

Influência da temperatura de deposição nas propriedades de filmes de disseleneto de cobre e índio depositados por spray-pirólise

Influence of the deposition temperature on the properties of copper and indium diselenide films deposited by spray-pyrolysis

Carla de Souza Manhanini ¹, Herval Ramos Paes Junior ²

Laboratório de Materiais Avançados/CCT- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF

Av. Alberto Lamego, 2000, Parque Califórnia – Campos dos Goytacazes – RJ
carlamanhanini@gmail.com hervalpaes@gmail.com

RESUMO

Os filmes $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ foram depositados em substrato de vidro pela técnica de spray-pirólise, para utilização como camada absorvedora de células fotovoltaicas. Foram adotados os seguintes parâmetros de deposição: temperatura de substrato entre 250 e 400°C, fluxo da solução precursora de 1 mL/min e tempo de deposição de 30 min. As propriedades estruturais, elétricas, morfológicas e óticas dos filmes preparados foram analisadas em função da variação da temperatura de substrato. A análise por difração de raios X mostrou que os picos mais intensos são de orientação (204/220) e que os filmes possuem as fases de CuSe, CuSe_2 e CuInSe_2 . Para o processo de condução elétrica foi observada uma única energia de ativação com valor médio de 0,73 eV. A resistência de folha variou entre 0,277 a 0,576 $\text{M}\Omega/\square$. Os valores de resistividade elétrica apresentaram pequenas variações tendo um valor médio de 1,44 $\text{K}\Omega\text{m}$. As análises da morfologia dos filmes realizadas por microscopia confocal revelaram que de um modo geral as amostras apresentam-se sem trincas, sendo que as superfícies dos filmes com maior temperatura de deposição foram mais uniformes. A caracterização ótica foi realizada no intervalo de comprimento de onda de 350 a 1100 nm e os filmes apresentaram coeficiente de absorção na ordem de 10^3 cm^{-1} no comprimento de onda de 550 nm e gap ótico com valor médio de 1,5 eV.

Palavras-chave: Spray-pirólise, camada absorvedora, disseleneto de cobre e índio.

ABSTRACT

The $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ films were deposited on a glass substrate by the spray-pyrolysis technique, for use as a photovoltaic cell absorber layer. The following deposition parameters were adopted: substrate temperature between 250 and 400°C, precursor solution flow of 1 mL/min and deposition time of 30 min. The structural, electrical, morphological and optical properties of the prepared films were analyzed as a function of substrate temperature variation. X-ray diffraction analysis showed that the most intense peaks are oriented (204/220) and that the films have CuSe, CuSe_2 and CuInSe_2 phases. For the electric conduction process, a single activation energy with an average value of 0.73 eV was observed. Sheet resistance ranged from 0.277 to 0.576 $\text{M}\Omega/\square$. The values of electrical resistivity presented small variations having an average value of 1.44 $\text{K}\Omega\text{m}$. The analysis of the morphology of the films made by confocal microscopy revealed that in general the samples presented no cracks, and the surfaces of films with higher deposition temperature were more uniform. The optical characterization was performed in the wavelength range of 350 to 1100 nm and the films had an absorption coefficient in the order of 10^3 cm^{-1} at the wavelength of 550 nm and optical gap with an average value of 1.5 eV.

Keywords: Spray-pyrolysis, absorber layer, copper and indium diselenide

1. INTRODUÇÃO

A demanda energética incentiva à aplicação de fontes alternativas de energia como a conversão fotovoltaica. Assim tem-se o desenvolvimento acelerado da indústria fotovoltaica, visando ampliar os horizontes para utilização em massa da energia solar como opção energética. Os maiores desafios que o setor enfrenta são a redução de custos dos sistemas fotovoltaicos e a eficiência de conversão. As novas tecnologias em desenvolvimento, principalmente a de filmes, reduzem significativamente os custos dos módulos fotovoltaicos, já que possibilitam a utilização de um volume menor de material para sua fabricação [1-2].

A estrutura cristalina do disseleneto de cobre e índio (CIS) pertence à família das calcopiritas com estrutura tetragonal. Os compostos calcopiríticos são completamente miscíveis entre si, quimicamente estáveis e variando-se as proporções desses elementos, obtêm-se propriedades semicondutoras, que absorvem intensamente a radiação solar [3].

As propriedades do CIS são promissoras para a conversão fotovoltaica, como um coeficiente de absorção da luz solar de até 10^5 cm^{-1} , gap ótico de 1,04 a 1,5 eV. Apresenta-se como um semicondutor do tipo N ou P, dependendo da estequiometria utilizada, possui boa estabilidade térmica e elétrica, sendo atrativo para aplicação em conversão fotovoltaica e um dos materiais semicondutores mais promissores utilizados em células solares nos últimos anos para aplicação como camada absorvedora na forma de filmes. Células solares baseadas em CIS já demonstraram eficiência de 19,9% [3,4].

No entanto, a camada de absorção CIS da célula solar de alta eficiência é usualmente preparada por processos de deposição que utilizam vácuo, possuindo várias limitações, tais como o elevado custo de produção, complexidade do processo e dificuldade de produção em série. A técnica de spray-pirólise que foi utilizada neste trabalho, possui vantagens em relação às demais, já que é de baixo custo e não utiliza vácuo durante a deposição.

A temperatura do substrato influencia na formação das estruturas multicamadas derivada da colisão das gotículas do spray, passando pela formação de zonas de elevada tensão térmica residual, com possível formação de trincas e filmes densos e porosos, por isso este trabalho teve como objetivo a preparação de filmes de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ sobre substrato de vidro por spray-pirólise e o estudo da influência da temperatura de substrato sobre suas propriedades morfológicas, elétricas, óticas e estruturais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A deposição dos filmes foi realizada pela técnica spray-pirólise. Consiste na incidência de um spray formado por um gás de arraste contendo uma solução precursora composta por íons de interesse. Sobre uma chapa previamente aquecida é colocado o substrato. O spray em contato com o substrato aquecido propicia uma pirólise levando a formação de vários compostos. Os filmes de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ foram depositados utilizando substratos de vidro. No processo de deposição o fluxo do ar comprimido foi fixado em $1,5 \text{ kgf/cm}^2$, fluxo da solução precursora em 1 mL/min , temperatura de substrato entre 250 a 400 °C e tempo de deposição de 30min.

Para a produção de filmes a solução precursora, foi obtida a partir da mistura de água deionizada, com sais de: cloreto de cobre, tricloreto de índio e dióxido de selênio. Os filmes preparados foram submetidos a caracterização por meio das técnicas de difração de raios X, microscópio confocal, transmitância ótica e variação da condutividade elétrica com a temperatura e resistividade elétrica.

A caracterização morfológica baseou-se na análise topográfica e das espessuras dos filmes de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositados sobre os substratos de vidro. Esta análise foi realizada em um microscópio confocal, modelo ols 4000 da Olympus, para determinar possíveis trincas e heterogeneidades dos filmes causadas durante o processo de deposição. As amostras foram caracterizadas pela técnica de difração de raios X utilizando o difratômetro de raios X, de marca Shimadzu xrd-7000, utilizando os seguintes parâmetros de medida: radiação Cu-K α , comprimento de onda (1,54 Å), passo em $\theta(0,05)$, velocidade de varredura ($1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$), tempo de contagem (3,0 s), 2θ inicial (20°) e 2θ final (80°).

A caracterização elétrica foi realizada pela medida da variação da condutividade elétrica em função da temperatura, sendo as medidas de condutividade dos filmes obtidas através do método de dois contatos coplanares, visando a determinação da energia de ativação do processo de condução elétrica dos filmes. Para a medida da resistividade e resistência de folha foi utilizado o método de quatro pontas colineares. Para a análise de transmitância ótica dos filmes foi utilizado o espectrômetro de modelo Spekkordm 500 UV-VIS, sendo os espectros obtidos na faixa de comprimentos de onda entre 350 a 1100 nm.

3. RESULTADOS

Os difratogramas de raios X para os filmes de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositados na temperatura de 300 e 350°C, estão

apresentados na Figura 1 (a e b) respectivamente. As medidas de DRX foram realizadas pelo modo Bragg-Brentano, para identificar as fases presentes, sendo estas identificadas através dos arquivos JCPDS #88-0080, JCPDS #01-077-8902 e JCPDS #00-040-1487.

Os difratogramas mostram que todas as amostras, independentemente da temperatura de substrato, são policristalinas e apresentam três picos principais em $2\theta=44,1^\circ$ e $64,4^\circ$ são referentes a fase CuInSe_2 e $2\theta=77,5^\circ$ referente a fase CuSe , que correspondem aos picos de orientação (204)/(220); (008)/(400) e (332), respectivamente. Os picos em $2\theta=29,5^\circ$ e $37,8^\circ$, são referentes às fases CuSe e CuSe_2 , sendo o pico referente a fase CuSe presente somente no filme depositado a 350°C .

Pode-se observar, por meio da Figura 1, que o pico de maior intensidade indexado com orientação preferencial foi o (204)/(220) referente a fase CuInSe_2 . Em outros trabalhos realizados os autores relatam que o pico com maior intensidade possuía orientação (112) e o segundo maior pico é de orientação (204/220) referentes à fase CuInSe_2 [4-7], mas também pode-se ter como pico mais intenso de orientação (111) referente a fase CuSe [8]. Portanto, o pico mais intenso pode variar com a técnica de deposição, bem como com os parâmetros de deposição. A Tabela 1 apresenta os resultados de medidas DRX de trabalhos relatados na literatura.

Tabela 1: Resultados de medidas DRX relatados na literatura.

Autores	Método de Deposição	Temperatura de deposição	Picos Principais
[4]	spray-pirólise	400°C	(112) (211) e (204)
[5]	evaporação	300 a 573°C	(112)
[6]	spray-pirólise	150 a 300°C	(112) e (220)
[7]	eletrodeposição	-----	(112)
[8]	spray-pirólise	400°C	(111)

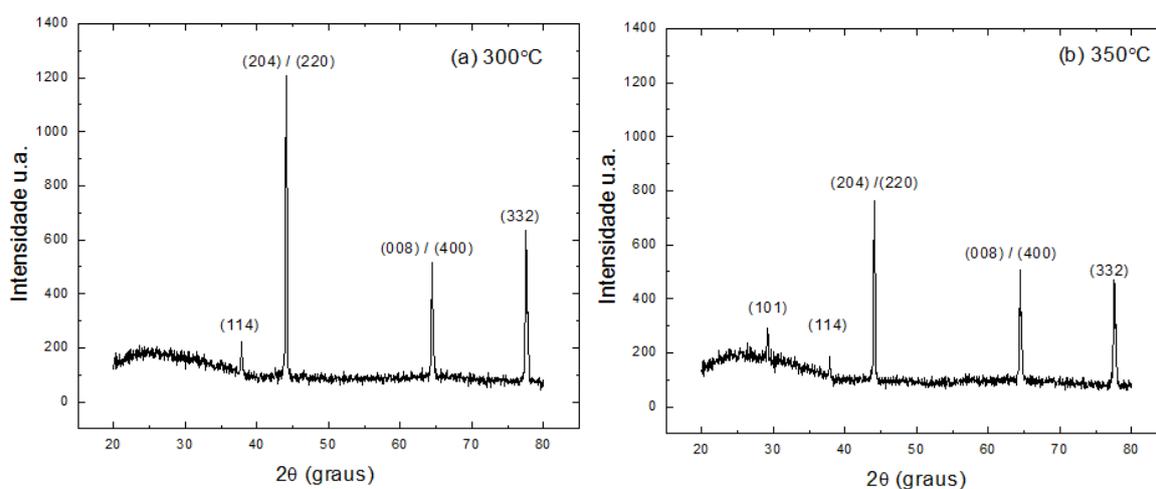


Figura 1: Difratogramas de raios X de filmes de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositados a (a) 300°C e (b) 350°C , com fluxo de 1 mL/min e tempo de deposição 30 min .

Por meio dos difratogramas apresentados na Figura 1 (a e b) é perceptível que os picos diminuem com o aumento da temperatura de deposição, mas a orientação do principal pico permanece a mesma em ambas as amostras analisadas. Essa redução na intensidade dos picos provavelmente ocorre devido a uma diminuição na espessura dos filmes, já que, em amostra depositada em uma temperatura mais elevada o volume de solução incidente sobre o substrato é menor.

O tamanho dos cristalitos (D_{hkl}) foram calculados a partir da fórmula de Scherrer [9] utilizando o pico de maior intensidade, na equação (1).

$$D_{hkl} = K \frac{\lambda}{B_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad (1)$$

Onde k é uma constante que depende da geometria do cristalino (admitindo como 0,9 para cristalito esférico), λ é o comprimento de onda da radiação incidente, B_{hkl} é a largura de pico a meia altura (FWHM) e θ é o ângulo de difração de Bragg do pico de maior altura.

Os valores encontrados para o tamanho de cristalito foram de 41,5 e 43,5 nm para filmes depositados com temperatura de substrato de 300°C e de 350 °C, respectivamente. Os tamanhos médios dos cristalitos ficaram na faixa de dezenas de nanômetros. Este tamanho é favorável, pois cristalitos menores já não são adequados para atuarem na célula solar como camada absorvedora da radiação, devido à elevada densidade de contornos de grãos, os quais agem como centros de recombinação dos portadores de carga foto-gerados [10].

Na Figura 2 são apresentadas as micrografias dos filmes obtidas por microscopia confocal. As análises da morfologia dos filmes revelaram que de um modo geral as amostras apresentam-se sem trincas, independente da temperatura de substrato utilizada, sendo o filme de maior temperatura de substrato com uma superfície mais uniforme com menor rugosidade como mostra a Tabela 2 onde estão relacionadas às medidas da rugosidade média (Ra – roughness average), cuja a definição pode ser expressa como o desvio médio de um perfil de sua linha média ou distância média de um perfil desde sua linha média. Isso ocorre devido ao aumento da decomposição térmica das gotículas da solução precursora em uma maior temperatura. Sendo o filme depositado a 400°C o de melhor morfologia dentre os quais foram depositados variando-se a temperatura de substrato.

Resultado igual foi apresentado por [8], onde os autores atribuem o fato a energia térmica ser suficiente para decompor as gotículas na superfície do substrato, levando à espessura uniforme e para temperaturas superiores a 400 °C ocorre rápida evaporação causando filmes com menor espessura, não uniformes e trincados.

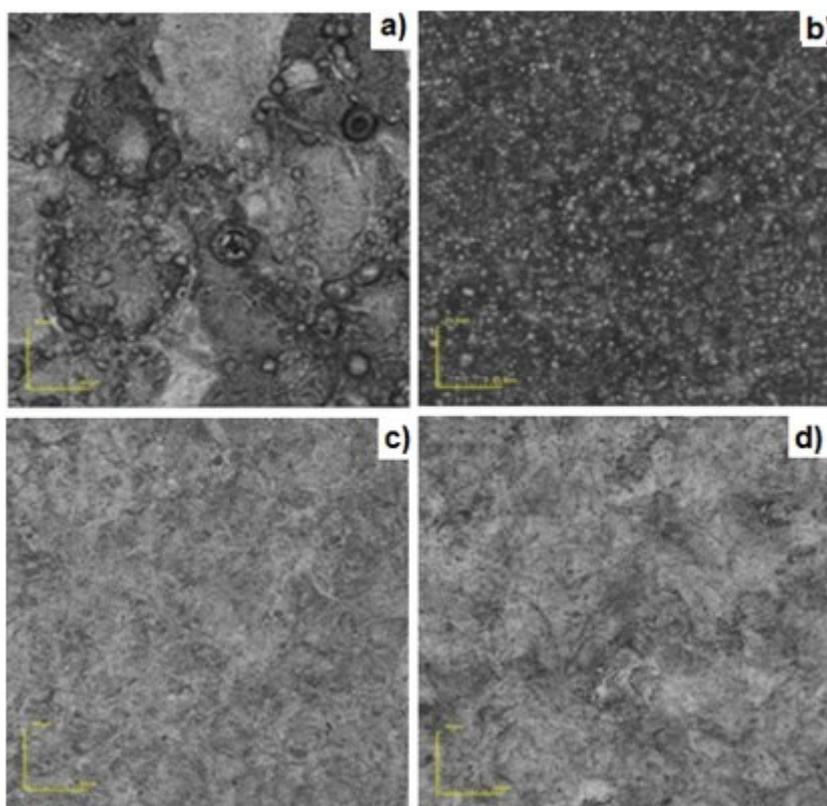


Figura 2: Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas por microscopia confocal da morfologia dos filmes de fluxo da solução de 1mL/min e tempo de deposição 30 min de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, variando-se a temperatura de substrato sendo (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C e (d) 400°C.

Tabela 2: Rugosidade média de filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ variando temperatura de substrato

Temperatura de substrato (°C)	Rugosidade média (µm)
250	0,198
300	0,127
350	0,024
400	0,008

As espessuras e taxas de deposição das amostras determinadas por meio das micrografias da secção transversal dos filmes $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositados, são relacionadas na Tabela 3. Ao analisar a Tabela 3 é possível averiguar uma redução da espessura e taxa de deposição com o aumento da temperatura de substrato. Um menor volume de solução precursora chega a superfície do substrato quando a deposição dos filmes são realizadas a maiores temperaturas devido a uma maior energia térmica presente no momento, levando a uma menor espessura para os filmes. Pode-se definir uma tendência de variação da espessura com as mudanças na temperatura de substrato, para filmes de CIS depositados por spary-pirólise como pode ser visto no gráfico da Figura 3.

Tabela 3: Espessuras de filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ variando temperatura de substrato.

Temperatura de substrato (°C)	Espessura dos filmes (μm)	Taxa de deposição ($\mu\text{m}/\text{min}$)
250	13,78	0,46
300	10,02	0,34
350	8,77	0,29
400	6,71	0,22

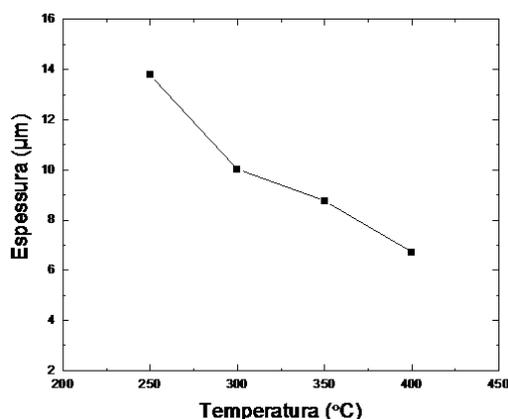


Figura 3: Espessuras dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e temperatura de substrato variando entre 250 a 400°C.

São apresentadas na Figura 4 as curvas de representação linear da variação da condutividade elétrica em função ao inverso da temperatura de medida dos filmes de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$. Os filmes apresentam curvas características de material semiconductor, já que a condutividade aumenta com o aumento da temperatura de medida. Estes filmes apresentam características similares na condutividade elétrica, pois, a condutividade teve pequenas alterações com o aumento da temperatura de substrato.

Analisando-se o gráfico da Figura 4 pode-se notar uma tendência de região de exaustão ou saturação dos filmes na faixa para 1000/K entre 1,5 a 1,7, que representaria a temperatura de transição para o regime de condução intrínseca. Mas analisando o valor do coeficiente R^2 da regressão linear pode-se comprovar que em todos os filmes após ser feito o ajuste linear ele tende a um; como pode ser observado na Tabela 4. Não sendo por isso necessário o cálculo de duas energias de ativação uma em baixa e outra em alta temperatura.

O filme com temperatura de 350°C apresentou maior condutividade elétrica. As energias de ativação para o processo de condução dos filmes são apresentadas na Tabela 4. Por meio dos valores da energia de ativação dos filmes apresentados na Tabela 4, pode-se observar pouca variação do seu valor com o aumento da temperatura de substrato.

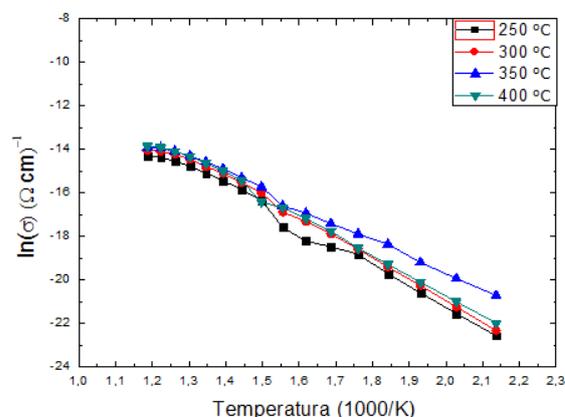


Figura 4: Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositados com fluxo da solução precursora de 1 mL/min, tempo de deposição 30 minutos nas temperaturas de substrato de 250 a 400 °C.

Tabela 4: Energias de ativação para o processo de condução dos filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ variando temperatura de substrato.

Temperatura de substrato (°C)	Energia de ativação (eV)	Coefficiente de regressão linear (R)
250	0,78	0,98867
300	0,77	0,99937
350	0,65	0,99776
400	0,76	0,99471

Na Figura 5 estão apresentados os valores da resistência de folha (Rsh) dos filmes de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,2}\text{Se}_2$. Neste gráfico é possível visualizar a variação nos valores de resistência de folha em função da temperatura de substrato, sendo possível identificar uma elevada variação nos valores de resistência de folha. Os valores de resistência de folha aumentam com a elevação da temperatura de substrato. No entanto pode-se constatar uma pequena variação nos valores da resistividade elétrica dos filmes, compensada pela variação das espessuras dos filmes, apresentando um valor médio de 1,44 KΩm. Nas temperaturas de substrato mais elevadas uma maior quantidade de solvente pode evaporar rapidamente antes de atingir a superfície do substrato fazendo com que uma menor quantidade de solução chegue ao substrato. Os valores da resistência de folha e resistividade elétrica estão relacionados na Tabela 5.

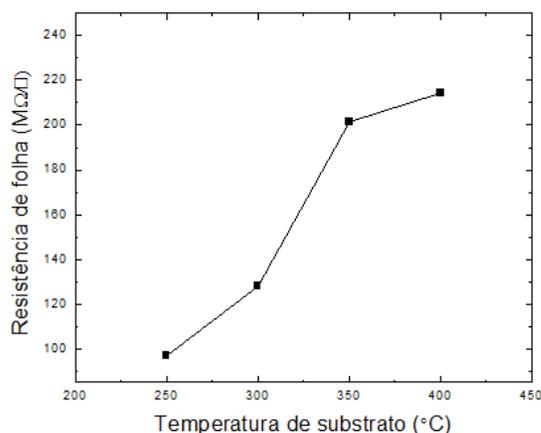
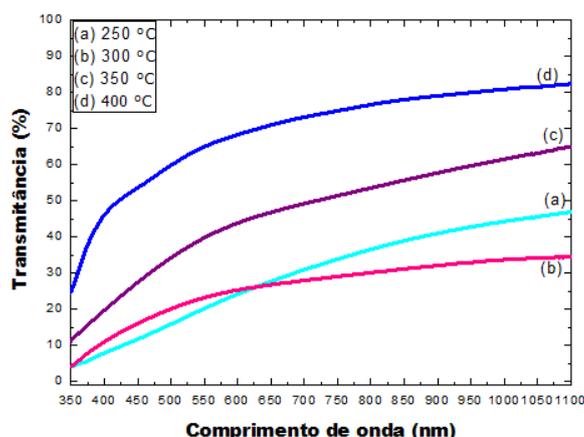


Figura 5: Resistência de folha (Rsh) para filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositados a 250, 300, 350 e 400 °C, fluxo da solução precursora de 1 mL/min e tempo de deposição 30 minutos.

Tabela 5: Resistência de folha e resistividade dos filmes de estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ variando a temperatura de substrato.

Temperatura de substrato (°C)	Espessura dos filmes (μm)	Resistência de folha ($\text{M}\Omega/\square$)	Resistividade ($\text{K}\Omega\text{m}$)
250	13,78	96,7	1,32
300	10,02	127,9	1,27
350	8,77	201,4	1,75
400	6,71	214,4	1,43

As curvas de transmitância em função do λ são apresentadas na Figura 6. As análises da transmitância foram realizadas no comprimento de onda correspondente a região do visível, sendo assim, existe o aumento da porcentagem da transmitância nessa região com o aumento da temperatura de substrato, conforme pode ser visto na Figura 6. Este fato está relacionado a um decréscimo na espessura do filme, pois em temperaturas mais elevadas o número de partículas que se despreendem do substrato por evaporação torna-se maior.

**Figura 6:** Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes depositados durante 30 min, fluxo de solução de 1 mL/min, estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ e temperatura de deposição entre 250 a 400°C.

A Tabela 6 mostra que o “gap” ótico dos filmes variou com o aumento da temperatura de substrato. Porém, o “gap” dos filmes pode ter aumentado devido a uma melhora micro estrutural, ou seja, menor quantidade de defeitos, sendo os estes responsáveis por estados intermediários de energia entre as bandas de valência e de condução ou banda proibida. Contudo, filmes mais espessos apresentaram valores menores de “gap” ótico. Os resultados relatados na literatura dos valores do gap ótico apresentam um valor em torno de 0,98 a 2,10 eV [6-8].

Tabela 6: Tabela apresentando os valores dos “gaps” ótico para filmes de estequiometria de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ depositados em diferentes temperaturas de deposição.

Temperatura de substrato (°C)	Gap ótico (eV)
250	1,50
300	1,45
350	1,50
400	1,70

Os filmes mostram coeficiente de absorção na ordem de 10^3 cm^{-1} . A causa do coeficiente de absorção não ter alcançado o valor desejado, pode estar relacionada ao fato dos filmes do presente estudo não apresentarem o principal pico do difratograma de raios X apresentado na literatura sendo este (112). Também pode estar relacionado com a refletância, que nos cálculos realizados para obtenção do coeficiente de absorção esta não foi considerada, sendo este fato relevante, já que os filmes apresentam-se com um aspecto espelhado, principalmente os que foram depositados a maior temperatura.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste trabalho pode-se concluir, que a escolha do parâmetro de deposição temperatura de substrato é um fator que influencia as propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e óticas dos filmes de $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$.

Filmes depositados independente da temperatura de substrato apresentam morfologia sem trincas, apresentam características similares na condutividade elétrica, e com energia de ativação com valores aproximados independente da temperatura de substrato utilizado.

Os resultados obtidos demonstram que é possível por meio da técnica produzir filmes com estequiometria $\text{Cu}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, para aplicação como camada absorvedora em células solares.

5. AGRADECIMENTOS

A CAPES pela bolsa de doutoramento e ao CNPQ pelo apoio financeiro.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] ALI, N., HUSSAIN, A., AHMED, R., *et al.*, “Advances in nanostructured thin film materials for solar cell applications”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.59, pp. 726–737, 2016.
- [2] ALAA, A. A., AFIFY, H. H. “Growth, microstructure, optical and electrical properties of sprayed CuInSe_2 polycrystalline films”, *Materials Research Bulletin*, v. 43, pp.1539–1548, 2008.
- [3] DHANKHAR, M., SINGH, O.P., SINGH, V.N. “Physical principles of losses in thin film solar cells and efficiency enhancement methods”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*, v. 40, pp. 214-223, 2014.
- [4] KIM, C.R., SEUNG, Y. H., CHIH, H., CHANG, T. J. L. “Synthesis and characterization of CuInSe_2 thin films for photovoltaic cells by a solution – based deposition method”, *Current Applied Physics*, v. 10, pp. 383–386, 2010.
- [5] SHAH, N. M., RAY, J. R., PATEL, K. J. “Structural, electrical, and optical properties of copper indium diselenide thin film prepared by thermal evaporation method”, *Thin Solid Films*, v. 517, pp. 3639-3644, 2009.
- [6] MAHMOUD, F. A., BOSHTA, M., SAYED, M. H. “Correlation between sprayed CuInSe_2 thin films properties and deposition temperature”, *Mater Electron*, v. 24, pp. 448-451, 2013.
- [7] SAMANTILLEKE, A.P., SAHAL, M., ORTIZ, L., *et al.*, “Flexible CuInSe_2 photovoltaic fabricated by non-vacuum techniques”, *Thin Solid Films*, v. 519, pp. 7272-7275, 2011.
- [8] DESHMUKH, L.P., SURYAWANSHI, R.V., MASUMDAR, E.U., SHARON, M. “ $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ thin films: Deposition by spray pyrolysis and characteristics”, *Solar Energy*, v. 86, pp. 1910-1919, 2012.
- [9] PANCHAL, C. J., KHERAJ, V. R., RAY, J. R., DESAI, M. S. “Growth, structural and optical properties of copper indium diselenide thin films deposited by thermal evaporation method”, *Solar Energy*, v. 83, pp.753-760, 2009.
- [10] CRUZ, L.R., SAN MIGUEL, Q.G.S., “Propriedades óticas e microestruturais de filmes finos eletrodepositados de CdTe ”, *Revista Matéria*, v.17, pp. 961 - 972, 2012.