para os elementos do circuito R_{ser} (a), C_{tot} (b), R_{rec} (c) e C_{tot} (d) que melhor ajustam as curvas aos resultados experimentais.

Os valores obtidos para as constantes de tempo de trânsito (t_{tr}) e de recombinação (t_{rec}), a partir das Equações (5.2), para diferentes tensões nos dispositivos com Cs₂O sob iluminação, são apresentados na Figura 6-11. As ordens de grandeza dos valores são semelhantes aos obtidos para os dispositivos sem Cs₂O, e observa-se o mesmo comportamento não-linear nos dispositivos de Se. Novamente, os valores são melhores para o GaSe₉ em comparação com o Se para a maior parte das tensões aplicadas.

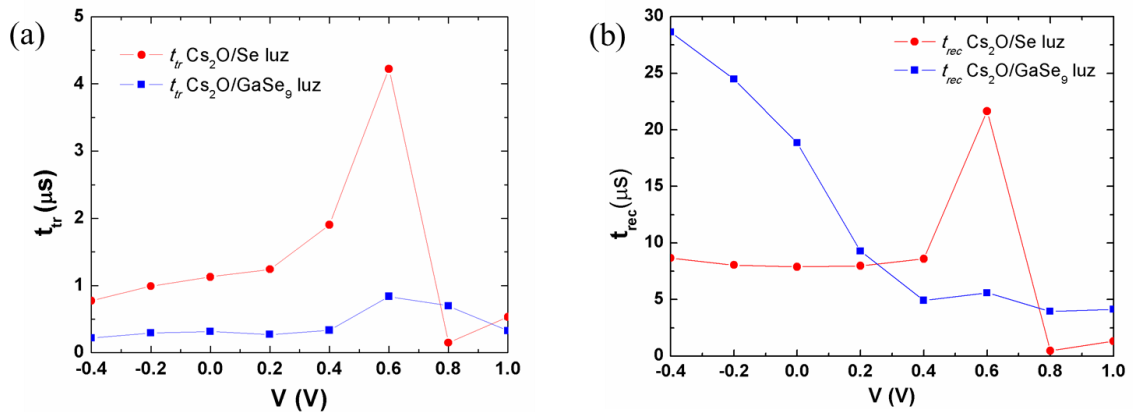


Figura 6-11. Constantes de tempo de (a) trânsito (t_{tr}) e (b) recombinação (t_{rec}) para diferentes tensões nos dispositivos com Cs₂O sob iluminação.

Com o objetivo de facilitar a análise dos processos físicos nos dispositivos de Se e GaSe₉, foi utilizado o formalismo do módulo elétrico, M , que torna mais evidente a presença de dois processos de relaxação em diferentes faixas de frequências em ambos os dispositivos, como será mostrado nos próximos parágrafos. Nos gráficos de Cole-Cole do módulo elétrico, a região próxima da origem está relacionada às regiões de baixas frequências das medidas (ao contrário do gráfico de impedância), conforme indicado na Figura 2-16.

Nestes espectros, no escuro, sem a presença de cargas fotogeradas (Figura 6-12), observa-se para tensões menores que o V_{OC} apenas um semicírculo a altas frequências e a tentativa de formação de um semicírculo a baixas frequências em ambos os dispositivos. Para tensões próximas do V_{OC} , o semicírculo em baixas frequências torna-se bem definido. Para altas tensões os dois processos se misturam na formação de um único semicírculo. Em geral, a presença de um semicírculo é relacionada com o acúmulo de cargas em uma determinada região do dispositivo. Ou seja, para tensões próximas e acima do V_{OC} , a região de depleção é extinta e o transporte de cargas através do dispositivo é facilitado [46], que provoca o aumento do semicírculo nos gráficos.

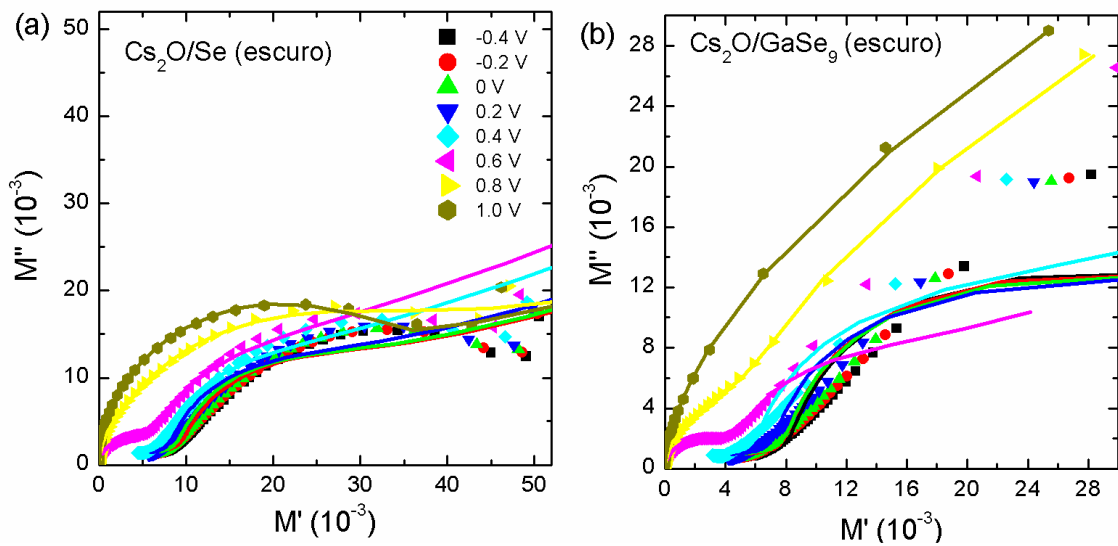


Figura 6-12. Gráficos de Cole-Cole do módulo elétrico no escuro para (a) $\text{Cs}_2\text{O}/\text{Se}$ e (b) $\text{Cs}_2\text{O}/\text{GaSe}_9$.

Quando os dispositivos são medidos sob iluminação, o comportamento é alterado devido à presença de cargas fotogeradas na camada ativa, como visualizado na Figura 6-13. Para baixas frequências (combinação $R_{rec} - C_{tot}$ do circuito equivalente) observa-se a formação de um semicírculo em ambos dispositivos, com raio menor e melhor definido no caso do GaSe_9 . Este semicírculo tem origem no acúmulo de cargas fotogeradas na camada ativa (valor menor do módulo implica uma capacitância maior). Ou seja, o GaSe_9 apresenta uma taxa de geração de cargas maior e de recombinação menor que o Se, resultando na maior quantidade de cargas na camada ativa.

Para altas frequências (combinação $R_{rec} - C_{tot}$ no circuito equivalente), por outro lado, observa-se o comportamento oposto. Em comparação com os dispositivos sem Cs_2O , observou-se que os semicírculos apresentam um aumento no seu raio. Este comportamento é um indicativo de que as cargas são coletadas mais facilmente na interface com o eletrodo, com a adição da camada de óxido, como esperado. Ao comparar dispositivos de Se e GaSe_9 com Cs_2O , observa-se que entre estes o GaSe_9 apresenta um semicírculo maior, ou seja, menor acúmulo de carga na interface.

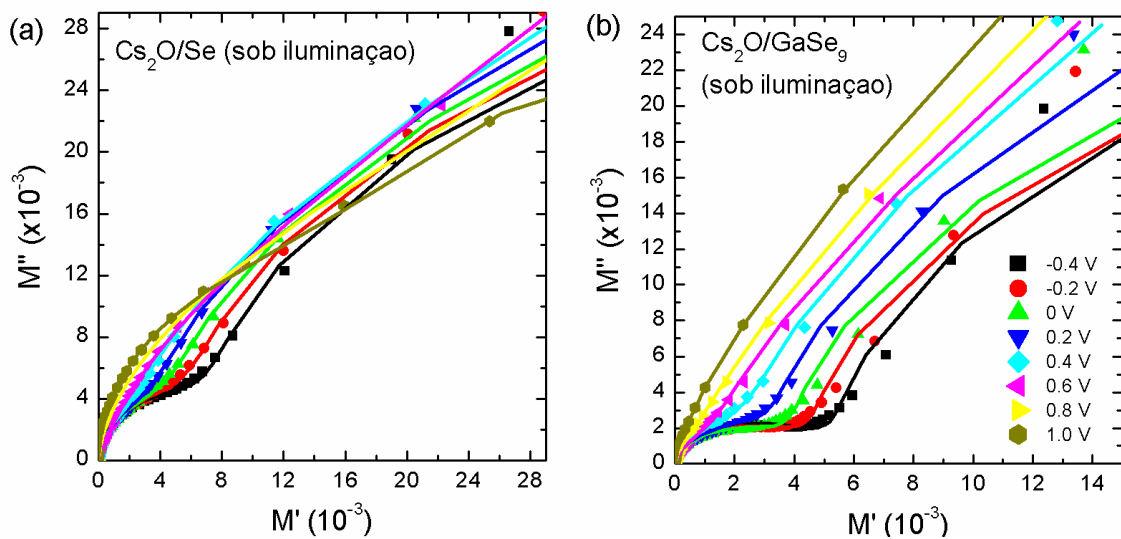


Figura 6-13. Gráficos de Cole-Cole do módulo elétrico sob iluminação para (a) $\text{Cs}_2\text{O}/\text{Se}$ e (b) $\text{Cs}_2\text{O}/\text{GaSe}_9$.

Em outras palavras, o melhor desempenho dos dispositivos de $\text{Cs}_2\text{O}/\text{GaSe}_9$ em relação ao $\text{Cs}_2\text{O}/\text{Se}$ é relacionado a maior capacidade de acúmulo de cargas fotogeradas na camada ativa (semicírculo bem-definido à baixas frequências), que implica na redução dos processos de recombinação interna. Por outro lado, há um menor acúmulo de portadores de carga na interface com o eletrodo (valor elevado do módulo para altas frequências), ou seja, observa-se um aumento na transferência de cargas ao eletrodo, que em consequência aumenta o *PCE* da célula solar de $\text{Cs}_2\text{O}/\text{GaSe}_9$. O fato dos dispositivos apresentarem a mesma estrutura leva a concluir que a diferença no comportamento entre o Se e o GaSe_9 está relacionado à presença dos átomos de gálio na camada ativa.

6.2 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste capítulo mostram que a eficiência das células solares de GaSe_9 e Se pode ser modificada através da alteração da barreira Schottky na interface com o eletrodo transparente. Neste caso, uma camada nanométrica de Cs_2O é suficiente para provocar tal alteração. O aumento na eficiência com a adição do óxido metálico é atribuído ao melhor alinhamento dos níveis de energia na interface $\text{FTO}/\text{Cs}_2\text{O}/\text{GaSe}_9$, que facilita a coleta de elétrons fotogerados pelo FTO. A diminuição da função trabalho pelo Cs_2O é comprovada pelo aumento no potencial intrínseco obtido das medidas de $C - V$ nos dispositivos, alterada de 0,53 V para 0,78 V no caso do GaSe_9 . As

células solares de GaSe₉ apresentam um *PCE* maior em comparação com o Se, obtendo-se valores de 1,8 % e 1,5%, respectivamente, devido principalmente ao aumento do V_{OC} e *FF*.

A partir das medidas de impedância, observou-se que diferentes informações são acessíveis ao trocar do formalismo de impedância para o formalismo do módulo elétrico. Os resultados obtidos da análise de impedância e dos parâmetros do circuito elétrico equivalente mostram pequenas alterações em comparação com dispositivos sem a camada de óxido. Observou-se, através da análise do módulo elétrico, que as células de GaSe₉ apresentaram uma maior capacidade de geração de cargas na camada ativa e uma facilidade de extração dos portadores de carga próximos ao eletrodo, diminuindo deste modo processos de recombinação.

Salienta-se que a largura da região de depleção estimada a partir das medidas de $C - V$ é de ~300 nm. Neste caso, uma maneira de aumentar a eficiência das células solares de GaSe₉ é através da diminuição da espessura da camada ativa, aproximando-a ao máximo do comprimento de depleção. Assim o campo elétrico intrínseco preenche toda a camada ativa, facilitando a dissociação e transporte das cargas fotogeradas, e os processos de recombinação na região neutra podem ser suprimidos, o que aumenta a coleta dos portadores de carga fotogerados.

7 CÉLULAS SOLARES DE Ga_xSe_{1-x} EM JUNÇÃO $p-n$ COM NANOPARTÍCULAS DE ZnO

O óxido de zinco (ZnO) é um produto não-tóxico e estável em condições ambiente, de baixo custo e fácil processamento. Em eletrônica, é usado principalmente como eletrodo transparente em células solares, dada a sua característica de ser um semicondutor tipo- n com alta mobilidade de elétrons [122]. Devido à sua versatilidade, o ZnO pode ser formado em variadas formas como filmes finos, nanopartículas, nanofios e nanohastes. Em células solares de filmes finos, são utilizados em dispositivos que utilizam como camada ativa perovskita [123,124], polímeros orgânicos [125], Cu_2O [95] ou CIGS [126], para citar alguns. Observa-se, no entanto, que não há estudos utilizando o ZnO em junção com o Se ou Ga_xSe_{1-x} . Assim, neste capítulo, foram desenvolvidas células solares baseadas na junção de nanopartículas de ZnO com os filmes de Se e Ga_xSe_{1-x} . Para verificar a influência da quantidade de Ga no Se, foi utilizada neste estudo uma liga Ga_2Se_8 , além do Se e $GaSe_9$. Os dispositivos foram desenvolvidos nas estruturas FTO/ZnO/Se/Au, FTO/ZnO/ $GaSe_9$ /Au e FTO/ZnO/ Ga_2Se_8 /Au, e caracterizados para compreender as propriedades dos diferentes materiais e da junção ZnO – Se ou Ga_xSe_{1-x} .

7.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1.1 Caracterização do ZnO

As nanopartículas e os filmes de ZnO foram obtidos a partir dos procedimentos descritos no Capítulo 4. Nos testes iniciais, diferentes espessuras foram utilizadas nos dispositivos através da variação da rotação do substrato de vidro e do número de deposições. Observou-se que a espessura de ~200 nm, obtida de três deposições à 3000 rpm, apresentou uma cobertura satisfatória e uma morfologia homogênea, com uma boa resposta dos dispositivos. Assim, esta espessura foi padronizada nas células solares desenvolvidas neste capítulo.

O tamanho das nanopartículas foi estimado a partir das imagens de SEM, Figura 7-1, em aproximadamente 40 a 50 nm. Em um trabalho recente, Zhang e colaboradores [123] realizaram um estudo com diferentes tamanhos de nanopartículas de ZnO em células solares de perovskitas, obtendo um *PCE* máximo com nanopartículas de ~40 nm. Neste caso,

observou-se que o tamanho das nanopartículas altera a interface com o semicondutor, influenciando no processo de dissociação do par elétron-buraco fotogerado. Através das imagens de SEM, foi possível observar uma rugosidade elevada dos filmes. Esta rugosidade foi estimada através de medidas de perfilometria, obtendo um valor médio (rms^{20}) de 40 nm. Esta alta rugosidade aumenta a interface do ZnO com a camada ativa, que conseqüentemente aumenta a região de dissociação dos pares elétron-buraco fotogerados. Além disso, em geral efeitos de espalhamento da luz causados pelas nanopartículas otimizam a absorção de luz na camada ativa do dispositivo.

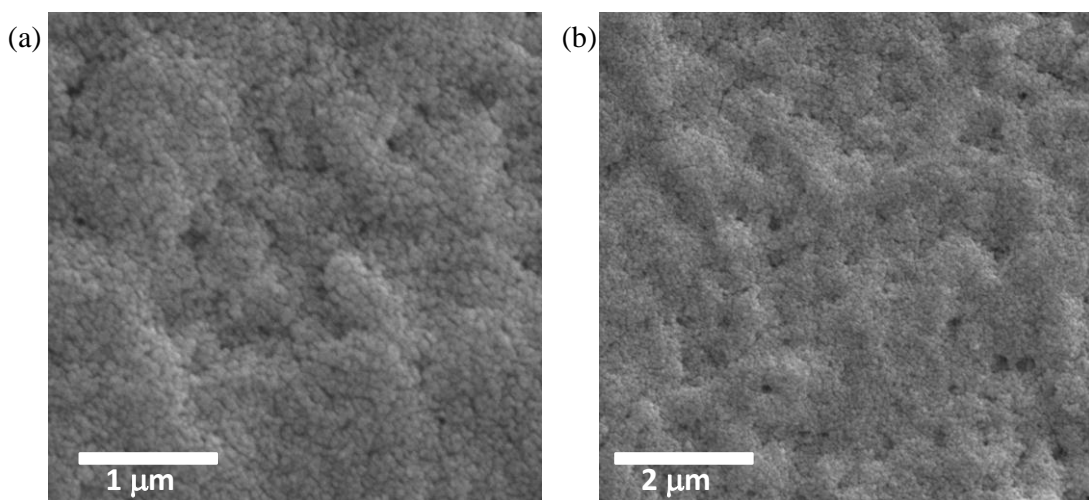


Figura 7-1. MEV do filme de nanopartículas de ZnO em duas diferentes ampliações: (a) 80 kX e (b) 40 kX.

A análise do coeficiente de absorção do filme formado por nanopartículas de ZnO é realizada através do resultado da Figura 7-2, obtido à partir da medida de absorbância. Observa-se que a absorção é pequena para comprimentos de onda maiores que 400 nm, ou seja, a luz incidente é transmitida e pode ser absorvida pela camada ativa da célula. Através do gráfico de Tauc, obteve-se o gap do filme, estimado em $\sim 3,2$ eV. Este valor é próximo ao reportado na literatura para filmes e nanopartículas de ZnO, que varia entre 3,2 eV e 3,3 eV [94,95,122].

²⁰ *rms* – valor quadrático médio (root mean square, sigla em inglês).

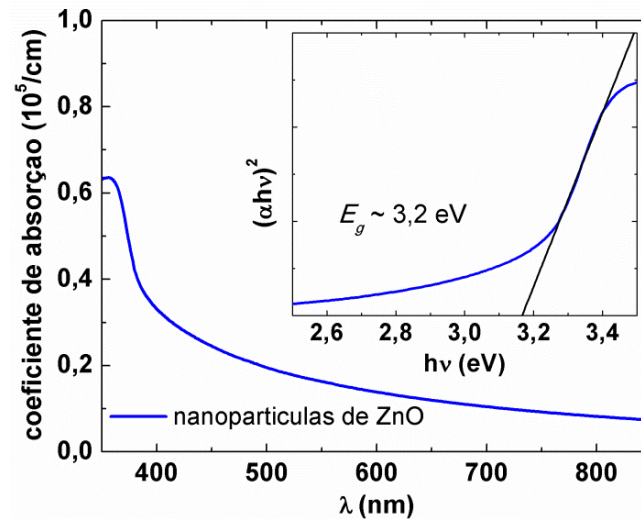


Figura 7-2. Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda para o filme formado por nanopartículas de ZnO. Na subfigura, o gráfico de Tauc e o ajuste linear do qual se obteve o gap do filme.

O padrão de XRD do filme formado por nanopartículas de ZnO é apresentado na Figura 7-3. Os picos obtidos possuem as posições características do ZnO, identificadas através das barras de referência do ZnO, PDF #75-576 [127]. O espectro está de acordo com os resultados observados na literatura [95,125]. Porém, o elevado nível de ruído indica uma baixa cristalinidade das nanopartículas. Além disso, a medida ser realizada sobre um filme fino implica em uma maior distribuição do sinal de difração sobre o ângulo de Bragg correspondente [128].

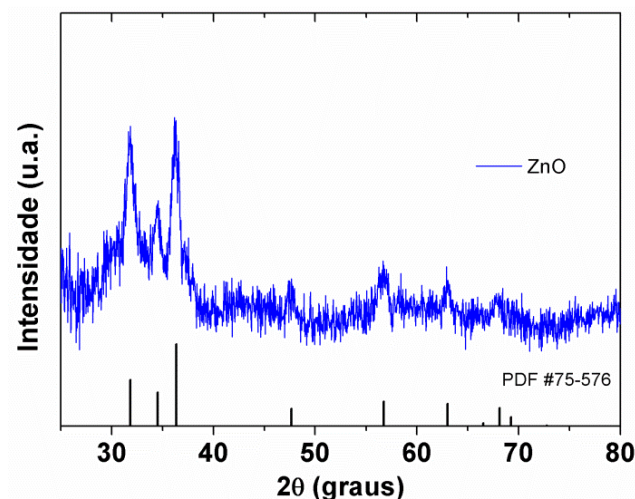


Figura 7-3. Espectro de XRD do filme de nanopartículas de ZnO.

A arquitetura dos dispositivos desenvolvidos, formados pela junção ZnO/GaSe₉, é mostrada na Figura 7-4(a). Em relação aos níveis de energia, na literatura, o valor do nível da banda de condução do ZnO é estimado em aproximadamente -4,2 eV abaixo do nível de

vácuo [122,124]. Somando o valor do gap óptico obtido da medida de absorção, de $\sim 3,2$ eV, obtemos o nível da banda de valência em $-7,4$ eV. Com estes valores do ZnO e os já apresentados para os outros materiais, construiu-se o diagrama dos níveis de energia das células solares de ZnO/GaSe₉, apresentado na Figura 7-4(b). A partir dos níveis de energia, pode-se ver que o ZnO atua para bloquear o acesso dos buracos foto gerados ao FTO, evitando processos de recombinação próximos a esta interface. Por outro lado, os elétrons seguem para o FTO facilmente devido ao alinhamento próximo dos níveis de energia das bandas de condução, enquanto os buracos são coletados pelo eletrodo de Au.

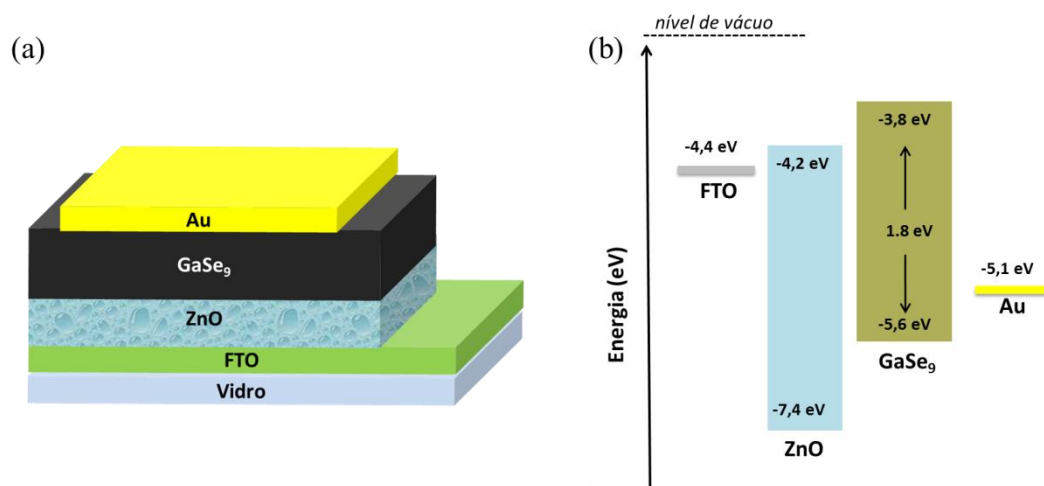


Figura 7-4. (a) Estrutura das células solares desenvolvidas a base de ZnO/ GaSe₉. (b) Níveis de energia dos materiais utilizados nos dispositivos.

7.1.2 Células solares de ZnO/GaSe₉

Inicialmente, os dispositivos foram construídos utilizando a liga GaSe₉ como camada ativa com o ZnO, na estrutura apresentada acima. Para analisar a influência da espessura da camada ativa na eficiência das células, variou-se a espessura do filme de GaSe₉, entre 200 nm e 1000 nm. As curvas $J - V$ desta análise são apresentadas na Figura 7-5, e o resumo dos parâmetros obtidos a partir das medidas é apresentado na Tabela 7 (em destaque o valor máximo obtido). Ao contrário do que foi observado nos capítulos anteriores, a diminuição da espessura de GaSe₉ não prejudicou a junção nem provocou curto-circuito entre os eletrodos, indicando a boa qualidade da junção $p-n$ do Se com as nanopartículas de ZnO.

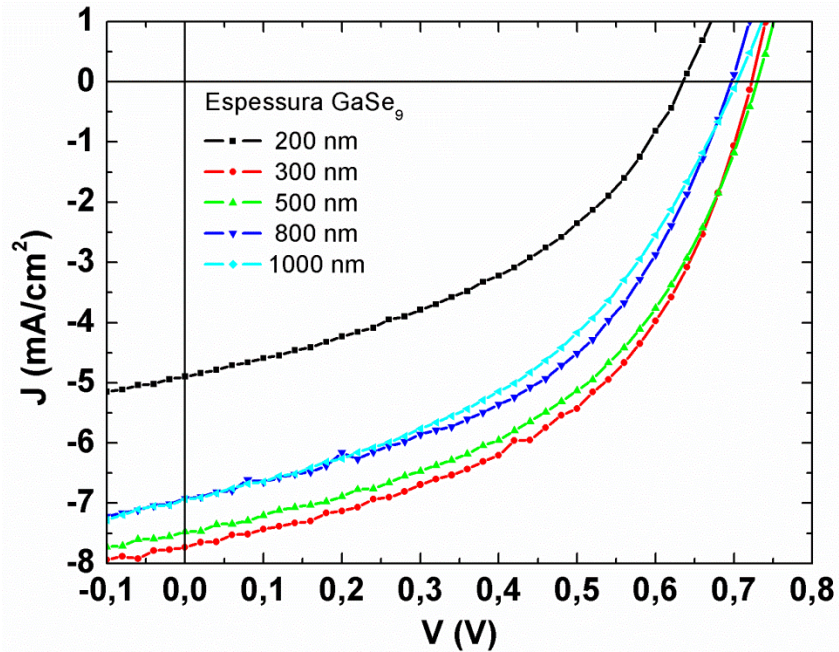


Figura 7-5. Medidas $J - V$ em dispositivos com diferentes espessuras da camada ativa de GaSe_9 .

Tabela 7. Parâmetros fotovoltaicos das células solares de ZnO/GaSe_9 e sua dependência em relação à espessura da camada ativa. Em destaque o valor máximo obtido.

Espessura GaSe_9	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	FF (%)	PCE (%)
200 nm	4,9	0,64	41	1,3
300 nm	7,7	0,72	49	2,7
500 nm	7,5	0,72	48	2,6
800 nm	6,9	0,70	47	2,3
1000 nm	6,9	0,70	44	2,1

Nas medidas de $J - V$, o máximo de eficiência é observado para espessuras entre 300 e 500 nm. Para a espessura menor que 300 nm, a diminuição da absorção de fótons somada aos problemas de curto-circuito causado pela difusão do Au diminui drasticamente a eficiência do dispositivo. Por outro lado, ao aumentar a espessura do GaSe_9 , há uma diminuição dos parâmetros de eficiência, como pode ser observado nos gráficos dos parâmetros fotovoltaicos, Figura 7-6.

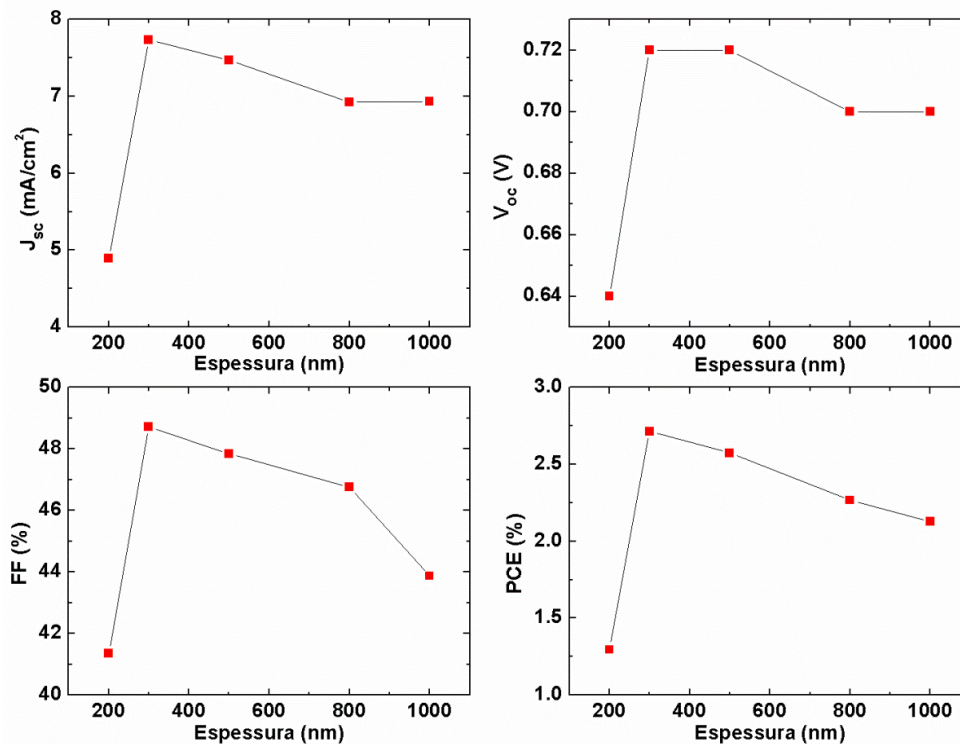


Figura 7-6. Parâmetros das células solares em função da espessura da camada ativa de GaSe₉.

Observa-se ainda que, para a espessura de 1000 nm, semelhante à utilizada nos capítulos anteriores, houve uma diminuição da J_{SC} de $\sim 7,5$ mA/cm² com Cs₂O para $\sim 6,9$ mA/cm² com as nanopartículas de ZnO. Essa diminuição é atribuída à absorção do ZnO para comprimentos de onda menores que 400 nm, que diminui a geração de portadores de carga nesta faixa do espectro, como é observado nas medidas de *IPCE*, discutidas mais a frente.

Nos resultados apresentados nos capítulos anteriores, o comprimento da zona de depleção nos dispositivos de GaSe₉ foi estimado, à partir das medidas de $C - V$, em aproximadamente 300 nm. Em medidas de $C - V$ realizadas nos dispositivos com espessuras da camada ativa de 300, 500 e 1000 nm, Figura 7-7(a), observa-se que as curvas são semelhantes na maior parte do espectro. A partir do gráfico de $1/C^2 - V$ (Figura 7-7(b)) e das relações de Schottky-Mott, obteve-se um valor da região de depleção de ~ 270 nm para ambas as espessuras de 300 e 500 nm, e uma concentração de portadores de $2,2 \times 10^{16}$ /cm³. Os potenciais de built-in obtidos foram 0,71 V e 0,72 V, respectivamente, semelhantes aos V_{OC} dos dispositivos. Os valores são apresentados na Tabela 8. Para a espessura de 1000 nm, o comportamento é semelhante, porém com um valor de capacitância maior, e o comprimento da zona de depleção ligeiramente menor, de 205 nm.

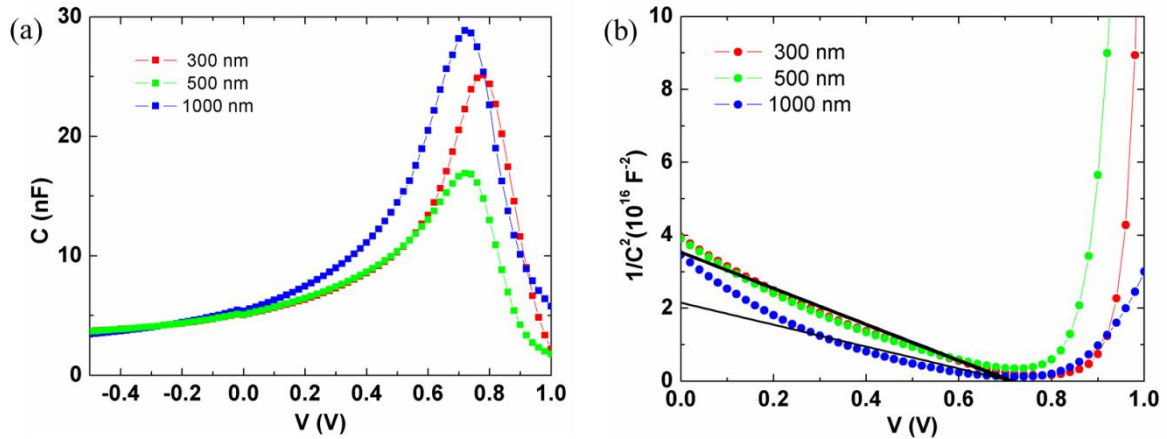


Figura 7-7. (a) Curvas de $C - V$ para os dispositivos ZnO/GaSe₉ no escuro. (b) Curvas de $1/C^2 - V$ para os respectivos dispositivos.

Tabela 8. Parâmetros obtidos das medidas de $C-V$ para os dispositivos de ZnO/GaSe₉ com diferentes espessuras.

ZnO/GaSe ₉	V_{bi} (V)	N (10^{16} cm^{-3})	w (nm)
300 nm	0,71	2,2	270
500 nm	0,72	2,2	272
1000 nm	0,71	3,7	205

Os resultados apresentados na Figura 7-5 são consistentes também considerando o coeficiente de absorção dos filmes e o comprimento de penetração da luz. Ou seja, neste caso, mais de 90% da luz que atinge a camada ativa é absorvida em uma espessura de 300 nm, que contém a região de depleção do dispositivo. Nesta região o forte campo elétrico favorece a dissociação dos pares elétron-buraco e o transporte e coleta das cargas fotogeradas. O comportamento observado para espessuras maiores é atribuído principalmente aos processos de recombinação que ocorrem na parte neutra do dispositivo, que diminuem o J_{SC} e o FF .

7.1.3 Influência do Ga nos filmes de Ga_xSe_{1-x}

Para verificar a influência do gálio na eficiência dos dispositivos formados com ZnO, foi realizado um estudo comparativo com diferentes concentrações de gálio na liga GaSe. Neste caso, foram construídas células solares utilizando Se, GaSe₉ e Ga₂Se₈ como camada ativa na mesma configuração, com a espessura otimizada do GaSe₉ obtida anteriormente, de ~300 nm.

Inicialmente, a caracterização dos filmes depositados sobre o ZnO foi realizada. A análise de XRD dos filmes a base de Se evaporados sobre ZnO mostra que a estrutura

cristalina predominante após o tratamento térmico à 200 °C por 60 s é a estrutura hexagonal do selênio, semelhante à dos resultados anteriores. Na comparação entre os difratogramas, observa-se que o filme de GaSe₉ possui uma orientação preferencial na direção (100), em função de apresentar uma intensidade relativa do pico em 23,5° maior em relação à dos outros picos. Este resultado caracteriza uma alteração na textura do filme, e uma orientação mais regular da estrutura cristalina [10], em comparação com o Se e o Ga₂Se₈.

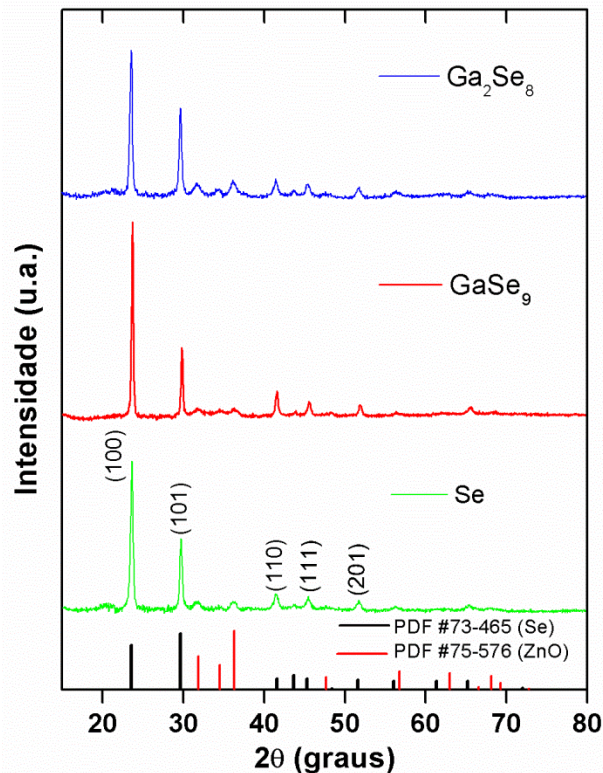


Figura 7-8. Espectros de XRD para os filmes de Se, GaSe₉ e Ga₂Se₈ depositados sobre ZnO.

Através da equação de Debye-Scherrer (Eq. 4.2), obteve-se uma estimativa dos tamanhos de grãos cristalinos para os diferentes materiais, considerando na análise os picos intensos (100) e (101). Os tamanhos das estruturas cristalinas obtidas foi de ~23 nm para o Se e o Ga₂Se₈, e de ~31 nm para o GaSe₉. Em geral, estes resultados estão relacionados ao comprimento de coerência e fornecem um limite inferior para o tamanho das estruturas cristalinas [95], que neste caso é maior no GaSe₉.

As imagens de SEM dos filmes de Se, GaSe₉ e Ga₂Se₈ evaporados sobre o ZnO, antes e após o tratamento térmico, são apresentadas na Figura 7-9. Entre os filmes amorfos, observa-se a presença de esferas de tamanhos da ordem de 50 a 100 nm sobre os filmes de Ga_xSe_{1-x}, atribuídas à formação de aglomerados de gálio, o que indica que algumas ligações Ga-Se são quebradas no processo de evaporação física. Por outro lado, de modo geral, o Ga é

conhecido na literatura por possuir alta difusibilidade nos materiais. Assim, durante o tratamento térmico, possivelmente os átomos de Ga difundem para a estrutura do Se, alterando a morfologia dos filmes (embora não se tem informações sobre como os átomos de Ga se distribuem ao longo da estrutura cristalina do Se). Esta diferença é observada na comparação entre as Figura 7-9(d), (e) e (f), que correspondem aos filmes cristalinos de Se, GaSe₉ e Ga₂Se₈, respectivamente. Observa-se ainda a presença de aglomerados de Ga no filme de Ga₂Se₈, mesmo após o tratamento térmico, que indicam que nesta concentração há um excesso de Ga no material. Estes filmes também apresentam uma rugosidade maior em comparação com o Se e o GaSe₉.

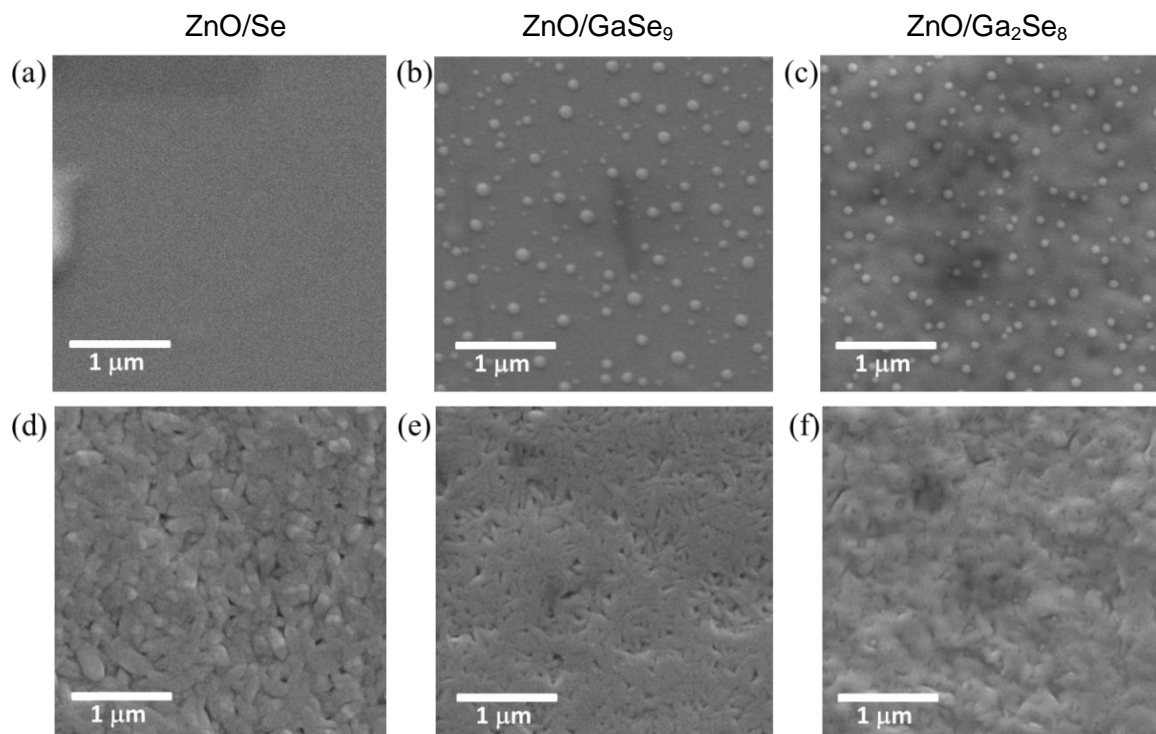


Figura 7-9. SEM dos filmes amorfos (a, b, c) e cristalinos, após o tratamento térmico (d, e, f) de Se (a, d); GaSe₉ (b, e) e; Ga₂Se₈ (c, f), evaporados sobre ZnO.

Os espectros de coeficiente de absorção dos filmes de Se, GaSe₉ e Ga₂Se₈, evaporados sobre o ZnO, são apresentados na Figura 7-10(a). Os filmes amorfos apresentam padrão semelhante de absorção, com valores de gap óptico de aproximadamente 2,0 – 2,1 eV. Nos filmes com estrutura cristalina observa-se uma diminuição do coeficiente de absorção com a adição de Ga. Além disso, o gap dos filmes cristalinos, obtidos a partir do gráfico de Tauc (Figura 7-10(b)), sofre uma pequena variação, com o maior valor para o filme de Se (1,88 eV), seguido do GaSe₉ (1,83 eV) e do Ga₂Se₈ (1,80 eV).

Em um estudo recente, El-Nahass e colaboradores [75] observaram que o gap de filmes cristalinos de GaSe diminui ao aumentar o percentual de Ga. Este efeito é atribuído à substituição de um elemento de alta eletronegatividade²¹, o Se (2,55), por outro de eletronegatividade menor, o Ga (1,81). Este processo causa o aumento de estados localizados na região de gap, que conseqüentemente diminui o gap óptico do filme.

Quando se compara estes valores com os resultados obtidos nos capítulos anteriores, observa-se pequenas variações entre os valores de gap obtidos, tanto para o Se quanto para o GaSe₉. Isso indica que no tratamento térmico a interface com o substrato influencia na formação da estrutura cristalina, responsável por estas alterações no espectro de absorção.

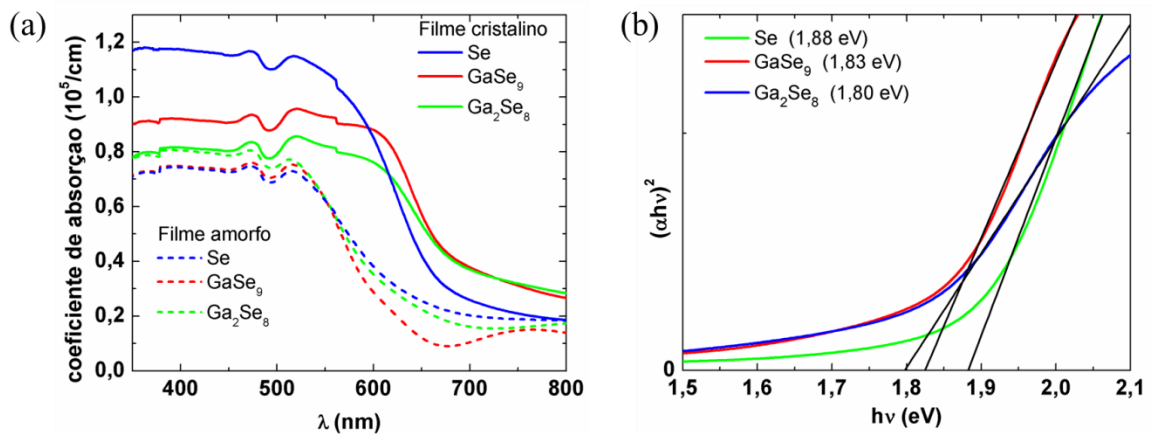


Figura 7-10. (a) Coeficientes de absorção em função do comprimento de onda para os filmes amorfos e cristalinos de Se, GaSe₉ e Ga₂Se₈. (b) Gráfico de Tauc e os respectivos ajustes lineares para a obtenção do gap dos filmes cristalinos.

As curvas representativas das medidas de $J - V$ dos diferentes dispositivos estão na Figura 7-11. Em geral, os dispositivos de GaSe₉ apresentam os melhores parâmetros fotovoltaicos entre os três materiais analisados. A Tabela 9 apresenta os resultados para os três materiais e o desvio-padrão obtido da média de seis dispositivos para cada estrutura.

²¹ Eletronegatividade é a tendência que um átomo possui de receber elétrons e formar um íon negativo [44].

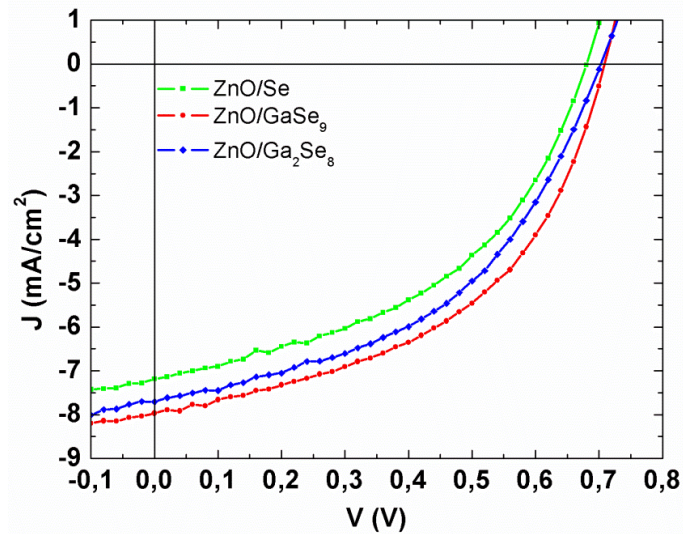


Figura 7-11. Curvas representativas $J - V$ das células solares baseadas em ZnO, Se e ligas de GaSe.

As células com Ga_2Se_8 apresentaram um V_{OC} ligeiramente maior, que pode ser atribuído ao valor maior da R_S , de $\sim 31 \Omega \text{ cm}^2$, em comparação com os outros dispositivos que apresentaram R_S da ordem de $20 \Omega \text{ cm}^2$. Este resultado é relacionado parcialmente à alteração no filme devido a maior concentração de Ga, como observado nas imagens de SEM. Em comparação com as estruturas discutidas anteriormente, observa-se um grande aumento na R_{SH} nos dispositivos de $\text{ZnO}/\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$, que influenciam no FF e mostram a efetividade da junção $p-n$ em relação a junção Schottky desenvolvida anteriormente.

Tabela 9. Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos de ZnO com Se, GaSe_9 e Ga_2Se_8 . Os valores entre parênteses representam o desvio-padrão obtidos da média de 6 dispositivos para cada configuração.

	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)	R_S ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{SH} ($10^2 \Omega \text{ cm}^2$)
Se	0,68 ($\pm 0,01$)	7,2 ($\pm 0,4$)	44 (± 1)	2,2 ($\pm 0,2$)	23 (± 5)	3,3 ($\pm 0,4$)
GaSe_9	0,70 ($\pm 0,02$)	7,9 ($\pm 0,4$)	48 (± 1)	2,7 ($\pm 0,1$)	21 (± 2)	3,8 ($\pm 0,4$)
Ga_2Se_8	0,71 ($\pm 0,02$)	7,7 ($\pm 0,1$)	46 (± 2)	2,5 ($\pm 0,1$)	31 (± 5)	3,5 ($\pm 0,4$)

Os espectros do $IPCE$ apresentam respostas semelhantes entre os três semicondutores, e situam-se nas respectivas faixas de absorção dos filmes. Em geral, os valores são maiores para o GaSe_9 , seguido do Ga_2Se_8 , em acordo com os parâmetros obtidos das medidas $J - V$. Observa-se uma queda abrupta na resposta dos dispositivos para comprimentos de onda abaixo de 400 nm, devido à maior absorção do filme de ZnO nesta faixa, em comparação com os dispositivos com Cs_2O .

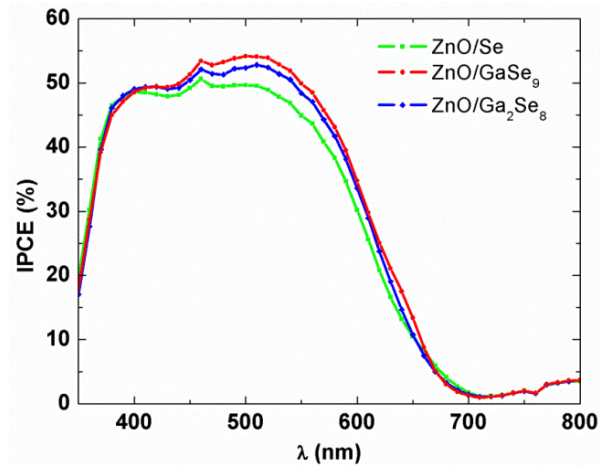


Figura 7-12. Espectro de *IPCE* dos dispositivos de ZnO/Se, ZnO/GaSe₉ e ZnO/Ga₂Se₈.

Os gráficos de Cole-Cole das medidas de impedância dos dispositivos sob iluminação, variando a tensão aplicada entre 0 e 1,0 V, são apresentados na Figura 7-13. Observa-se, em geral, um comportamento semelhante nos três dispositivos. No entanto, não foi possível ajustar os dados experimentais através do mesmo circuito elétrico utilizado anteriormente (Figura 5-13). Isso indica que o comportamento do dispositivo foi alterado, devido principalmente à junção *p-n* formada neste caso.

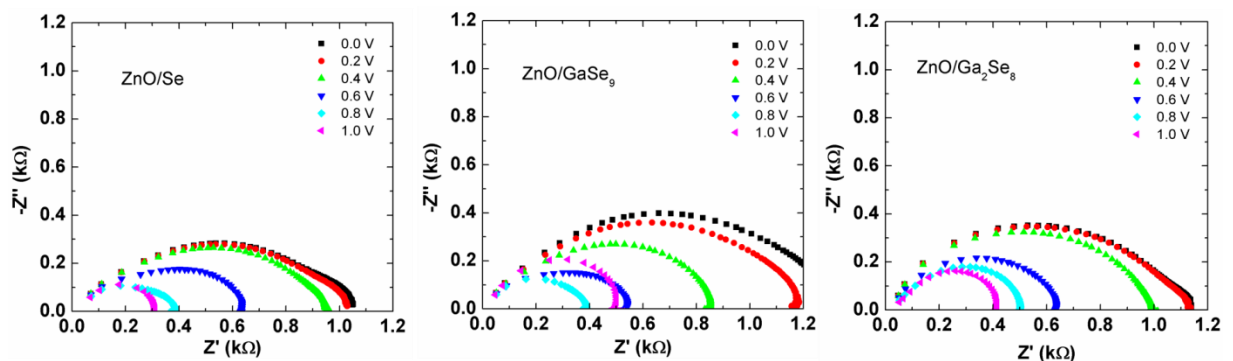


Figura 7-13. Gráficos de Cole-Cole de impedância para os dispositivos de ZnO/Se, ZnO/GaSe₉ e ZnO/Ga₂Se₈ sob iluminação.

Observa-se, através da análise dos resultados, que o processo de extração das cargas da camada ativa é mais rápido e eficiente em comparação com a estrutura com Cs₂O. Isso se deve em parte ao fato de que a camada ativa está quase completamente depleta e o campo elétrico intrínseco favorece esta rápida coleta das cargas fotogeradas. Neste caso o *CPE*, associado às capacitâncias nas regiões próximas aos eletrodos, perde sua função no ajuste das curvas. No entanto, necessita-se uma análise mais aprofundada para obter informações conclusivas através de outros circuitos que reproduzam os resultados experimentais.

Medidas de $J - V$ com diferentes intensidades de luz foram realizadas, com intensidades de 100, 50 e 10 mW/cm^2 . Curvas representativas do dispositivo de GaSe_9 são apresentadas na Figura 7-14(a), enquanto a Figura 7-14(b) mostra a variação do PCE e do FF para os três dispositivos, em função da intensidade de luz. Observa-se que as eficiências aumentam com a diminuição da intensidade de luz incidente nas três diferentes estruturas (um aumento médio de 0,3% no PCE para a intensidade de 10 mW/cm^2 , em comparação com a intensidade padrão de 100 mW/cm^2). O FF aumenta consideravelmente (de ~47% para ~50% no caso do GaSe_9), em parte devido à redução na perda de energia por resistividade (termo de dissipação J^2R). Esse aumento do PCE sob irradiações menos intensas é uma das vantagens das células de filmes finos em relação ao silício cristalino, visto que em condições reais, em geral a irradiação solar é muito menor que o padrão de 100 mW/cm^2 [2,10].

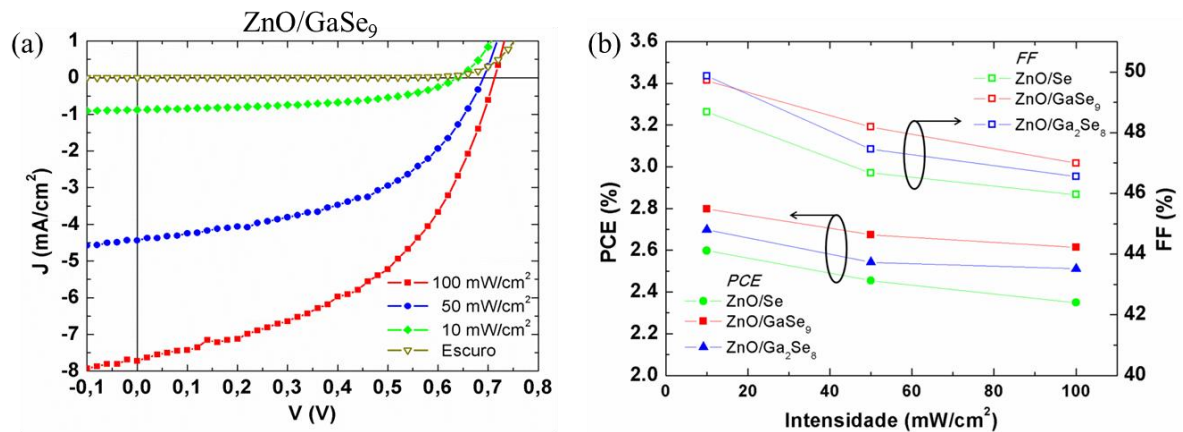


Figura 7-14. (a) Medidas de $J - V$ das células de ZnO/GaSe_9 para diferentes intensidades de luz. (b) Valores de PCE e FF para os dispositivos de ZnO e Se , GaSe_9 ou Ga_2Se_8 , sob diferentes intensidades de luz incidente.

Para obter informações sobre a estabilidade da junção ZnO/GaSe_9 , foram realizadas medidas das células solares por um período de 90 dias. Os dispositivos foram armazenados no escuro em uma dessecadora com baixo vácuo para evitar a oxidação causada pela alta umidade do ambiente, visto que nenhum encapsulamento do dispositivo foi realizado. As medidas foram realizadas em condições ambiente entre intervalos de ~15 dias. Observou-se que, apesar da variação entre os valores, o PCE do dispositivo permaneceu aproximadamente constante ao longo do período observado. O resultado mostra que a junção ZnO/GaSe_9 é estável e que os materiais não sofreram degradação no período analisado, sob estas condições.

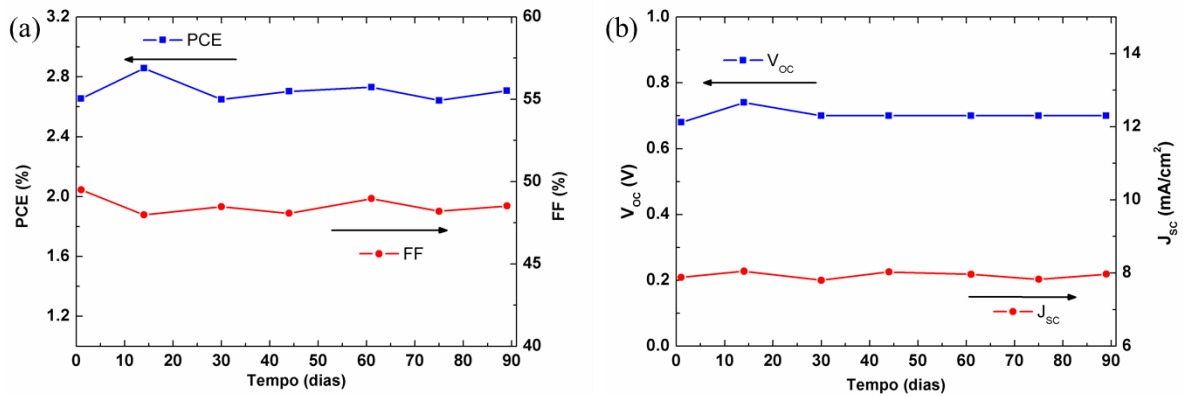


Figura 7-15. Evolução dos parâmetros fotovoltaicos para o dispositivo de ZnO/GaSe₉ ao longo de 90 dias. Em (a) PCE e FF ; em (b) V_{OC} e J_{SC} .

Em geral, a variação na eficiência ao longo do tempo é associada às variações das resistências de série e de shunt dos dispositivos. No entanto não foi observada uma tendência de aumento da R_S ou diminuição da R_{SH} (Figura 7-15(b)) causada por degradação do dispositivo, que implicaria na diminuição do PCE das células solares. Assim, apesar das pequenas variações observadas, os resultados obtidos são considerados nominalmente iguais.

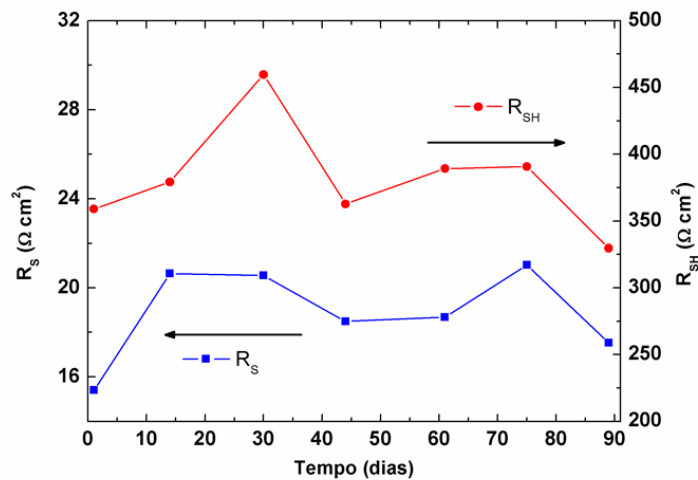


Figura 7-16. A evolução das resistências R_S e R_{SH} ao longo de 90 dias.

7.2 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para a estrutura formada por nanopartículas de ZnO e ligas de Ga_xSe_{1-x} mostram que, através da formação de uma junção $p-n$, cria-se um forte campo elétrico na região de depleção, que favorece a dissociação e transporte das cargas fotogeradas na camada ativa. Este resultado é comprovado pelo aumento no V_{OC} dos dispositivos. Em comparação com os dispositivos com Cs₂O, o V_{OC} aumentou de 0,6 V para 0,7 V na estrutura ZnO/GaSe₉.

Verificou-se que a eficiência é maximizada para a espessura de 300 nm da camada ativa de GaSe₉, valor próximo ao comprimento da zona de depleção, obtido das medidas de $C - V$. Com isso um PCE de 2,7 % foi obtido para a configuração ZnO/GaSe₉, valor ~50% maior quando comparado com a estrutura com Cs₂O. A análise ao longo de 90 dias mostrou que o PCE permanece constante, o que leva a concluir que a estrutura é estável, ou seja, não ocorrem reações entre o ZnO e o GaSe₉ que degradem o dispositivo.

A combinação entre a simplicidade da estrutura e a estabilidade do dispositivo demonstra a atratividade das células solares de GaSe₉. A Figura 7-17 apresenta um comparativo entre as curvas $J - V$ para as três diferentes estruturas investigadas. Observa-se que o aumento no PCE é fortemente relacionado ao aumento no V_{OC} , de 0,5 V para 0,7 V com o ZnO. Este aumento, caracterizado pelo potencial intrínseco da estrutura, influencia também no FF , juntamente com a otimização da espessura da camada ativa. Com isso, o FF aumento de 36 % para 48 %. A Tabela 10 sumariza os resultados obtidos.

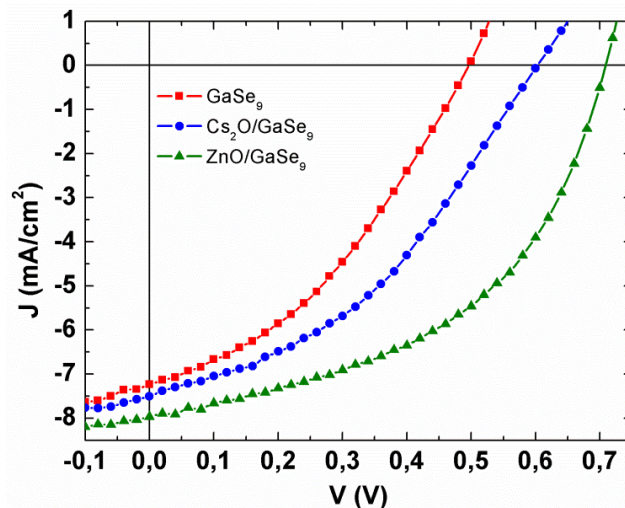


Figura 7-17. Comparativo entre as curvas $J - V$ para as diferentes estruturas com GaSe₉.

Tabela 10. Comparativo entre as estruturas à base de GaSe₉ desenvolvidas.

	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R_S (Ω cm ²)	R_{SH} ($10^2 \Omega$ cm ²)
GaSe ₉	0,50 (\pm 0,01)	7,6 (\pm 0,3)	36 (\pm 1)	1,4 (\pm 0,1)	36 (\pm 5)	1,9 (\pm 0,3)
Cs ₂ O/GaSe ₉	0,60 (\pm 0,02)	7,5 (\pm 0,3)	40 (\pm 2)	1,8 (\pm 0,1)	46 (\pm 8)	2,6 (\pm 0,3)
ZnO/GaSe ₉	0,70 (\pm 0,02)	7,9 (\pm 0,4)	48 (\pm 1)	2,7 (\pm 0,1)	21 (\pm 2)	3,8 (\pm 0,4)

Através destes resultados observa-se que uma das limitações da estrutura se deve à limitação da J_{SC} obtida, que é semelhante aos valores reportados nos capítulos anteriores. Ou seja, o processo de geração das cargas, que é dependente da quantidade de fótons absorvidos, necessita ser aperfeiçoado para aumentar o PCE dos dispositivos à base destas ligas de Se.

8 CONCLUSÕES

Nesta tese foi apresentada a metodologia do desenvolvimento e caracterização de células solares baseadas em ligas de Se produzidas por moagem mecânica. O objetivo foi mostrar que através do método de moagem mecânica, novos semicondutores podem ser sintetizados e utilizados em dispositivos com estruturas simples, obtendo valores razoáveis de eficiência e estabilidade.

Neste caso, foram discutidos os principais resultados obtidos de diferentes estruturas baseadas em filmes finos de $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$, mostrando o potencial destes materiais como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos, comparando com resultados obtidos com Se. As propriedades dos materiais e dispositivos foram analisadas através de diferentes técnicas, o que permitiu obter um conjunto robusto de dados. Baseado nestas informações foi possível modificar a estrutura e elevar os parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos.

Os resultados obtidos mostram que filmes evaporados a partir de ligas de Se, produzidas por moagem mecânica, podem ser utilizados como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos, devido às suas características como gap direto, alto coeficiente de absorção e boas propriedades de transporte de cargas. Através do conjunto de caracterizações realizadas, observou-se que a adição de Ga provoca modificações nas propriedades morfológicas e eletrônicas do Se, e quando utilizadas em células solares altera as propriedades eletrônicas e aumenta a eficiência dos dispositivos.

Os resultados apresentados no Capítulo 5, referentes à comparação entre o Se e a liga GaSe_9 , sugerem que os átomos de gálio presentes no filme de GaSe_9 alteram a textura dos filmes e melhoram as propriedades elétricas dos dispositivos. A partir das medidas de XRD, observou-se que ambos os filmes possuem uma estrutura cristalina hexagonal após o tratamento térmico, que aumenta as propriedades fotovoltaicas dos semicondutores. O aumento dos parâmetros fotovoltaicos da liga de GaSe_9 indicam que os átomos de Ga auxiliam no transporte e coleta das cargas fotogeradas, diminuindo processos de recombinação. Medidas de impedância mostraram que o dispositivo de Se apresenta uma barreira adicional que dificulta a coleta das cargas fotogeradas. Estas medidas orientaram as discussões acerca dos processos eletrônicos que governam os dispositivos. Os resultados apresentados neste capítulo formam o artigo “*Morphological, optical and electrical properties of GaSe_9 films and its application in photovoltaic devices*” publicado no periódico *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [129].

Devido à simplicidade da estrutura desenvolvida, algumas opções de estruturas puderam ser analisadas utilizando os semicondutores baseados em Se. No Capítulo 6, a adição do Cs_2O nas células solares mostrou-se uma estratégia eficiente, visto que provocou o aumento do potencial intrínseco dos dispositivos através da alteração da barreira Schottky na interface com o eletrodo de FTO. Através desta simples variação um aumento de ~30% foi observado nos dispositivos. A partir dos dados de impedância e da análise do módulo elétrico, foi possível identificar diferenças nos processos dinâmicos de geração, transporte e coleta das cargas fotogeradas entre o Se e o GaSe_9 . Neste caso, os resultados mostram que a geração e coleta das cargas fotogeradas é mais eficiente no GaSe_9 , ou seja, os elétrons são extraídos rapidamente, antes de recombinar. Os resultados apresentados neste capítulo compõem o artigo “*Influence of an interfacial cesium oxide thin layer in the performance and internal dynamic processes of GaSe_9 solar cells*”, publicado no periódico *Solar Energy Materials and Solar Cells* [130].

Finalmente, no Capítulo 7, substituiu-se o Cs_2O por nanopartículas de ZnO , alterando a estrutura de uma junção Schottky para uma junção $p-n$. A boa adesão da camada de GaSe_9 no ZnO possibilitou a análise da eficiência em função da espessura da camada ativa, obtendo um PCE de ~2,7% para uma espessura de 300 nm, espessura aproximada da zona de depleção obtida das medidas de $C - V$. Esta eficiência está relacionada ao forte campo elétrico formado pela junção $p-n$. Observou-se que as propriedades de absorção dos filmes dependem da concentração de gálio na liga, com o coeficiente de absorção atingindo valores menores para maiores concentrações de Ga. A análise ao longo do período de 90 dias mostrou a estabilidade dos dispositivos de GaSe_9 , parâmetro este importante na escolha de materiais e estruturas para aplicações em escala comercial. Estes resultados formam um manuscrito atualmente em preparação.

Ao longo deste trabalho, foram apresentados caminhos para o aumento da eficiência de células solares baseadas em Se e ligas de GaSe . Os resultados apresentados mostram a importância de se obter um conjunto consistente de informações através de diferentes métodos, cuja análise auxilia na identificação de fatores que limitam a eficiência e nas possíveis alternativas de solução. Observa-se que os valores da corrente de curto-circuito, semelhantes para todas as estruturas desenvolvidas, é um dos principais limitadores da eficiência dos dispositivos. Ou seja, o processo de geração e coleta das cargas fotogeradas é ineficiente e precisa ser aumentado para que os dispositivos atinjam valores de eficiência mais atrativos, o que pode ser feito através da junção com materiais de alta geração de cargas,

como perovskitas. Por outro lado, a estabilidade dos dispositivos é um dos pontos positivos observados.

9 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

De uma forma geral, as células solares foram desenvolvidas em estruturas simples, e os resultados apresentados podem orientar no desenvolvimento de novos materiais e estruturas visando melhorar a eficiência e estabilidade dos dispositivos. Com base nos conhecimentos adquiridos ao longo deste estudo, observa-se algumas propostas de trabalhos que podem ser realizadas para a complementação dos resultados e/ou abrir novas possibilidades de pesquisas. Entre elas sugere-se os pontos descritos abaixo:

- Caracterizar o processo de difusão do Ga no Se devido ao processo de tratamento térmico, dada a característica de alta difusibilidade do Ga.
- Fazer medidas de RBS (Rutherford Back-Scattering) (Espectroscopia de retrodispersão de Rutherford) e EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) nos filmes de $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ para obter informações sobre a distribuição do Ga no interior do filme de Se.
- Investigar a dinâmica do processo de cristalização das ligas de $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$.
- Diminuir a concentração de gálio da liga $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$, analisando as mudanças nas propriedades elétricas e morfológicas através dos estudos desenvolvidas no trabalho anterior, visando um valor ideal para a otimização da eficiência do dispositivo através da redução de defeitos e consequente aumento da J_{SC} .
- Aumentar a temperatura para a cristalização das nanopartículas de ZnO.
- Combinar os filmes de $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ com filmes de perovskitas, em estruturas bicamada, visando aumentar a fotocorrente do dispositivo de $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$, e, por outro lado, aumentar a estabilidade e reprodutibilidade das células de perovskitas.
- Analisar o gap dos filmes a base de ligas de Se, com o objetivo de encontrar materiais com valores próximos ao valor ideal de Shockley-Queisser, de ~1,45 eV.
- Desenvolver fotodetectores, transistores e fototransistores utilizando ligas de Se como semicondutor.
- Modificar o processo de moagem mecânica para produzir nanopartículas de Se e ligas de Se, através da inserção de solventes adequados no moinho. Neste caso as nanopartículas podem ser dispersas em solução e os filmes depositados por spin-coating, o que facilita a produção em larga escala através de métodos de impressão.

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N.S. Lewis, Research opportunities to advance solar energy utilization, *Science* 351 (2016) 353.
- [2] J. Jean, P.R. Brown, R.L. Jaffe, T. Buonassisi, V. Bulovic, Pathways for solar photovoltaics, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 1200.
- [3] S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, Conjugated polymer-based organic solar cells, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1324.
- [4] F.C. Krebs, Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 93 (2009) 394.
- [5] O.A. Abdulrazzaq, V. Saini, S. Bourdo, E. Dervishi, A.S. Biris, Organic Solar Cells: A Review of Materials, Limitations, and Possibilities for Improvement, *Part. Sci. Technol.* 31 (2013) 427.
- [6] M. Saliba, T. Matsui, K. Domanski, J.-Y. Seo, A. Ummadisingu, S.M. Zakeeruddin, J.-P. Correa-Baena, W.R. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, M. Grätzel, Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance, *Science* 354 (2016) 206.
- [7] W.S. Yang, J.H. Noh, N.J. Jeon, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. Il Seok, High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange, *Science* 348 (2015).
- [8] B.-A. Chen, J.-T. Lin, N.-T. Suen, C.-W. Tsao, T.-C. Chu, Y.-Y. Hsu, T.-S. Chan, Y.-T. Chan, J.-S. Yang, C.-W. Chiu, H.M. Chen, In Situ Identification of Photo- and Moisture-Dependent Phase Evolution of Perovskite Solar Cells, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 342.
- [9] Y. Zhao, M. Boccard, S. Liu, J. Becker, X.-H. Zhao, C.M. Campbell, E. Suarez, M.B. Lassise, Z. Holman, Y.-H. Zhang, Monocrystalline CdTe solar cells with open-circuit voltage over 1 V and efficiency of 17%, *Nat. Energy.* 1 (2016) 16067.
- [10] L. Wang, D.-B. Li, K. Li, C. Chen, H.-X. Deng, L. Gao, Y. Zhao, F. Jiang, L. Li, F. Huang, Y. He, H. Song, G. Niu, J. Tang, Stable 6%-efficient Sb₂Se₃ solar cells with a ZnO buffer layer, *Nat. Energy* 2 (2017) 17046.
- [11] NREL Efficiency Chart, <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png> (acessado em 21 de novembro de 2017).
- [12] W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 510.
- [13] S. Rühle, Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells, *Sol. Energy.* 130 (2016) 139.

- [14] D.-J. Xue, S. Liu, C.-M. Dai, S. Chen, C. He, L. Zhao, J.-S. Hu, L.-J. Wan, GeSe Thin-Film Solar Cells Fabricated by Self-Regulated Rapid Thermal Sublimation, *J. Am. Chem. Soc.* (2016).
- [15] I.M. Dharmadasa, *Advance in Thin-Film Solar Cell*, 1^a ed., Taylor e Francis, Nova Jersey, 2012.
- [16] V.R.M. Reddy, S. Gedi, B. Pejjai, C. Park, Perspectives on SnSe-based thin film solar cells: a comprehensive review, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 5491.
- [17] S. Fonash, *Solar Cell Device Physics*, 3^a ed., Elsevier, Mariland, 2003.
- [18] P. Würfel, *Physics of Solar Cells*, 2^a ed., Wiley, Berlim, 2005.
- [19] S.M. Sze, K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3^a ed., Wiley, Hoboken, 2007.
- [20] K. Adrian, *Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes*, 1^a ed., Wiley, Nova Iorque, 2011.
- [21] D. Abou-Ras, T. Kirchartz, U. Rau, *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*, 1^a ed., Wiley, Londres, 2011.
- [22] R. Neville, *Solar Energy Conversion: The Solar Cell*, 1^a ed., Elsevier, Mariland, 1994.
- [23] J. Frenkel, On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semiconductors, *Phys. Rev.* 54 (1938) 647.
- [24] Y. Miyajima, V. Stolojan, D. Cox, Electrical conduction mechanism in laser deposited amorphous carbon, *Thin Solid Films.* (2007) 257.
- [25] J. Nelson, *The physics of Solar Cell*, 1^a ed., Imperial College Press, London, 2003.
- [26] G.W. Neudeck, *The PN junction diode*, 2.^a ed., Addison-Wesley Publishing, Nova Iorque, 1989.
- [27] J.G. Speight, *Lange's Handbook Of Chemistry*, 16.^a ed., McGraw-Hill, Nova Iorque, 2005.
- [28] F. Jamali-Sheini, M. Cheraghizade, R. Yousefi, SnS nanosheet films deposited via thermal evaporation: The effects of buffer layers on photovoltaic performance, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 154 (2016) 49.
- [29] A. Moliton, J.-M. Nunzi, How to model the behaviour of organic photovoltaic cells, *Polym. Int.* 55 (2006) 583.
- [30] [http://www.wikipedia.com/solar_spectrum.](http://www.wikipedia.com/solar_spectrum), (acessado em 22 de março de 2017).
- [31] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2.^a ed., Wiley, Nova Jersey, 2005.

- [32] W. Liu, Y. Zhang, Electrical characterization of TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ heterojunction solar cells, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 10244.
- [33] L. Xu, Y.-J. Lee, J.W.P. Hsu, Charge collection in bulk heterojunction organic photovoltaic devices: An impedance spectroscopy study, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 123904.
- [34] H. Bayhan, A. Sertap Kavasoglu, Study of CdS/Cu(In, Ga)Se₂ heterojunction interface using admittance and impedance spectroscopy, *Sol. Energy*. 80 (2006) 1160.
- [35] M. Glatthaar, M. Riede, N. Keegan, K. Sylvester-Hvid, B. Zimmermann, M. Niggemann, A. Hinsch, A. Gombert, Efficiency limiting factors of organic bulk heterojunction solar cells identified by electrical impedance spectroscopy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 91 (2007) 390.
- [36] Y. Zhang, W. Liu, F. Tan, Y. Gu, The essential role of the poly(3-hexylthiophene) hole transport layer in perovskite solar cells, *J. Power Sources*. 274 (2015) 1224.
- [37] A. Pockett, G.E. Eperon, T. Peltola, H.J. Snaith, A. Walker, L.M. Peter, P.J. Cameron, Characterization of planar lead halide perovskite solar cells by impedance spectroscopy, open-circuit photovoltage decay, and intensity-modulated photovoltage/photocurrent spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 3456.
- [38] L. Ke, N. Zhang, E. Low, R. Wang, Z.M. Kam, X. Wang, B. Liu, J. Zhang, Organic photovoltaic annealing process analysis using impedance spectroscopy, *Sol. Energy*. 144 (2017) 367.
- [39] B.J. Leever, C.A. Bailey, T.J. Marks, M.C. Hersam, M.F. Durstock, In situ characterization of lifetime and morphology in operating bulk heterojunction organic photovoltaic devices by impedance spectroscopy, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 120.
- [40] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, I. Mora-Seró, J. Bisquert, Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 9083.
- [41] M. de S. Góes, Análise de nanoestruturas por espectroscopia de impedância para células fotoeletroquímicas, Tese de Doutorado, UNESP, 2010.
- [42] O.E. Barcia, E. D'Elia, I. Frateur, O.R. Mattos, N. Pébère, B. Tribollet, Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes, *Electrochim. Acta*. 47 (2002) 2109.
- [43] A.K. Roy, K. Prasad, A. Prasad, Electrical Conduction in (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}BaTiO₃(0<x<1) Ceramic by Complex Impedance/Modulus Spectroscopy, *ISRN Ceram.* 2013 (2013) 1.
- [44] A.J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz, eds., *Electrochemical Dictionary*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012.
- [45] O. Pakma, N. Serin, T. Serin, Ş. Altındal, Influence of frequency and bias voltage on

- dielectric properties and electrical conductivity of Al/TiO₂/p-Si/p + (MOS) structures, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (2008) 215103.
- [46] R. Maeda, H. Tokairin, H. Ikeda, J. Takahashi, Y. Yoshida, Carrier Dynamics of p-n Heterojunction Organic Photovoltaic Cells Analyzed by a Novel Graphic Representation of Impedance Spectroscopy, *Adv. Mater. Phys. Chem.* 5 (2015) 1.
- [47] A.A. Bark, A.M. North, G. Kossmehl, Charge carrier hopping in poly(arylenevinylenes), *Eur. Polym. J.* 13 (1977) 799.
- [48] W.C. Cooper, *The Physics of Selenium and Tellurium*, 2^a ed., Elsevier, Nova Iorque, 1969.
- [49] R. Scheer, H. Schock, *Chalcogenide photovoltaics*, 1^a ed., Wiley, Nova Iorque, 2011.
- [50] S.O. Kasap, P. Capper, eds., *Handbook of Electronic and Photonic Materials*, 1.^a ed., Springer, Londres, 2007.
- [51] M.A. Gilleo, Optical Absorption and Photoconductivity of Amorphous and Hexagonal Selenium, *J. Chem. Phys.* 19 (1951) 1291.
- [52] S. Imura, T. Watabe, K. Miyakawa, K. Hagiwara, H. Ohtake, M. Kubota, Effects of grain refinement on surface enhancement of thin-film chlorine-doped crystalline selenium, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 7064.
- [53] M.A. Popescu, *Non-crystalline Chalcogenides*, 1.^a ed., Kluwer Academic Publishers, Moscou, 2002.
- [54] R. Zallen, *The physics of amorphous solids*, 1^a ed., Wiley, Nova Iorque, 1983.
- [55] C.E. Fritts, On the Fritts Selenium Cells and Batteries, *Van Nostrands Eng. Mag.* 32 (1885) 388.
- [56] A. Kunioka, T. Nakada, High-efficiency selenium photovoltaic solar cells, *Jpn. J. Appl. Phys.* 21 (1982) 73.
- [57] T. Nakada, A. Kunioka, Efficient ITO/Se Heterojunction Solar Cells, *Jpn. J. Appl. Phys.* 23 (1984) 587.
- [58] T. Nakada, A. Kunioka, Polycrystalline Thin-Film TiO₂/Se Solar Cells, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24 (1985) 536.
- [59] D.-C. Nguyen, S. Tanaka, H. Nishino, K. Manabe, S. Ito, 3-D solar cells by electrochemical-deposited Se layer as extremely-thin absorber and hole conducting layer on nanocrystalline TiO₂ electrode, *Nanoscale Res. Lett.* 8 (2013) 8.
- [60] K. Wang, Y. Shi, H. Zhang, Y. Xing, Q. Dong, T. Ma, Selenium as a photoabsorber for inorganic-organic hybrid solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 23316.
- [61] M. Zhu, F. Hao, L. Ma, T.-B. Song, C.E. Miller, M.R. Wasielewski, X. Li, M.G.

- Kanatzidis, Solution-Processed Air-Stable Mesoscopic Selenium Solar Cells, *ACS Energy Lett.* 1 (2016) 469.
- [62] J.J. Loferski, Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion, *J. Appl. Phys.* 27 (1956) 777.
- [63] P.R. Soni, *Mechanical alloying - Fundamentals and applications*, 1.^a ed., Cambridge Science, Cambridge, 2001.
- [64] A.E. Zaghi, M. Buffiere, G. Brammertz, M. Batuk, N. Lenaers, B. Kniknie, J. Hadermann, M. Meuris, J. Poortmans, J. Vleugels, Mechanical synthesis of high purity Cu-In-Se alloy nanopowder as precursor for printed CISE thin film solar cells, *Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 1254.
- [65] C.P. Liu, C.L. Chuang, Fabrication of copper-indium-gallium-diselenide absorber layer by quaternary-alloy nanoparticles for solar cell applications, *Sol. Energy.* 86 (2012) 2795.
- [66] K. Zeng, D.-J. Xue, J. Tang, Antimony selenide thin-film solar cells, *Semicond. Sci. Technol.* 31 (2016) 63001.
- [67] K.F. El-Rahmann, A.A.A. Darwish, E.A.A. El-Shazly, Electrical and photovoltaic properties of SnSe/Si heterojunction, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 25 (2014) 123.
- [68] S.E. Al Garni, A.A.A. Darwish, Photovoltaic performance of TCVA-InSe hybrid solar cells based on nanostructure films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 160 (2017) 335.
- [69] E. Barrios-Salgado, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Chemically Deposited SnSe Thin Films: Thermal Stability and Solar Cell Application, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 3 (2014) Q169.
- [70] D. V. Shinde, S.-K. Min, M.-M. Sung, N.K. Shrestha, R.S. Mane, S.-H. Han, Photovoltaic properties of nanocrystalline SnSe–CdS, *Mater. Lett.* 115 (2014) 244.
- [71] Y. Zhou, M. Leng, Z. Xia, J. Zhong, H. Song, X. Liu, B. Yang, J. Zhang, J. Chen, K. Zhou, J. Han, Y. Cheng, J. Tang, Solution-processed antimony selenide heterojunction solar cells, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 4.
- [72] M. Teena, A.G. Kunjomana, K. Ramesh, R. Venkatesh, N. Naresh, Architecture of monophase InSe thin film structures for solar cell applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 166 (2017) 190.
- [73] M. Husain, Z.H. Khan, P.K. Bhatnagar, Ga₄₀Se₆₀: a material for photovoltaic applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 55 (1998) 11.
- [74] M. Ilyas, M. Zulfeqar, Z.H. Khan, M. Husain, Dielectric properties of a-Gax Se_{100-x} alloys, *Phys. B.* 254 (1998) 57.
- [75] M.M. El-Nahass, I.T. Zedan, A.A. Atta, Effect of Ga addition on optical properties of crystalline Ga₂₀Se₈₀ system, *Optik (Stuttg).* 125 (2014) 6136.

- [76] M. Ohyama, Electrical and Optical Properties of GaSe Thin Films, *J. Mater. Sci. Technol.* 13 (1997) 299.
- [77] A.F. Qasrawi, H.K. Khanfar, R.R.N. Kmail, Optical conduction in amorphous GaSe thin films, *Optik (Stuttg.)* 127 (2016) 5193.
- [78] M. Di Giulio, G. Micocci, P. Siciliano, A. Tepore, Photoelectronic and optical properties of amorphous gallium-selenide thin films, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 4231.
- [79] M.A. Afifi, A.E. Bekheet, I.T. Zedan, Determination and analysis of optical constants for Ga₂Se₃ films near absorption edge, *Phys. B.* 325 (2003) 308.
- [80] M.C. Siqueira, K.D. Machado, R.N.A. Maia, R.M.T. Araujo, J.P.M. Serbena, I.A. Hümmelgen, S.F. Stolf, EXAFS investigations on amorphous GaSe₉ thin films, *J. Non. Cryst. Solids.* 447 (2016) 233.
- [81] M.C. Siqueira, R.N.A. Maia, R.M.T. Araujo, K.D. Machado, S.F. Stolf, Structural and thermal investigations of an amorphous GaSe₉ alloy using EXAFS, cumulant expansion, and reverse Monte Carlo simulations, *J. Chem. Phys.* 142 (2015) 54502.
- [82] M.C. Siqueira, R.N.A. Maia, R.M.T. Araujo, K.D. Machado, S.F. Stolf, J.C. Lima, C.M. Poffo, Determination of thermal and photothermal properties of an amorphous GaSe₉ alloy, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 83514.
- [83] M.C. Siqueira, K.D. Machado, J.P.M. Serbena, I.A. Hümmelgen, S.F. Stolf, C.G.G. Azevedo, J.H.D. Silva, Electronic and optical properties of amorphous GaSe thin films, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 7379.
- [84] M.C. Siqueira, *Produção e Caracterização da Liga Semicondutora GaSe₉*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2015.
- [85] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak, eds., *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2^a ed., ASM International, Ohio, 1990.
- [86] D.J. Late, B. Liu, J. Luo, A. Yan, H.S.S.R. Matte, M. Grayson, C.N.R. Rao, V.P. Dravid, GaS and GaSe ultrathin layer transistors, *Adv. Mater.* 24 (2012) 3549.
- [87] P. Hu, Z. Wen, L. Wang, P. Tan, K. Xiao, Synthesis of few-layer GaSe nanosheets for high performance photodetectors, *ACS Nano.* 6 (2012) 5988.
- [88] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, 1^a ed., Academic Press, San Diego, 1992.
- [89] G. Bradshaw, A.J. Hughes, Etching methods for indium oxide/tin oxide films, *Thin Solid Films.* 33 (1976) 5.
- [90] T.R. Briere, A.H. Sommer, Low-work-function surfaces produced by cesium carbonate decomposition, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 3547.
- [91] A.C.B. Tavares, Transistor vertical orgânico análogo a uma estrutura: semicondutor

- tipo n/ metal / semiconductor tipo p, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2014.
- [92] W.C.H. Choy, ed., *Organic Solar Cells*, Springer, Londres, 2013.
- [93] A.C.B. Tavares, J.P.M. Serbena, I.A. Hümmelgen, M.S. Meruvia, All-organic vertical transistor in an analogous n-semiconductor/metal/p- semiconductor trilayer structure, *Org. Electron.* 15 (2014) 738.
- [94] D.Y. Liu, T.L. Kelly, Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques, *Nat. Photonics.* 8 (2014) 133.
- [95] S. Chatterjee, S.K. Saha, A.J. Pal, Formation of all-oxide solar cells in atmospheric condition based on Cu₂O thin-films grown through SILAR technique, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 147 (2016) 17.
- [96] L. Micaroni, F.C. Nart, I.A. Hümmelgen, Considerations about the electrochemical estimation of the ionization potential of conducting polymers, *J. Solid State Electrochem.* 7 (2003) 55.
- [97] F.M. Nodari, R.L. Patyk, L.S. Roman, A.R.V. Benvenho, I.A. Hümmelgen, E.K.C. Yoshikawa, J. Gruber, Electrical and optical properties of poly(2-dodecanoylsulfanyl-p-phenylenevinylene) and its application in electroluminescent devices, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 21 (2010) 1235.
- [98] B.E. Warren, *X-ray diffraction*, 2^a ed., Addison-Wesley Publishing, Nova Iorque, 1990.
- [99] R.H. Bube, *Photoelectronic properties of semiconductors*, 1^a ed., Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1992.
- [100] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, 1^a ed., Plenum, Nova Iorque, 1974.
- [101] J.I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, 1^a ed., Dover Publications, Nova Iorque, 1975.
- [102] I.F. Al-Hamarnah, B.N. Bulos, M.M. Abdul-Gader Jafar, Effect of isothermal annealing and visible-light illumination on the AC-impedance behavior of undoped selenium thin films, *J. Non. Cryst. Solids.* 355 (2009) 305.
- [103] ICDD International Center for Diffraction Data. Card no. 73-0465, 1997.
- [104] T. Kirchartz, J. Bisquert, I. Mora-Sero, G. Garcia-Belmonte, Classification of solar cells according to mechanisms of charge separation and charge collection, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 4007.
- [105] S.R. Das, K.L. Chopra, *Thin Film Solar Cells*, 1^a ed., Springer US, 1983.
- [106] A.K. Bhatnagar, K.V. Reddy, V. Srivastava, Optical energy gap of amorphous selenium: effect of annealing, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 18 (1985) L149.

- [107] A. Andersson, N. Johansson, P. Bröms, N. Yu, D. Lupo, W.R. Salaneck, Fluorine tin oxide as an alternative to indium tin oxide in polymer LEDs, *Adv. Mater.* 10 (1998) 859.
- [108] S. Sinha, S.K. Chatterjee, J. Ghosh, A.K. Meikap, Semiconducting selenium nanoparticles: structural, electrical characterization, and formation of a back-to-back Schottky diode device, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 1.
- [109] J. Kublitski, A.C.B. Tavares, J.P.M. Serbena, Y. Liu, B. Hu, I.A. Hümmelgen, Electrode material dependent p- or n-like thermoelectric behavior of single electrochemically synthesized poly(2,2 bithiophene) layer application to thin film thermoelectric generator, *J. Solid State Electrochem.* 20 (2016) 2191.
- [110] M.-S. Kim, B.-G. Kim, J. Kim, Effective variables to control the fill factor of organic photovoltaic cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 1 (2009) 1264.
- [111] G. Garcia-Belmonte, A. Munar, E.M. Barea, J. Bisquert, I. Ugarte, R. Pacios, Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy, *Org. Electron.* 9 (2008) 847.
- [112] J. Xiong, J. Yang, B. Yang, C. Zhou, X. Hu, H. Xie, H. Huang, Y. Gao, Efficient and stable inverted polymer solar cells using TiO₂ nanoparticles and analyzed by Mott-Schottky capacitance, *Org. Electron.* 15 (2014) 1745.
- [113] M. Leng, M. Luo, C. Chen, S. Qin, J. Chen, J. Zhong, J. Tang, Selenization of Sb₂Se₃ absorber layer: An efficient step to improve device performance of CdS/Sb₂Se₃ solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 83905.
- [114] L. Ke, N. Zhang, E. Low, R. Wang, Z.M. Kam, X. Wang, B. Liu, J. Zhang, Organic photovoltaic initial stage degradation analysis using impedance spectroscopy, *Synth. Met.* 202 (2015) 63.
- [115] M.A. Haque, A.D. Sheikh, X. Guan, T. Wu, Metal Oxides as Efficient Charge Transporters in Perovskite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 1602803 (2017) 1602803.
- [116] M.H. Chen, C.I. Wu, The roles of thermally evaporated cesium carbonate to enhance the electron injection in organic light emitting devices, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 1.
- [117] G. Li, C.W. Chu, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yang, Efficient inverted polymer solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 23.
- [118] Y. Zhang, W. Cui, Y. Zhu, F. Zu, L. Liao, S. Lee, B. Sun, High efficiency hybrid PEDOT:PSS/nanostructured silicon Schottky junction solar cells by doping-free rear contact, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 297.
- [119] C.I. Wu, C.T. Lin, Y.H. Chen, M.H. Chen, Y.J. Lu, C.C. Wu, Electronic structures and electron-injection mechanisms of cesium-carbonate-incorporated cathode structures for organic light-emitting devices, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 1.
- [120] J. Huang, Z. Xu, Y. Yang, Low-work-function surface formed by solution-processed

- and thermally deposited nanoscale layers of cesium carbonate, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 1966.
- [121] Z. Xu, Y. Wu, B. Hu, Dissociation processes of singlet and triplet excitons in organic photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 2004.
- [122] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, eds., *Transparent Conductive Zinc Oxide. Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, 1^a ed., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 2008.
- [123] R. Zhang, C. Fei, B. Li, H. Fu, J. Tian, G. Cao, Continuous Size Tuning of Monodispersed ZnO Nanoparticles and Its Size Effect on the Performance of Perovskite Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 9785.
- [124] J. You, L. Meng, T.-B. Song, T.-F. Guo, Y. (Michael) Yang, W.-H. Chang, Z. Hong, H. Chen, H. Zhou, Q. Chen, Y. Liu, N. De Marco, Y. Yang, Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers, *Nat. Nanotechnol.* 11 (2015) 1.
- [125] Y. Noh, S. Na, S. Kim, Inverted polymer solar cells including ZnO electron transport layer fabricated by facile spray pyrolysis, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 117 (2013) 139.
- [126] E.C. Choi, J. Cha, D. Jung, B. Hong, Structural, Electrical, and Optical Properties of ZnO Film Used as Buffer Layer for CIGS Thin-Film Solar Cell, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16 (2016) 5087.
- [127] ICDD International Center for Diffraction Data. Card no. 75-576, 1997.
- [128] R. Guinebretière, *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*, 1^a ed., Lavoisier, Londres, 2006.
- [129] A. Hoff, I. Cruz-Cruz, M.C. Siqueira, K.D. Machado, I.A. Hümmelgen, Morphological, optical and electrical properties of GaSe9 films and its application in photovoltaic devices, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2016) 2241.
- [130] A. Hoff, I. Cruz-Cruz, M.C. Siqueira, K.D. Machado, I.A. Hümmelgen, Influence of an interfacial cesium oxide thin layer in the performance and internal dynamic processes of GaSe9 solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 171 (2017) 1.
- [131] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Física Do Estado Sólido*, Cengage Learning, 2011.