

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC**

**FERNANDO TAKASHI DA ROCHA ARITA**

**FILMES FINOS DE SULFETO DE ANTIMÔNIO: DEPOSIÇÃO POR EVAPORAÇÃO  
TÉRMICA RÁPIDA E SIMULAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES**

**SANTO ANDRÉ**

**2020**

**FERNANDO TAKASHI DA ROCHA ARITA**

**FILMES FINOS DE SULFETO DE ANTIMÔNIO: DEPOSIÇÃO POR EVAPORAÇÃO  
TÉRMICA RÁPIDA E SIMULAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES**

**Dissertação de defesa apresentada como  
requisito parcial à qualificação do título de  
mestre em Nanociências e Materiais  
Avançados, da Universidade Federal do  
ABC, sob a orientação do Professor Doutor  
André Santarosa Ferlauto.**

**SANTO ANDRÉ**

**2020**

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC  
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Rocha Arita, Fernando Takashi da  
Filmes Finos de Sulfeto de Antimônio : Deposição por  
Evaporação Térmica Rápida e Simulação de Células Solares /  
Fernando Takashi da Rocha Arita. — 2020.

78 fls. : il.

Orientador: André Santarosa Ferlauto

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC,  
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais  
Avançados, Santo André, 2020.

1. Sulfeto de Antimônio. 2. Dispositivo Fotovoltaico. 3.  
Evaporação Térmica Rápida. 4. SCAPS. 5. Simulação. I.  
Santarosa Ferlauto, André. II. Programa de Pós-Graduação em  
Nanociências e Materiais Avançados, 2020. III. Título.

**Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca examinadora no dia da defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com a anuência do(a) (co)orientador(a).**

**Santo André** ☐, **14 de Janeiro de 2021 .**

Fernando Takashi da Rocha Anta      Fernando Takashi

**Nome completo e Assinatura do(a) autor(a)**

ANDRÉ SANTAROSA FERLAUTO

Andrés Ferlauto

**Nome completo e Assinatura do(a) (co)orientador(a)**



SIGAA - Sistema Integrado de Gestão de Atividades Acadêmicas  
UFABC - Fundação Universidade Federal do ABC  
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados  
CNPJ nº 07.722.779/0001-06  
Av. dos Estados, 5001 - Bairro Santa Terezinha - Santo André - SP - Brasil  
ppg.nanomat@ufabc.edu.br



## FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato FERNANDO TAKASHI DA ROCHA ARITA, realizada em 11 de Dezembro de 2020:

---

**Dr. ANDRE SANTAROSA FERLAUTO, UFABC**

Presidente - Interno ao Programa

---

**Dra. LÍDIA CARVALHO GOMES, UNESP**

Membro Titular - Examinador(a) Externo à Instituição

---

**Dr. ANDRE SARTO POLO, UFABC**

Membro Titular - Examinador(a) Interno ao Programa

---

**Dr. SERGIO BROCHSZTAIN, UFABC**

Membro Suplente - Examinador(a) Externo ao Programa

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## **AGRADECIMENTOS**

A esta universidade, seu corpo docente, direção e administração que deram oportunidades para um maior horizonte que hoje vislumbro.

Ao meu orientador André Santarosa Ferlauto pelo suporte, pelas suas correções e incentivos.

Aos meus pais e irmãos, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

Aos meus amigos pela ajuda e pelas discussões sobre o presente trabalho engrandecendo-o de forma significativa.

Aos companheiros de laboratório de pesquisa pela inestimável ajuda no breve período de tempo disponível para realização deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

## RESUMO

ARITA, F.T.R. **Filmes finos de Sulfeto de Antimônio: Deposição por evaporação térmica rápida e simulação de células solares**. Universidade Federal do ABC, Santo André, 2020.

Os dispositivos fotovoltaicos de calcogenetos são amplamente estudados e o sulfeto de antimônio tem se destacado como um promissor candidato devido suas propriedades optoeletrônicas, sendo o foco deste estudo. A deposição deste material ocorreu por evaporação térmica rápida em diferentes substratos e variando algumas condições de deposição. Inicialmente, avaliou-se a deposição de filmes em regiões de baixa supersaturação para a formação de um filme fino, porém os filmes depositados não apresentaram boa cristalinidade e nem controle de estequiometria. Em razão disso, realizaram-se deposições em regiões com alta supersaturação, variando a temperatura ajustada na seção contendo os substratos. Ajustando a 20°C, verificou-se por meio dos difratogramas de raios X que os filmes são depositados preferencialmente os planos (121) do material. Quando a temperatura era elevada para 240°C, os filmes eram preferencialmente depositados nas direções (120). Por fim, os filmes apresentaram picos referentes ao óxido de antimônio quando a temperatura era elevada para 420°C, indicando perda de enxofre. Além disso, foi verificada uma influência do tipo de substrato no modo de crescimento dos filmes de sulfeto de antimônio. Este trabalho também realizou um estudo do dispositivo final utilizando o *software* SCAPS. Verificou-se que a configuração mais comum para este material apresenta saturação de densidade de corrente (*roll-over*). Simularam-se camadas transportadoras de buracos para reduzir este efeito. Verificou-se que uma camada fina de  $\text{Cu}_2\text{O}$  foi capaz de suprimir este efeito e ainda maximizou as propriedades do dispositivo final. Além disso, simulou-se a utilização de compostos do sistema Sb-S-Se como camada ativa, dos quais um máximo de eficiência de conversão foi observado na composição com teor de Se a 0,8. As tendências observadas nesta simulação são similares às apresentadas em dispositivos experimentais.

**Palavras chave:** sulfeto de antimônio, dispositivo fotovoltaico, evaporação térmica rápida, SCAPS, simulação.



## **ABSTRACT**

ARITA, F.T.R. **Antimony sulfide thin films: deposition by rapid thermal evaporation and solar cell simulation.** Universidade Federal do ABC, Santo André, 2020.

Chalcogenide based photovoltaic devices are widely studied and antimony sulfide has stood out as a promising candidate due to its opto-electric properties, being the focus of this study. Depositions were performed by rapid thermal evaporation on different substrates and varying some deposition conditions. Initially, the deposition of films in regions of low supersaturation was evaluated; however the deposited films did not present good crystallinity nor control of stoichiometry. As a result, depositions were carried out in regions with high supersaturation, varying the temperature adjusted in the section containing the substrates. Adjusting to 20°C, it was found, with the aid of X ray diffractometry that the films were deposited preferentially along the planes (121) of the material. When the temperature was raised to 240°C, the films were preferably deposited along the (120) (130) planes. Finally, the films showed peaks related to antimony oxide when the temperature was raised to 420°C, indicating evaporation of sulfur. In addition, an influence of the type of substrate on the growth mode of antimony sulfide films was verified. This work also carried out a study of the photovoltaic device using the SCAPS software. It was found that the most common configuration for this material presents saturation of its current density (roll-over). Hole transporting layers were simulated to reduce this effect. It was found that a thin layer of Cu<sub>2</sub>O was able to suppress this effect and even maximized the properties of the final device. In addition, the use of compounds from the Sb-S-Se system as the active layer was simulated, of which maximum conversion efficiency was observed in the composition of 0.8 Se content. Trends observed in this simulation are similar to those presented in experimental devices.

**Keys-words:** Antimony sulfide, Photovoltaic devices, Rapid thermal evaporation, SCAPS, simulation.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1</b> - Distribuição da radiação solar pelo comprimento de onda. Em amarelo na atmosfera, a linha sólida: espectro de um corpo negro a 5250°C e em vermelho no nível do mar. ....   | 14 |
| <b>Figura 2</b> - Preço do petróleo ao longo dos anos e as crises que ocorreram. ....   | 15 |
| <b>Figura 3</b> - Empilhamento exemplificativo de um dispositivo fotovoltaico de calcogeneto. ....  | 16 |
| <b>Figura 4</b> - Abundância e preços (US\$/kg) na produção dos elementos mais comumente utilizados em células solares de filmes finos. ....  | 18 |
| <b>Figura 5</b> - Estrutura cristalina do $\text{Sb}_2\text{S}_3$ (esquerda) e seu empilhamento em formato de fitas (direita) ....  | 19 |
| <b>Figura 6</b> - Representação dos fenômenos possíveis durante a deposição em fase vapor. ....   | 21 |
| <b>Figura 7</b> - Modos de crescimento de filmes finos. ....  | 22 |
| <b>Figura 8</b> - Gota de interação do feixe de elétrons com a amostra. ....  | 24 |
| <b>Figura 9</b> - Diagrama de Jablonski de um espalhamento Rayleigh e dos dois modos de espalhamento Raman. ....  | 26 |
| <b>Figura 10</b> - Curva JV e os principais parâmetros obtidos a partir desta. ....   | 28 |
| <b>Figura 11</b> - Curva de eficiência quântica externa do sulfeto de antimônio. ....   | 29 |
| <b>Figura 12</b> - Esquema da construção do sistema de deposição e posicionamento dos substratos e cadinho de sulfeto de antimônio ....   | 37 |
| <b>Figura 13</b> - Diagrama de bandas dos materiais que compõem o dispositivo simulado. ....  | 40 |
| <b>Figura 14</b> - Diagrama de bandas para o dispositivo fotovoltaico e os possíveis candidatos para a camada transportadora de buracos. Estes materiais são apresentados em verde. ....  | 40 |
| <b>Figura 15</b> - Representação da fita do sulfeto de antimônio e as numerações de cada elemento. ....   | 42 |
| <b>Figura 16</b> - Esquema representativo da configuração do dispositivo simulado variando o composto da camada ativa. ....   | 43 |
| <b>Figura 17</b> - Microscopia eletrônica da morfologia do pó de sulfeto de antimônio ....  | 45 |
| <b>Figura 18</b> - Difratoograma do pó de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ obtido experimentalmente comparado ao padrão RRUFF 050066( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) ....   | 46 |
| <b>Figura 19</b> - Difratoograma do pó de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ obtido experimentalmente comparado ao padrão RRUFF 060075 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) ....  | 46 |
| <b>Figura 20</b> - Espectros Raman da amostra de pó de sulfeto de antimônio em comparação com o presente no banco de dados RRUFF [R050016] ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) ....   | 47 |
| <b>Figura 21</b> - Perfil de temperatura dentro do forno para cada temperatura do lado dedicado ao substrato e o lado da fonte a 450°C. ....  | 48 |
| <b>Figura 22</b> - Difratoogramas para as deposições realizadas em substrato de ITO para cada temperatura e do substrato de ITO sem o filme ....  | 49 |
| <b>Figura 23</b> - Espectro Raman dos filmes depositados em ITO de acordo com o tempo de deposição ....   | 51 |
| <b>Figura 24</b> - Espectro Raman dos filmes depositados em Si de acordo com o tempo de deposição ....  | 51 |
| <b>Figura 25</b> - Espectro Raman dos filmes depositados em Si/ $\text{SiO}_2$ de acordo com o tempo de deposição ....  | 51 |
| <b>Figura 26</b> - Difratoogramas dos filmes depositados em ITO de acordo com o tempo de deposição ....   | 52 |
| <b>Figura 27</b> - Perfil de temperatura dentro do forno para cada temperatura do lado contendo os substratos e o lado da fonte a 500°C. ....   | 54 |
| <b>Figura 28</b> - Difratoogramas dos filmes depositados em ITO variando a temperatura do substrato ....  | 54 |
| <b>Figura 29</b> - Simulação de orientações das fitas de sulfeto de antimônio dependendo do plano de crescimento do filme usando software Mercury: à esquerda (211) e a direita (120). O antimônio é representado pelas esferas roxas e o enxofre pelas esferas laranja. .... | 55 |
| <b>Figura 30</b> - Microscopias eletrônicas dos filmes depositados em ITO a diferentes temperaturas de substrato e sua respectiva zona de deposição ....  | 56 |
| <b>Figura 31</b> - Microscopias eletrônicas da deposição com temperatura da fonte a 500°C e temperatura do substrato a 240°C, variando o tipo de substrato: A) em ITO; B) em Si e C) em Si/ $\text{SiO}_2$ ....   | 58 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 32</b> – Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal do filme depositado .....   | 59 |
| <b>Figura 33</b> –Espectros de espalhamento Raman dos filmes depositados em Si/SiO <sub>2</sub> na região de alta supersaturação a diferentes temperaturas de substrato. ....   | 60 |
| <b>Figura 34</b> - Espectros de espalhamento Raman dos filmes depositados em Si na região de alta supersaturação a diferentes temperaturas de substrato. ....   | 60 |
| <b>Figura 35</b> - Espectros de espalhamento Raman dos filmes depositados em ITO na região de alta supersaturação a diferentes temperaturas de substrato. ....  | 60 |
| <b>Figura 36</b> –Difratogramas dos filmes depositados em ITO na região de alta supersaturação diferentes temperaturas de aquecimento a seção do forno com os substratos. ....  | 61 |
| <b>Figura 37</b> -Difratogramas dos filmes depositados em Si/SiO <sub>2</sub> na região de alta supersaturação diferentes temperaturas de aquecimento a seção do forno com os substratos. ....  | 62 |
| <b>Figura 38</b> -Difratogramas dos filmes depositados em Si na região de alta supersaturação diferentes temperaturas de aquecimento a seção do forno com os substratos. ....   | 63 |
| <b>Figura 39</b> – Microscopia eletrônica de varredura do filme depositado na região de alta supersaturação em substrato de silício com temperatura de substrato ajustada para 20°C .....   | 63 |
| <b>Figura 40</b> – Curva de densidade de corrente por tensão do dispositivo com o seguinte empilhamento: Au/Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /CdS/ITO.....  | 64 |
| <b>Figura 41</b> – Curvas JV dos dispositivos simulados sem uma CTB e com cada candidato para esta camada.....  | 65 |
| <b>Figura 42</b> – Diagramas de bandas obtidos pela simulação dos dispositivos com as seguintes camadas adicionais: A) Sem CTB, B)CuSCN e C)Cu <sub>2</sub> O.....  | 66 |
| <b>Figura 43</b> – Curvas JV para os dispositivos simulados contendo composições diferentes do composto Sb <sub>2</sub> (S <sub>1-x</sub> ,Se <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> . O teor de Se, x, aumenta da direita para a esquerda ..... | 67 |
| <b>Figura 44</b> – Valores de Jsc (em azul) e de Voc(em vermelho) de cada dispositivo simulado em função do teor de Se na composição do material da camada ativa .....  | 68 |
| <b>Figura 45</b> – Curvas de EQE para cada composição do sistema Sb-S-Se simulado. O teor de Se aumenta da esquerda para a direita. ....  | 68 |
| <b>Figura 46</b> – Valores do fator de preenchimento em função do teor de selênio da composição da camada ativa simulada.....   | 69 |
| <b>Figura 47</b> – Valores de eficiência de conversão de energia em função do teor de selênio da composição da camada ativa .....   | 70 |
| <b>Figura 48</b> – Valores de eficiência de dispositivos fotovoltaicos obtidos experimentalmente por Deng et al. ....   | 70 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 1</b> - Condições de temperatura da fonte, dos substratos do tempo de deposição e quantidade de material dentro do cadinho para cada uma das deposições realizadas .....                 | 36 |
| <b>Tabela 2</b> - Materiais escolhidos para a simulação de um dispositivo fotovoltaico de sulfeto de antimônio baseado na literatura .....   | 39 |
| <b>Tabela 3</b> – Propriedades dos materiais escolhidos para o dispositivo padrão e os materiais testados como camada transportadora de buracos. ....  | 41 |
| <b>Tabela 4</b> – Dados inseridos no software referentes aos defeitos de camada .....  | 41 |
| <b>Tabela 5</b> – Propriedades de cada composição do material dentro do sistema Sb-S-Se .....  | 43 |
| <b>Tabela 6</b> – Valores de energia dos defeitos para cada composição dentro do sistema Sb-S-Se. ....   | 44 |
| <b>Tabela 7</b> -Comparação da análise composicional por EDS e a comparação com o esperado segundo estequiometria .....  | 45 |
| <b>Tabela 8</b> -Valores percentuais em mol de cada um dos elementos no filme formado para cada substrato e temperatura para a temperatura da fonte a 450°C .....                                  | 49 |
| <b>Tabela 9</b> -Valores de espessura para os filmes depositados em silício variando o tempo de deposição usando o modelo de Cauchy para ajustar a curva.....                                      | 53 |
| <b>Tabela 10</b> – Valores percentuais em mol de cada um dos elementos no filme formado para cada substrato e temperatura para a temperatura da fonte a 500°C .....                                | 57 |
| <b>Tabela 11</b> - Valores percentuais, em mol, de cada um dos elementos presentes nos filmes depositados para cada substrato e temperatura dos substratos na região com maior supersaturação..... | 62 |
| <b>Tabela 12</b> –Valores dos parâmetros dos dispositivos simulados para cada tipo de camada transportadora de buracos utilizada .....   | 65 |

## SUMÁRIO

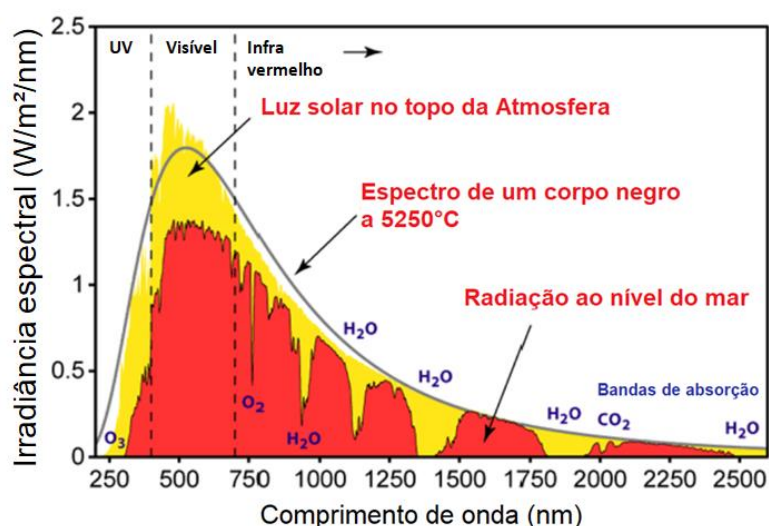
|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Introdução .....</b>   | <b>14</b> |
| <b>2. Objetivos .....</b>  | <b>17</b> |
| <b>3. Fundamentação Teórica .....</b>  | <b>18</b> |
| 3.1. Sulfeto de Antimônio .....  | 18        |
| 3.2. Supersaturação e termodinâmica da deposição .....                           | 19        |
| 3.3. Deposição térmica na fase vapor de filmes finos .....                       | 20        |
| 3.4. Modos de crescimento de filmes .....  | 22        |
| 3.5. Técnicas de caracterização .....  | 23        |
| 3.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura .....                                 | 23        |
| 3.5.2. Espectroscopia de Raios X por dispersão de energia .....                  | 24        |
| 3.5.3 Espectroscopia de espalhamento Raman .....                                 | 25        |
| 3.5.4. Difratometria de Raios X .....  | 26        |
| 3.5.5. Elipsometria .....  | 27        |
| 3.6. Parâmetros de um dispositivo fotovoltaico .....                             | 27        |
| 3.7. SCAPS - Solar Cell Capacitance Simulator .....                              | 29        |
| <b>4. Revisão Bibliográfica .....</b>  | <b>31</b> |
| <b>5. Materiais e Métodos .....</b>  | <b>35</b> |
| 5.1. Caracterização do pó .....  | 35        |
| 5.2. Construção do sistema de deposição .....                                    | 35        |
| 5.3. Deposição dos filmes de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .....                       | 35        |
| 5.4. Perfil de temperatura de deposição .....                                    | 37        |
| 5.5. Caracterização dos filmes de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .....                  | 38        |
| 5.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura .....                                 | 38        |
| 5.5.2. Espectroscopia de espalhamento Raman .....                                | 38        |
| 5.5.3. Difratometria da Raios X .....  | 38        |
| 5.5.4. Elipsometria .....  | 39        |
| 5.6. Simulação de células solares .....  | 39        |
| 5.6.1. Simulação de camada transportadora de buracos (CTB) .....                 | 40        |
| 5.6.2. Simulação de camada ativa com sistema sulfeto-seleneto de antimônio ..... | 42        |
| <b>6. Resultados .....</b>   | <b>45</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| 6.1. Caracterização do pó de sulfeto de antimônio.....                     | 45        |
| 6.2. Deposição dos filmes de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .....                 | 47        |
| 6.2.1. Temperatura da seção do forno contendo os substratos.....           | 48        |
| 6.2.2. Tempo de deposição .....  | 50        |
| 6.2.3. Temperatura da fonte .....  | 53        |
| 6.2.4. Tipo de substrato .....   | 57        |
| 6.2.5. Deposição na zona com maior supersaturação usando massa menor ..... | 59        |
| 6.3. Simulação de Células Solares.....                                     | 64        |
| 6.3.1. Simulação de Camada Transportadora de Buracos (CTB).....            | 65        |
| 6.3.2. Simulação de Camada Ativa com Sulfeto-Seleneto de Antimônio .....   | 67        |
| <b>7. Conclusão .....</b>  | <b>72</b> |
| <b>8. Referências Bibliográficas.....</b>                                  | <b>75</b> |

## 1. Introdução

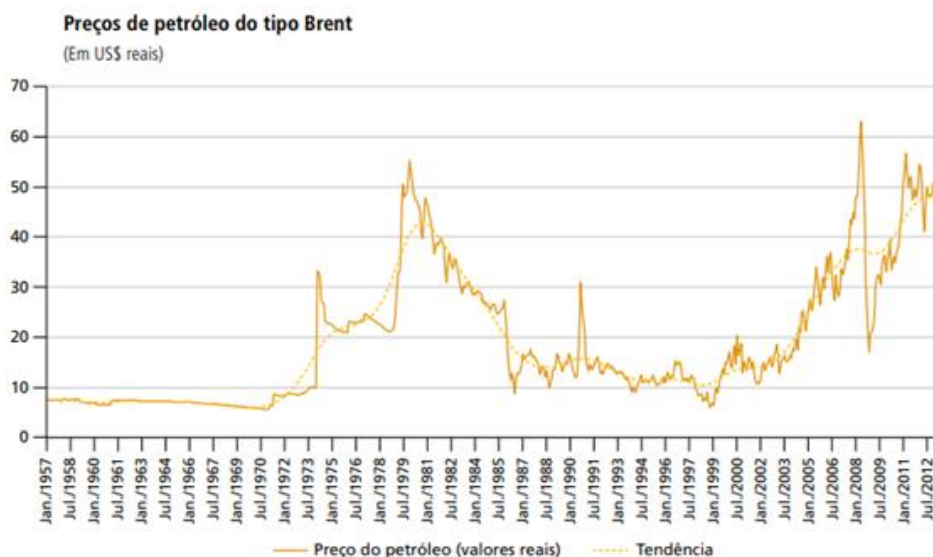
A superfície terrestre recebe, em média, 1000 watts de luz solar por metro quadrado, compreendida na faixa de comprimento de onda entre 280 e 4000 nm, após todos os fenômenos de absorção e reflexão pela atmosfera. Cerca de 80% dessa radiação compreende-se na faixa do visível e do infravermelho próximo, como mostra a figura 1<sup>[1]</sup>. A obtenção de energia elétrica por meio da energia solar, então, é promissora para a geração de energia mais limpa e sustentável.

**Figura 1** - Distribuição da radiação solar pelo comprimento de onda. Em amarelo na atmosfera, a linha sólida: espectro de um corpo negro a 5250°C e em vermelho no nível do mar.



**Fonte:** Retirado e adaptado de [2].

Dispositivos fotovoltaicos são, em geral, transdutores capazes de transformar energia solar em energia elétrica através do efeito fotoelétrico. Estes são objeto de estudo desde o início do século XX, porém apenas após duas grandes crises do petróleo na década de 70, apresentadas no gráfico da figura 2, que se intensificou a pesquisa nesse ramo tanto na tecnologia de produção, quanto na procura de novos materiais com maior eficiência de conversão e estabilidade química<sup>[3]</sup>.

**Figura 2** - Preço do petróleo ao longo dos anos.

Fonte: Retirado de [4]

Atualmente, o mercado de dispositivos fotovoltaicos é compreendido por aqueles baseados em silício cristalino, devido a sua alta estabilidade, alta eficiência de conversão e preço competitivo. Dispositivos baseados em filmes finos de materiais como silício amorfo ou CdTe também têm uma pequena fatia do mercado. Eles apresentam vantagens como deposição em grandes áreas e utilização de substratos flexíveis, mas muitos contêm metais pesados em sua composição. Nas últimas décadas, no entanto, as pesquisas têm focado em dispositivos fotovoltaicos emergentes. Estes se subdividem em dispositivos sensibilizados por corantes, compostos de perovskita, materiais orgânicos e compostos de calcogenetos metálicos<sup>[5]</sup>.

As células solares de calcogenetos metálicos são constituídas por quatro principais componentes: o eletrodo de fundo, o lado N e o lado P de uma junção PN e o eletrodo transparente, como mostrado na figura 3. Dependendo da construção e dos materiais que as compõem, a sequência de empilhamento pode ser invertida. Com relação à junção, um dos lados é o aquele que absorve a luz, levando a formação do par elétron-buraco. Vale ressaltar que para um melhor alinhamento das bandas de energia, ao invés de uma camada, múltiplas camadas podem compreender o que é representado como lado N ou P da junção <sup>[3,6]</sup>. As camadas adicionais auxiliam no aumento da eficiência do dispositivo por diversos motivos: evitando a recombinação na superfície, redução do efeito de junção Schottky, formado pelo contato do eletrodo



metálico com a camada semicondutora adjacente, que leva a recombinação interfacial, entre outros [7].

**Figura 3** - Empilhamento exemplificativo de um dispositivo fotovoltaico de calcogeneto.



A produção competitiva de dispositivos fotovoltaicos se baseia em duas condições: matérias-primas abundantes e de baixo custo e técnicas de processamento de baixo custo. Os calcogenetos metálicos são largamente distribuídos em toda a crosta terrestre além de apresentarem baixos custos de mineração e processamento do material final. Dessa forma, estes materiais se apresentam como fortes candidatos estando de acordo com a primeira condição de competitividade. Com relação a processos de deposição, os métodos envolvendo vácuo são os mais utilizados atualmente na pesquisa por apresentarem um bom controle da taxa de deposição e produzir camadas com reduzida impureza. No entanto, estes métodos ainda apresentam um custo ligeiramente elevado [8].

## 2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi o estudo da aplicação de sulfeto de antimônio como camada ativa de dispositivo fotovoltaico. Investigou-se, experimentalmente, a deposição e a caracterização de filmes finos deste material e por meio de simulações computacionais, o dispositivo final foi simulado e estudado.

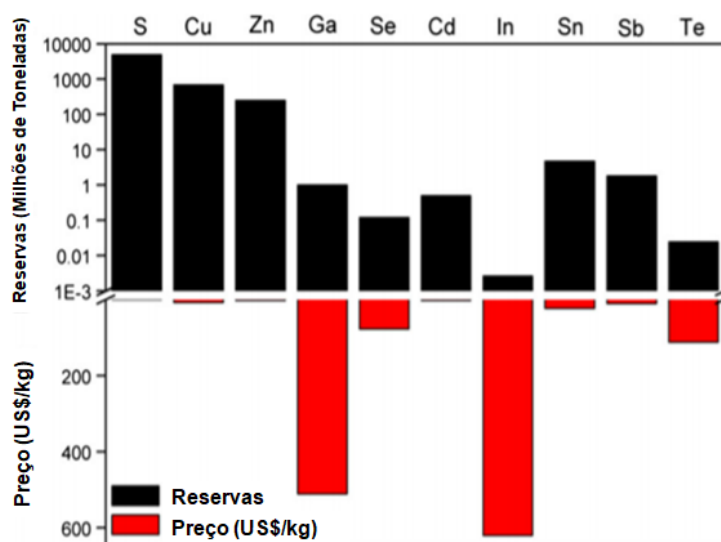
O objetivo específico foi avaliar o efeito de cada um dos parâmetros, contidos no sistema de deposição, na qualidade do filme formado. Avaliou-se o efeito da temperatura do substrato, do tempo de deposição, da temperatura da fonte e da supersaturação separadamente. Além disso, por intermédio da simulação computacional, determinaram-se os compostos mais adequados para a camada transportadora de buracos e realizou-se um estudo sobre o sistema Sulfeto-Seleneto de Antimônio ( $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x},\text{Se}_x)_3$ ) como substituto da camada ativa.

### 3. Fundamentação Teórica

#### 3.1. Sulfeto de Antimônio

Sulfeto de antimônio ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) é um candidato promissor em aplicações fotovoltaicas devido a três principais aspectos: é um material composto de elementos abundantes na crosta terrestre, apresentam baixa toxicidade e boas propriedades óticas e elétricas para esta aplicação. Como estes elementos apresentam fontes bastante profusas, é possível a produção em larga escala com baixos custos de produção, como mostrado na figura 4 contemplando a abundância e preço destes elementos<sup>[9]</sup>.

**Figura 4** - Abundância e preços (US\$/kg) na produção dos elementos mais comumente utilizados em células solares de filmes finos.



**Fonte:** Retirado e adaptado de [9].

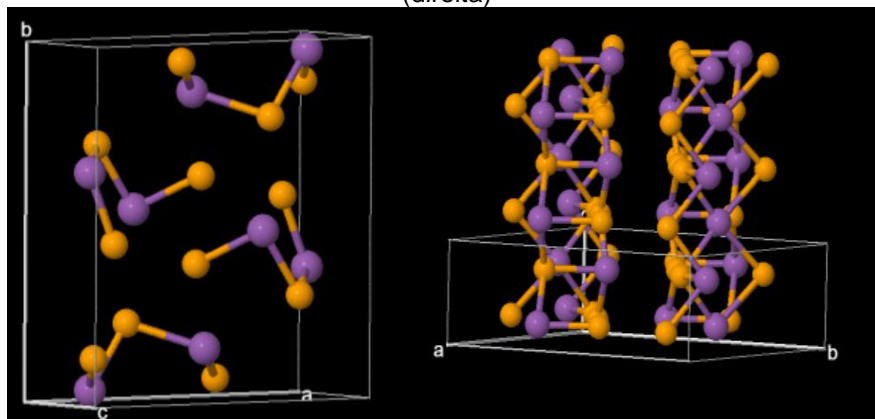
Quando comparados ao gálio e ao telúrio que são os elementos consagrados e bem estabelecidos na produção de dispositivos fotovoltaicos de filmes finos, o enxofre e o antimônio aparecem como opções mais baratas e mais interessantes para esta aplicação.

Outro fator que sugere este composto para esta aplicação reside na sua baixa toxicidade, sendo considerado pelas regulações chinesa, americana e europeia como não tóxico e não carcinogênico <sup>[10]</sup>.

Por fim, o que o torna mais atrativo para esta aplicação são suas propriedades optoeletrônicas e sua estrutura cristalina.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  cristaliza em uma fase ortorrômbica, como mostrada na figura 5. No entanto, suas excepcionais

propriedades elétricas derivam da forma como este material se empilha. O material consiste de fitas constituídas de repetições de uma estrutura básica de  $\text{Sb}_4\text{S}_6$  ao longo da direção [001] e estas fitas estão ligadas entre si através de interações de van der Waals <sup>[10]</sup>.

**Figura 5** - Estrutura cristalina do  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (esquerda) e seu empilhamento em formato de fitas (direita)



O sulfeto de antimônio apresenta condução do tipo-p e seu coeficiente de absorção é da ordem de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  na região do ultravioleta e do visível, o que sugere que filmes com espessuras de 500 nm são capazes de captar até 90% da luz dentro deste intervalo. Além disso, o *bandgap* de 1,7 eV permite a absorção de grande parte dos fótons compreendidos na luz solar <sup>[11]</sup>.

### 3.2. Supersaturação e termodinâmica da deposição

Supersaturação é definida como a diferença dos potenciais químicos quando um composto muda de uma fase para a outra em um determinado valor de temperatura. O mecanismo de deposição na fase vapor se baseia no equilíbrio entre as fases. Para um determinado conjunto de variáveis, pressão e temperatura, por exemplo, existe uma fase que tem menor energia e, portanto é a mais estável. No entanto, com a modificação da temperatura ou da pressão, outra fase pode se tornar mais estável sendo obtida quando o potencial químico desta se torna menor. Dessa forma, a diminuição de temperatura ou aumento de pressão parcial favorecem a formação de um cristal ou filme policristalino a partir da condensação da fase vapor, enquanto condições de altas temperaturas e baixas pressões favorecem a vaporização de cristais. Portanto, a força motriz para a cristalização se dá pela supersaturação e, conseqüentemente, pela diferença entre potenciais químicos <sup>[12]</sup>.

A supersaturação pode ser definida pela equação 1:

$$S = \frac{P - P_0}{P_0} \quad \text{Equação 1}$$

onde S representa a supersaturação, P é a pressão parcial real do composto de interesse e  $P_0$  é a pressão de equilíbrio entre as fases sólida e líquida do composto. Quando este valor é próximo de zero, isto é, a supersaturação é pequena, o crescimento de cristais se dá próximo ao equilíbrio e a forma dos cristais resultantes é explicada pelo teorema de Gibbs-Curie-Wulff.

Este teorema reúne conclusões destes três cientistas: Gibbs declarou que um cristal em equilíbrio tem sua energia superficial a um mínimo, sendo esta obtida pela multiplicação entre a área superficial e a energia superficial específica; Curie concluiu que a taxa de crescimento normal a uma face de um cristal é proporcional à energia superficial livre específica a esta; e, Wulff declarou que, em equilíbrio, as distâncias entre as faces do cristal e um ponto comum a estas faces são proporcionais às energias superficiais livres correspondentes a estas. Reunindo as três conclusões, temos que em equilíbrio um cristal tende a reproduzir a sua estrutura cristalina <sup>[13]</sup>.

Por outro lado, quando a supersaturação é elevada, isto é, com valores muitos maiores do que 1, o crescimento de cristais acontece fora do equilíbrio termodinâmico, sendo controlado pela cinética de deposição. Portanto, a morfologia dos cristais formados e as taxas de crescimento de cada uma das faces são determinadas fortemente pela cinética de deposição <sup>[12]</sup>.

### **3.3. Deposição térmica na fase vapor de filmes finos**

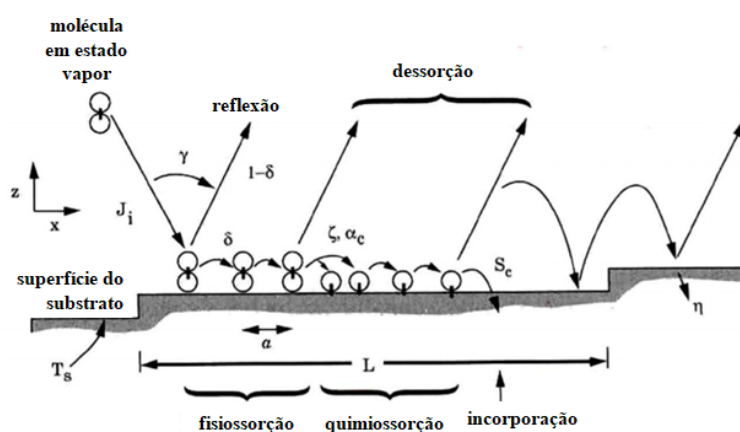
Deposições na fase vapor são técnicas usualmente empregadas na deposição de filmes finos e outras nanoestruturas, devido a sua simplicidade de operação e montagem, alta taxa de deposição, além de apresentar baixos custos operacionais e de equipamentos. Dessa forma, conforme discutido anteriormente, esta técnica pode ser empregada na produção de dispositivos fotovoltaicos, mesmo em larga escala.

O material precursor de deposição é inserido dentro de um cadinho de cerâmica, que pode ser o material final ou uma mistura de componentes que reagem entre si a fim de formar o material desejado. Este cadinho é colocado

dentro de um tubo, geralmente, de quartzo sob vácuo (20-300 mTorr), juntamente com os substratos. Em seguida, o tubo é aquecido dentro de um forno até determinada temperatura com a finalidade de transformar o material da fase sólida para a fase vapor. Este vapor, então, é arrastado em direção aos substratos por um gás, que pode ser inerte ou reagente <sup>[14]</sup>.

Quando o vapor atinge o substrato, diversos fenômenos acontecem para a formação do filme, como mostra a figura 6, <sup>[15]</sup>:

**Figura 6** - Representação dos fenômenos possíveis durante a deposição em fase vapor.



**Fonte:** Retirado e adaptado de [15]

**Adsorção:** Quando uma molécula ou um átomo se aproxima do substrato, estes são atraídos pela superfície do substrato por forças de van der Waals. Dessa forma, moléculas polares tendem a ser mais fortemente atraídas do que aquelas apolares, visto que mesmo em substratos apolares, interações mais polares podem ser realizadas. Analogamente a um poço de potencial, existe uma distância de equilíbrio entre a molécula e o substrato, fazendo com que este possa se locomover bidimensionalmente, estágio este chamado de adsorção física. A molécula se locomove até a formação de ligações químicas com o substrato, interações mais fortes do que as forças de van der Waals, estando agora na etapa de adsorção química <sup>[15]</sup>.

**Reflexão:** quando a energia do átomo ou molécula é elevada, ela pode escapar do poço de potencial descrito anteriormente, o que é representado como a reflexão da molécula no substrato <sup>[15]</sup>.

**Difusão:** é uma das etapas mais importantes na determinação da estrutura do filme formado. Neste estágio, as moléculas que estão fracamente ligadas ao substrato se locomovem até encontrar outras moléculas, sítios

ativos ou sítios epitaxiais. Moléculas quimicamente adsorvidas ainda podem difundir caso absorvam alguma energia [15].

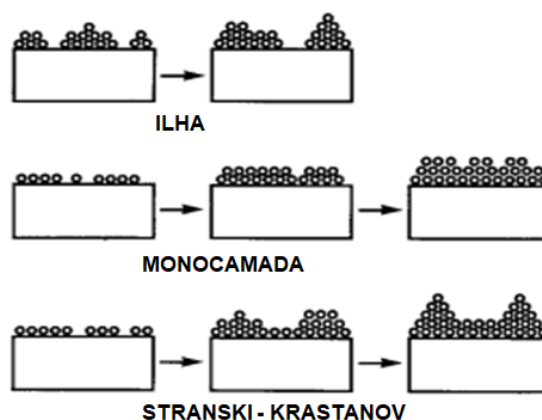
**Nucleação:** Quando moléculas que estão difundindo encontram moléculas que já estão quimicamente adsorvidas ao substrato, ocorre a formação de núcleos (incorporação). Estes núcleos continuam crescendo até formar um cristal [15].

### 3.4. Modos de crescimento de filmes

Existem basicamente três modos de crescimento de filmes: em ilha, ou também chamado de Volmer-Weber; Frank-Van der Merwe ou “camada por camada”; e Stranski-Krastanov, também conhecido como método misto. O crescimento camada por camadas ocorre quando a força de interação entre o filme e o substrato é alta, o que resulta em uma baixa tensão interfacial entre estes, conferindo-lhes alta molhabilidade. Por outro lado, quando há uma interação fraca entre o filme e o substrato, o filme não molha muito bem o substrato e com isso há a preferência das moléculas do próprio filme interagirem entre si, formando-se ilhas, modo este conhecido com Volmer-Weber. O modelo de Stranski-Krastanov é algo intermediário entre estes dois modos de crescimento. O que ocorre é que entre uma camada e outra, há uma mudança da força de interação da camada anterior com a nova a ser formada. Com isso, tende-se a ter uma estrutura intermediária aos dois modos. Os modos de crescimento, descritos acima, são demonstrados na figura 7

Reference source not found.[16].

**Figura 7** - Modos de crescimento de filmes finos.



**Fonte:** Retirado e adaptado de [16]

### **3.5. Técnicas de caracterização**

#### **3.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura**

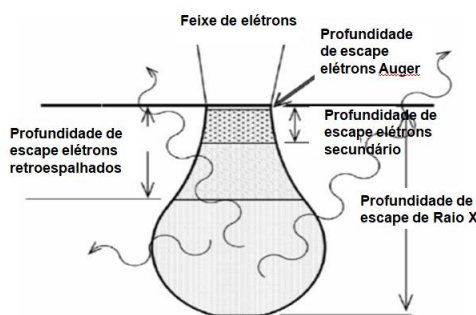
A história da microscopia eletrônica começou com o estudo da trajetória de partículas carregadas por Busch em 1926, o que o fez concluir que elétrons poderiam ser utilizados como lentes. Esta conclusão surge a partir da derivação da equação do comprimento de onda associado a partículas carregadas por DeBroglie no mesmo período. Em 1931, Ruska iniciou uma pesquisa para desenvolver um microscópio eletrônico. Embora elétrons também apresentassem um limite de resolução, similarmente a radiação eletromagnética, a resolução mínima poderia ser reduzida por cerca de cinco ordens de magnitude ao obtido pela microscopia ótica <sup>[17]</sup>.

O princípio de operação de um microscópio eletrônico de varredura se baseia no bombardeamento da amostra com um feixe de elétrons e na detecção dos elétrons e da radiação reemitida pela amostra para a formação da imagem. Um canhão de elétrons emite um feixe que atravessa uma coluna de lentes com o propósito de focá-lo em um pequeno ponto. Após a interação do feixe com a amostra, detectores captam o sinal reemitido e, com base na intensidade, o software é capaz de formar uma imagem. Os sinais mais comuns em um microscópio eletrônico são: elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X, como apresentado na figura 8 <sup>[18]</sup>.

Elétrons secundários são resultantes de colisões inelásticas entre a amostra e o feixe de elétrons incidente, sendo usualmente utilizado na microscopia eletrônica para determinar a topografia do material. Raio X é outro tipo de sinal resultante da colisão e revelam informações sobre composição química da amostra. Este sinal é explicado com mais detalhe na seção de espectroscopia de raios X por dispersão de energia. Por fim, elétrons retroespalhados são resultantes da colisão elástica entre o feixe e a amostra, sendo utilizados para determinar características topográficas e de contraste pelo peso atômico dos componentes da amostra <sup>[18]</sup>.



**Figura 8** - Gota de interação do feixe de elétrons com a amostra.



**Fonte:** Retirado e adaptado de [18]

A preparação de amostra é uma etapa imprescindível para garantir uma imagem focada. A técnica de microscopia eletrônica requer alto vácuo, visto que pequenas partículas do ar podem interferir na direcionalidade do feixe. Dessa forma, amostras devem ser compatíveis com esta condição, isto é, amostras biológicas ou úmidas devem ser desidratadas antes de inserida na câmara de vácuo. Além disso, amostras que não são condutoras devem ser recobertas com uma camada fina de ouro para evitar o carregamento da amostra [19][20].

### 3.5.2. Espectroscopia de Raios X por dispersão de energia

A espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) é um exemplo de microanálise que fornece informações, quantitativa e qualitativa, sobre a composição química presente na superfície da amostra. A técnica é capaz de detectar elementos com número atômico maior ou igual a 5. Os raios X são provenientes da interação entre o feixe de elétrons e a amostra. Utilizam-se os raios X característicos provenientes desta colisão para a análise, os quais são coletados por um detector de dispersão de energia que interpreta o sinal, plotando um espectro em função da energia. As diferentes energias permitem identificar qualitativamente os elementos presentes dentro da profundidade de escape dos raios X, enquanto que a quantificação da concentração relativa de cada elemento é feita pela intensidade dos picos [21].

As vantagens desta técnica são: a rápida análise elementar de pequenas amostras, proporcionando ainda o mapeamento bidimensional de elementos. No entanto, as análises não são quantitativamente precisas, necessitando de padrões para que esta tenha um teor semiquantitativo [20].

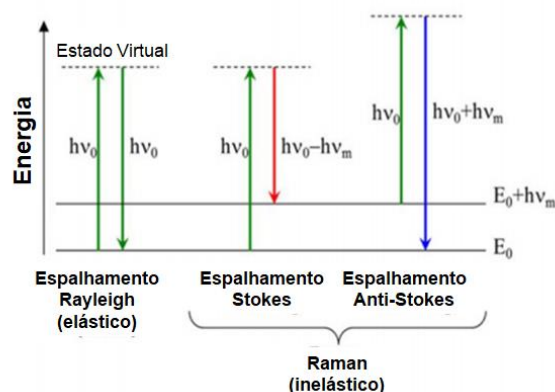
Para esta análise, é necessário que a amostra seja compatível com um ambiente em alto vácuo, visto que a técnica necessita desta condição por operar em um microscópio eletrônico de varredura. Além disso, uma superfície polida ou com pouca rugosidade é preferível para uma determinação mais precisa [20].

### **3.5.3 Espectroscopia de espalhamento Raman**

A espectroscopia Raman é uma técnica espectroscópica baseada no espalhamento inelástico da luz incidente, a qual permite a identificação de estados vibracionais de molécula ou cristais. A técnica somente começou a ser utilizada no âmbito científico recentemente, porém o fenômeno já era bem conhecido há muitos anos. Em 1928, Chandrasekhra Venkata Raman descobriu que ao interagir com um material a luz poderia ganhar ou perder energia, advinda da interação construtiva ou destrutiva de fônons, respectivamente [22].

Quando um feixe de luz atinge uma amostra, podem ocorrer dois tipos de espalhamento: o espalhamento elástico, também conhecido como espalhamento Rayleigh, o qual a luz não sofre nenhuma perda ou ganho de energia, o que não oferece informação do material. Para o espalhamento inelástico, há o caso onde a energia após a interação com a matéria é menor do que a inicial, chamado de espalhamento de Stokes. Por outro lado, quando ocorre o efeito contrário, isto é, a energia após a interação com a amostra é maior do que a inicial, temos o espalhamento anti-Stokes. A figura 9 mostra todas as possibilidades de espalhamento, Rayleigh e Raman, conforme explicado acima [23].

**Figura 9** - Diagrama de Jablonski de um espalhamento Rayleigh e dos dois modos de espalhamento Raman.



**Fonte:** Retirado e adaptado de [23]

Se comparada às técnicas de espectroscopia de infravermelho, Raman oferece a vantagem de não necessitar de preparação de amostra como nas demais técnicas e não apresentar interferências com as bandas de absorção da água. Esta vantagem advém da técnica analisar a luz que é espalhada ao invés daquela que é absorvida. Com isso, a técnica torna-se bastante versátil, podendo analisar sólidos e líquidos tanto diretamente quanto dentro de um recipiente [22].

### 3.5.4. Difratometria de Raios X

No começo do século XIX, Max von Laue mostrou em seus estudos que um cristal pode difratar raios X com um padrão de grade tridimensional. Alguns anos depois, Debye e Scherrer usaram essa descoberta para desenvolver a técnica de difração de raios X em pó [24]. Nesta técnica era possível analisar as fases e imperfeições além de determinar as dimensões da célula unitária. Apenas após 1970, essa técnica se tornou mais difundida devido ao aperfeiçoamento do método realizado por Rietveld. Atualmente, a técnica de difratometria de raios X é utilizada para caracterização quanto a cristalinidade além de informações sobre defeitos no material [25].

O princípio da difração se baseia na Lei de Bragg, a qual mostra a relação entre o ângulo de incidência do feixe de raios X ( $\theta$ ), o comprimento de onda do feixe ( $\lambda$ ) e a distância interplanar ( $d$ ), como mostrado na equação 2 [26]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Equação 2}$$

Esta equação, na prática, é a condição que satisfaz a interferência construtiva entre dois ou mais raios X que interagem com os diversos planos cristalinos do material [26].

### **3.5.5. Elipsometria**

A elipsometria é uma técnica de caracterização ótica não destrutiva, a qual possibilita obter informações sobre o índice de refração, coeficiente de extinção e espessura de filmes transparentes depositados em um substrato. O método consiste na avaliação do estado de polarização da luz após a reflexão em um filme. O equipamento consiste de uma fonte de luz de baixa energia, um polarizador, um analisador e um fotodetector. A produção de uma luz elipticamente polarizada se sucede da reflexão da luz em uma superfície plana. Por meio de modelos matemáticos, informações sobre a espessura do filme, coeficiente de absorção e índice de refração são obtidos. Atualmente, existem softwares capazes de simular diversos modelos para cada tipo de filme, absorvente ou transparente, de forma a se obter maior precisão das análises realizadas [27,28].

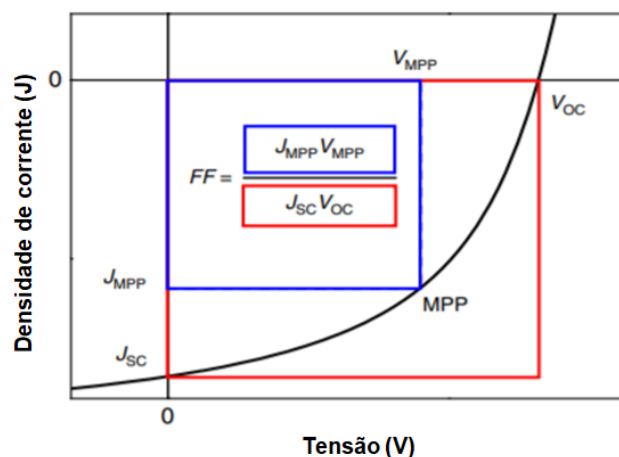
### **3.6. Parâmetros de um dispositivo fotovoltaico**

Para o estudo ótico e elétrico de dispositivos fotovoltaicos, curvas de densidade de corrente em função da tensão (curva JV) e curvas de eficiência quântica são obtidas.

#### Curva JV

A curva JV obtém os parâmetros elétricos do dispositivo, como a densidade de corrente de curto circuito, a tensão de circuito aberto, o fator de preenchimento e, conjuntamente com a potência de luz incidida define, a eficiência do dispositivo. A figura 10 traz um exemplo de uma curva JV genérica com todos os parâmetros importantes do dispositivo.

**Figura 10** – Curva JV e os principais parâmetros obtidos a partir desta.



**Fonte:** Retirado e adaptado de [29]

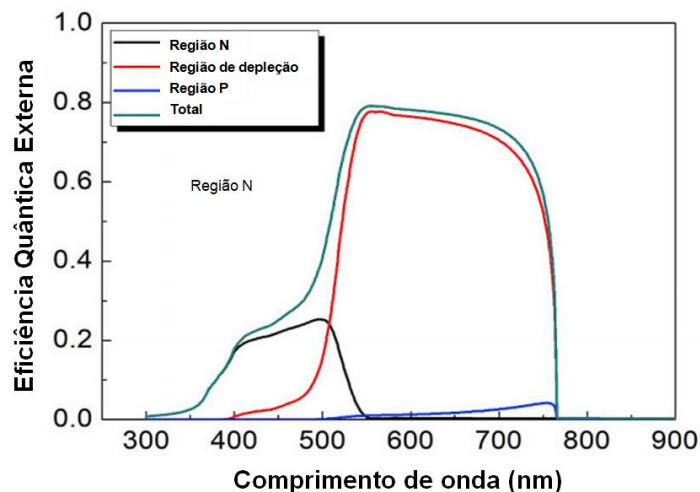
A densidade de corrente de curto circuito é a corrente que é produzida no dispositivo por centímetro quadrado quando a tensão através do dispositivo é zero, isto é, como se estivesse em curto circuito. Esta densidade de corrente também é conhecida como fotocorrente, dado que é resultado exclusivamente da excitação das cargas por fonte luminosa. A tensão de circuito aberto refere-se ao valor de tensão quando a corrente é nula, isto é, como se o circuito estivesse aberto. Ela retrata a tensão máxima que o dispositivo é capaz de produzir. O fator de preenchimento, do inglês *fill factor* (FF), demonstra o quão próximo de um diodo ideal o dispositivo se aproxima, uma vez que é obtido pela razão entre a potência máxima produzida pelo dispositivo e a potência ideal, conforme mostra a equação na figura 10. A eficiência do dispositivo, por sua vez, é obtida pela razão entre a potência máxima real produzida pelo dispositivo fotovoltaico e a potência luminosa ao qual o dispositivo foi exposto [30].

### Curva de EQE

A curva de eficiência quântica externa (Curva EQE) fornece informações sobre o quociente entre os portadores de carga que são coletados nos eletrodos sobre a quantidade de fótons absorvidos em função do comprimento de onda de luz ao qual o dispositivo fotovoltaico foi exposto. Dessa forma, dispositivos que tem curvas de eficiência quântica abrangendo o máximo do espectro de luz solar são aqueles que coletam o maior número de portadores de carga fotogerados [30].

A figura 11 traz uma curva de eficiência quântica externa para o sulfeto de antimônio. Ela apresenta também a contribuição de cada região do dispositivo fotovoltaico na coleta de cargas a partir da absorção de energia.

**Figura 11** - Curva de eficiência quântica externa do sulfeto de antimônio.



**Fonte:** Retirado e adaptado de [31]

Verifica-se, a partir do gráfico, a importância das interfaces na eficiência do dispositivo fotovoltaico. O limite superior do valor de comprimento de onda da eficiência quântica está relacionado ao *bandgap* do material. Além disso, é possível verificar a influência dos processos de perda ótica como reflexão e transmissão no valor de EQE.

### 3.7. SCAPS - *Solar Cell Capacitance Simulator*

SCAPS ou simulador capacitivo de células solares é um programa desenvolvido por pesquisadores da Universidade de Gent, situada na Bélgica. Este *software* realiza simulações numéricas em uma dimensão para o cálculo de propriedades óticas e elétricas de dispositivos fotovoltaicos [32]. A simulação se baseia em três equações:

i) a equação de Poisson, mostrada na equação 3, a qual correlaciona o potencial eletrostático ( $\phi$ ) com determinada distribuição de carga ( $\rho$ );

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{-\rho}{\varepsilon} \quad \text{Equação 3}$$

ii) a equação de continuidade das cargas que obtém um valor líquido de recombinação de cargas, quando positivo, ou de geração de cargas, quando negativo, como apresentado nas equações 4 e 5.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} - R_n + G_L \quad \text{Equação 4}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} - R_p + G_L \quad \text{Equação 5}$$

onde  $J_p$  representa a densidade de corrente de buracos,  $J_n$  a densidade de corrente de elétrons,  $R_p$  e  $R_n$  é a taxa de recombinação de buracos e de elétrons e  $G_L$  é a geração de cargas. Por fim, temos:

iii) a equação de transporte de cargas por difusão e arraste, como mostra as equações 6 e 7.

$$J_n = qn\mu_n E(x) + qD_n \frac{dn}{dx} \quad \text{Equação 6}$$

$$J_p = qp\mu_p E + qD_p \frac{dp}{dx} \quad \text{Equação 7}$$

onde  $E$  é o campo elétrico,  $\mu_p$  e  $\mu_n$  são as mobilidades de buracos e elétrons, respectivamente e  $D_p$  e  $D_n$  são os coeficientes de difusão de buracos e elétrons. Com estas três equações e os dados inseridos pelo usuário sobre os parâmetros de funcionamento, tipo de iluminação, quantas e quais camadas compõem o dispositivo, bem como suas propriedades, o programa é capaz de simular curvas de corrente-tensão, curvas de capacitância-tensão, curvas de capacitância-frequência e curvas de eficiência quântica [32].

#### 4. Revisão Bibliográfica

A pesquisa sobre o uso de calcogenetos como parte integrante das camadas ativas de células solares é bastante recente, sobretudo aqueles que envolvem sulfetos e selenetos de antimônio. Dentro de uma grande gama variando entre tipos de deposição, formas de processamento posterior e camadas escolhidas para estes dispositivos, destacam-se alguns artigos, que são apresentados a seguir.

Até o presente momento, os dispositivos fotovoltaicos de calcogenetos apresentam eficiências em torno de 4-6%. No entanto, Wen e colaboradores produziram um dispositivo que ultrapassou os valores atingindo 7,6% de eficiência de conversão. A deposição ocorreu através da técnica de evaporação térmica rápida sob vácuo (20-40 mTorr) em temperaturas de 480-520°C e tempos relativamente curtos (35 s) de deposição. Estes pesquisadores realizaram um estudo exaustivo destas variáveis, a fim de obter as condições ótimas de pressão, temperatura e distância entre o substrato e o cadinho que continha o material. A condição ótima foi escolhida baseada nos planos de deposição e na eficiência do dispositivo final. Eles encontraram que 510°C, 30 mTorr e 21 cm eram as condições que maximizam a performance do dispositivo [33].

Em 2015, Zhou e colaboradores desenvolveram um estudo morfológico e microestrutural da deposição de filmes finos de seleneto de antimônio, composto que tem mesma estrutura cristalina que o sulfeto análogo. Como este material apresenta uma estrutura anisotrópica formando grãos ou cristais em formatos de fitas, há a possibilidade da produção de filmes policristalinos texturizados, com grãos orientados em uma direção preferencial. No entanto, os contornos de grão formados podem ser prejudiciais ao desempenho do dispositivo. O estudo inicialmente verificou por meio de simulações computacionais que os contornos de grãos são majoritariamente superfícies “benignas”, que não prejudicam o processo fotovoltaico, pois geram pouca recombinação. A deposição do filme foi realizada por evaporação térmica rápida, porém a variável testada foi a temperatura do substrato variando-a entre 300 e 350°C, para verificar a condição que gerava os melhores filmes. Verificou-se que os dispositivos depositados em substratos mais frios



resultaram em maiores eficiências de conversão, pois o filme era depositado mais preferencialmente ao longo do plano (211), o que proporciona um melhor transporte de carga. Este fato foi atribuído ao alinhamento mais perpendicular das fitas de seleneto de antimônio em relação ao substrato, o que foi corroborado pelos resultados de difração de raios X <sup>[34]</sup>.

Pesquisas atuais têm focado na produção de filmes finos de sulfeto de antimônio para aplicação em conversores de energia solar em energia elétrica, dado ao seu custo relativamente menor do que o seleneto de antimônio. Guo e colaboradores realizaram um estudo de deposição de filmes finos deste composto utilizando sublimação em espaço confinado. A técnica que contém duas zonas de temperaturas e um sistema de vácuo (15mTorr) foi estudada em diferentes condições de temperatura de fonte e do substrato e de tempo de deposição, a fim de se verificar as condições ótimas de deposição para este sistema. Variaram-se as temperaturas da fonte de 500 a 580°C, as do substrato de 300 a 400°C enquanto que o tempo de deposição foi variado de 30 a 100 segundos. Verificou-se que há um impacto significativo da cristalinidade e da direcionalidade da deposição com a temperatura do substrato. Os autores verificaram que temperaturas entre 320 e 350 °C geraram melhores resultados. Além disso, nesta pesquisa, realizaram-se simulações sobre as propriedades elétricas e assim como para o seleneto de antimônio, este composto apresenta contornos de grão benignos, ou seja, que não prejudicam o desempenho da conversão de energia <sup>[35]</sup>.

Um grupo de pesquisadores chineses também realizou estudo de deposição de filmes deste material pela técnica de evaporação térmica rápida. Pan e outros cientistas estudaram os parâmetros de deposição, temperatura do substrato e tempo de deposição, separadamente. Primeiramente, eles verificaram qual era a temperatura que gerava uma deposição mais cristalina e preferencialmente direcionada. Variou-se a temperatura do substrato de 260 a 320°C e os filmes foram analisados através da difração de raios X. Constatou-se que a 300°C, os filmes tinha orientação preferencial na direção [120] e eram mais cristalinos que os demais. Em seguida, com a temperatura do substrato definida, variou-se o tempo de deposição de 30 a 60 segundos a fim de verificar o efeito na morfologia de deposição e espessura do filme formado. Concluiu-se que com o aumento do tempo de deposição, a espessura do filme

formado também aumentava. No entanto, o filme formado apresentava alguns vazios. Os defeitos de deposição presentes neste filme pouco denso criam estados de defeito, aumentando a resistência do filme e prejudicando a condução da carga elétrica formada <sup>[14]</sup>.

Deng e outros colaboradores realizaram um estudo do sistema de sulfeto-seleneto de antimônio como camada ativa de dispositivos fotovoltaicos. Estes compostos têm mesma estrutura cristalina com parâmetros de célula similares o que proporciona a troca de sítios de enxofre por selênio. O sistema envolvendo estes dois compostos é capaz de produzir um novo material com *bandgap* ajustável dentro da faixa de 1,1 a 1,7 eV, por meio do controle da proporção de seleneto em relação à de sulfeto. A deposição deste composto foi realizada por meio da evaporação térmica rápida através de fontes individuais de cada composto. Dessa forma, o filme formado apresentava um gradiente de concentração de enxofre e selênio. Realizou-se um estudo minucioso da relação da proporção de selênio com as propriedades elétricas do dispositivo, como a corrente de curto circuito, a tensão de circuito aberto e a eficiência do dispositivo. Eles verificaram que com o aumento da quantidade de selênio a faixa de absorção de luz no visível também aumentava, o que consequentemente levava a um aumento da corrente de curto circuito. No entanto, a tensão de circuito aberto diminuía com o aumento da proporção de selênio. Como a eficiência está diretamente relacionada a estes dois parâmetros, deve haver uma porcentagem de selênio na qual a eficiência do dispositivo é maximizada. Verificou-se que o dispositivo apresentava seu pico de eficiência na proporção de 0.68 (68%) de selênio <sup>[36]</sup>.

Há ainda alguns estudos envolvendo a simulação de dispositivos fotovoltaicos com camada ativa composta de calcogenetos de antimônio. Odari et al. realizaram um estudo utilizando o programa SCAPS para a simulação de um dispositivo fotovoltaico com o seguinte empilhamento: óxido de estanho dopado com flúor (FTO), dióxido de titânio, sulfeto de antimônio, poli-3-hexiltiofeno e contato metálico de ouro. Na simulação, objetivou-se a otimização da eficiência do dispositivo modificando alguns parâmetros, sendo eles: espessura, afinidade eletrônica e densidade de dopagem da camada de dióxido de titânio; e a espessura, densidade de defeitos e densidade de

dopagem da camada ativa de sulfeto de antimônio. Verificou-se que para a camada de  $\text{TiO}_2$ , a espessura ideal ficava entre 40 e 50nm e quanto maior a densidade de dopagem, maior era a eficiência do dispositivo. Em contrapartida, os valores de afinidade eletrônica, não deveriam ultrapassar o valor de 4.2, o qual levava a uma queda brusca da eficiência. Para a camada ativa de sulfeto de antimônio, a eficiência aumenta com a espessura desta, mas o aumento era reduzido após a espessura de 400nm, pois essa espessura representa um limite mínimo de espessura em que luz é totalmente absorvida. O aumento da densidade de defeitos degradava a eficiência do dispositivo, devido a uma maior quantidade de centros de recombinação. Por outro lado, a densidade de dopagem potencializava a eficiência da célula solar <sup>[37]</sup>.

## **5. Materiais e Métodos**

### **5.1. Caracterização do pó**

Antes das deposições dos filmes de sulfeto de antimônio, o pó utilizado (Sulfeto de antimônio, Sigma Aldrich, pureza de 99,99%) foi caracterizado quanto a sua morfologia em microscopia eletrônica de varredura em um microscópio Jeol JSM-6010LA. A sua composição foi analisada por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) no mesmo microscópio eletrônico, conjuntamente com a análise de espectroscopia de espalhamento Raman (HoribaJobin Yvon T64000). Além disso, a pureza das fases do material comprado foi determinada por difratometria de raios X (Bruker D8 Focus).

### **5.2. Construção do sistema de deposição**

O sistema de deposição é constituído de um forno de duas seções de controle de temperatura (Carbolite Gero 3216CC) acoplado a um sistema de controle de fluxo de gás nitrogênio por um lado e a um medidor de pressão (Edwards) em série com uma bomba de vácuo Edwards RV12 pelo outro lado através de um conjunto de flanges. Cada conjunto de flanges foi desenhado no software Solidworks e produzidas através de um tarugo de aço 304.

### **5.3. Deposição dos filmes de $\text{Sb}_2\text{S}_3$**

As deposições dos filmes de sulfeto de antimônio foram realizadas dentro de um tubo de quartzo no sistema de deposição descrito acima, sendo que em uma seção do forno foi colocado um cadinho de alumina com o pó do material e na outra seção foram colocados os substratos de silício, silício com camada de 250 nm de dióxido de silício e vidro recoberto com ITO. No equipamento é possível estabelecer alguns parâmetros de aquecimento como: temperatura de cada uma das seções, além das rampas de aquecimento destas. Além disso, outro parâmetro possível de ser controlado é a vazão de gás nitrogênio e consequentemente a pressão de deposição dentro do tubo de quartzo.

Como este trabalho tem como objetivo o estudo das condições de deposição de filmes deste material, cada um dos parâmetros foi analisado individualmente conforme mostra tabela 1:

**Tabela 1** - Condições de temperatura da fonte, dos substratos do tempo de deposição e quantidade de material dentro do cadinho para cada uma das deposições realizadas

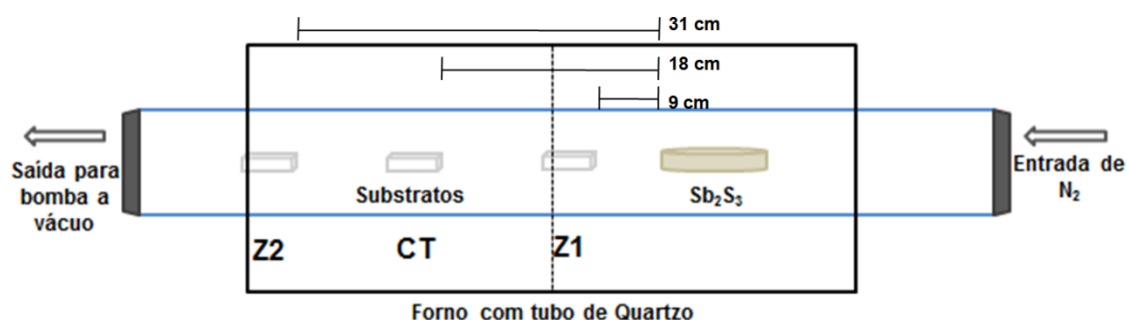
| Deposição | Temperatura da fonte (°C) | Temperatura da seção dos substratos (°C) | Tempo de deposição (min) | Massa de material no cadinho (g) |
|-----------|---------------------------|--|--------------------------|----------------------------------|
| 1         | 450                       | 420                                      | 20                       | 0,200                            |
| 2         | 450                       | 240                                      | 20                       | 0,200                            |
| 3         | 450                       | 20                                       | 20                       | 0,200                            |
| 4         | 450                       | 20                                       | 20                       | 0,300                            |
| 5         | 450                       | 20                                       | 40                       | 0,300                            |
| 6         | 450                       | 20                                       | 60                       | 0,300                            |
| 7         | 500                       | 420                                      | 20                       | 0,500                            |
| 8         | 500                       | 240                                      | 20                       | 0,500                            |
| 9         | 500                       | 20                                       | 20                       | 0,500                            |
| 10        | 500                       | 420                                      | 20                       | 0,125                            |
| 11        | 500                       | 240                                      | 20                       | 0,125                            |
| 12        | 500                       | 20                                       | 20                       | 0,125                            |

Quanto aos demais parâmetros, estes foram constantes em todas as análises, mantendo as taxas de aquecimento de 20°C por minuto e a vazão de gás de nitrogênio a 100 centímetros cúbicos por minuto (ccpm) o que resultava em uma pressão de ~300 mTorr. Os substratos foram cortados com dimensões de 6cm x 0,5cm e seguiu-se um procedimento padrão de limpeza e colocação dos substratos. Os substratos eram limpos em banho ultrassônico em propanona por 15 minutos, depois em álcool isopropílico por mais 15 minutos e secos utilizando um jato de gás nitrogênio. A massa do cadinho vazio foi medida toda vez antes da adição da quantidade exata de material a ser adicionado. O cadinho foi colocado no meio de uma zona de aquecimento e os substratos (Si, Si/SiO<sub>2</sub> e ITO) foram colocados em três regiões distintas: entre a zona de aquecimento do cadinho e a dos substratos, denominada Z1, o qual estava a 9 cm da fonte; no meio da zona de aquecimento dos substratos, denominada CT o qual estava a 18 cm da fonte; e, entre a zona de aquecimento dos substratos e o ambiente externo ao forno, denominada Z2 o

qual estava a aproximadamente a 31 cm da fonte. Estas informações são resumidas na figura 12. O sistema então foi fechado e a bomba de vácuo ligada até que a pressão no manômetro se estabilizasse. A vazão controlada de 100 ccpm gás era ligada por 15 minutos antes da deposição para a limpeza de quaisquer impurezas dentro do tubo.

A zona de aquecimento dos substratos foi aquecida previamente até que atingisse a temperatura de 100°C, com exceção das deposições realizadas em temperatura de substrato a 20°C. Em seguida, ambas as seções de aquecimento foram ligadas para que atingissem a temperatura desejada. O tempo de deposição foi contado a partir do momento em que a temperatura do lado contendo o cadinho atingia àquela desejada.

**Figura 12** - Esquema da construção do sistema de deposição e posicionamento dos substratos e cadinho de sulfeto de antimônio



Após a deposição, o forno e a bomba de vácuo foram desligados e o fluxo de gás mantido para criar uma atmosfera inerte dentro do tubo. Após o resfriamento total do forno, os substratos foram retirados e etiquetados e a massa restante no cadinho foi aferida em balança analítica. O tubo de quartzo foi limpo antes da deposição seguinte, através do aquecimento deste a temperatura de 700°C e mantendo-se nesta temperatura por aproximadamente 15 minutos.

#### 5.4. Perfil de temperatura de deposição

Como a temperatura dentro do tubo não é igual à inserida no sistema de controle pelo fato de que há duas regiões de aquecimento com temperaturas diferentes, existe um perfil de temperatura dentro de toda a região de deposição. Para a determinação desse perfil de temperatura, aqueceu-se o forno até a temperatura de interesse em cada uma das regiões e a temperatura ao longo do tubo foi determinada utilizando um termopar do tipo K acoplado a

um multímetro Fluke, medindo-se a temperatura em intervalos fixos de 2 cm entre as medidas.

## **5.5. Caracterização dos filmes de $\text{Sb}_2\text{S}_3$**

### **5.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura**

Para a caracterização da morfologia do material depositado, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-6010LA. Os substratos foram cortados e fixados em *stubs* metálicos por uma fita de carbono, que também tem o propósito de prevenir o carregamento do substrato. Para os substratos de ITO, uma fita sobre a borda do substrato também se mostrou necessário para prevenir o carregamento destes. As imagens foram obtidas em três magnificações: 2000X, 3500X e 8000X utilizando-se do software InTouchScope e do receptor de elétrons secundários. Além disso, para a caracterização composicional do material depositado, utilizou-se a espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS).

### **5.5.2. Espectroscopia de espalhamento Raman**

Complementarmente a análise da composição do material por EDS, a técnica de espectroscopia de espalhamento Raman foi realizada. As medidas foram realizadas em espectrômetro HoribaJobin Yvon T64000, utilizando a linha de laser de 532 nm com potência de 6mW na lente de magnificação de 50x, com tempo de exposição de 10 segundos e 10 acumulações.

### **5.5.3. Difractometria de Raios X**

Para a determinação da presença de fases cristalinas e da direção de crescimento do filme depositado, utilizou-se um difratômetro de raios X. As medidas foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Focus utilizando radiações de  $\text{Cu K}\alpha_1$  ( $\lambda=1,540598$  nm), com fenda de entrada de 6mm, fenda de saída de 8mm, filtro de Ni na configuração  $\theta$ - $2\theta$ , utilizando-se do software Diffrac Plus XRD Commander. A análise foi realizada entre 5 e 70°, com passo de 0,02° e tempo de integração de 1 segundo. Os dados, então, foram previamente tratados no software Diffrac Plus EVA para remover possíveis *backgrounds* e melhorar o sinal obtido.

#### 5.5.4. Elipsometria

A elipsometria foi utilizada para a determinação da espessura dos filmes depositados em silício. Escolheram-se somente os de silício para facilitar a interpretação dos espectros resultantes. Utilizou-se o elipsômetro M2000 da Woollam presente no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Os dados obtidos foram tratados no software CompleteEASE avaliando o modelo mais adequado, isto é, aquele que resultasse em menor erro quadrático médio e maior correspondência do resultado experimental com a curva modelada.

#### 5.6. Simulação de células solares

Realizaram-se simulações de forma a entender o efeito das propriedades e dimensões das camadas que compõem o dispositivo fotovoltaico e, conseqüentemente, identificar os melhores materiais para a sua construção. A simulação foi realizada através do software SCAPS desenvolvido por cientistas da Universidade de Gent. Realizou-se um estudo dos materiais mais convencionais no empilhamento de uma célula solar com camada ativa contendo sulfeto de antimônio. Dessa forma, os materiais para a primeira simulação foram escolhidos e são apresentados na tabela 2.

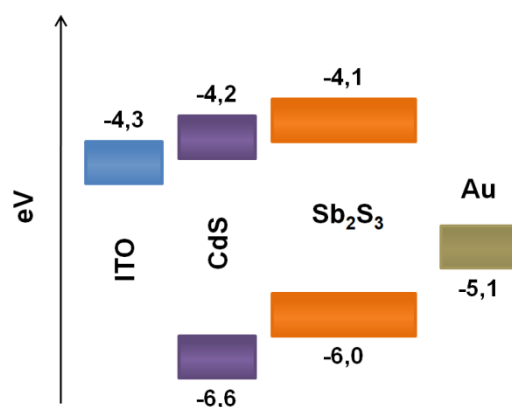
**Tabela 2** - Materiais escolhidos para a simulação de um dispositivo fotovoltaico de sulfeto de antimônio baseado na literatura

| Camada                        | Material  |
|-------------------------------|---|
| Eletrodo transparente         | ITO (Óxido de índio e estanho)                        |
| Lado P da junção (absorvedor) | Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (Sulfeto de antimônio) |
| Lado N da junção              | CdS (Sulfeto de cádmio)                               |
| Eletrodo de fundo             | Ouro  |

Estes materiais apresentam bom alinhamento das energias das bandas de condução e de valência como mostra a figura 13.



**Figura 13** – Diagrama de bandas dos materiais que compõem o dispositivo simulado.

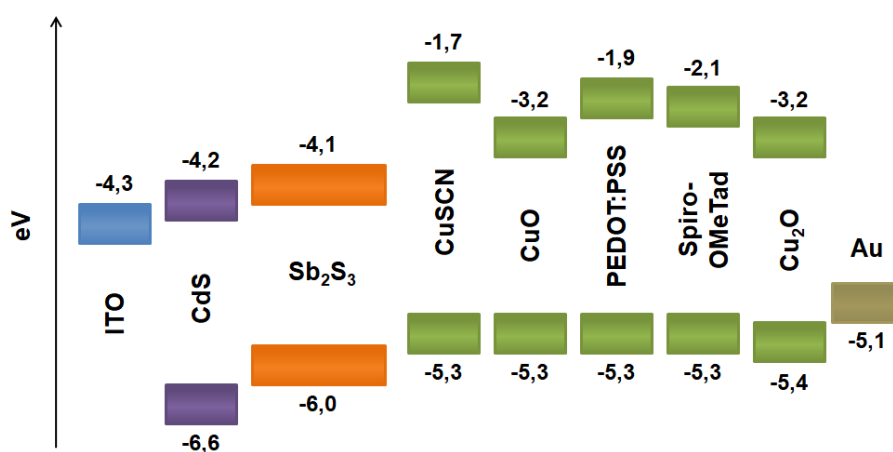


Fonte: Dados retirados de [37–40]

### 5.6.1. Simulação de camada transportadora de buracos (CTB)

Em seguida, simularam-se individualmente possíveis camadas transportadoras de buracos que reduziriam o contato direto da camada absorvedora de sulfeto de antimônio com o eletrodo de fundo de ouro. Os materiais escolhidos foram baseados a partir de quão consolidados ou comumente utilizados em dispositivos similares além de novos materiais indicando melhoria da eficiência do dispositivo fotovoltaico. Os materiais e suas energias de banda, bem como o seu alinhamento com os materiais já definidos são apresentados na figura 14. Os dados de propriedades inseridas na simulação e obtidas a partir de dados da literatura são apresentados na tabela 3.

**Figura 14** – Diagrama de bandas para o dispositivo fotovoltaico e os possíveis candidatos para a camada transportadora de buracos. Estes materiais são apresentados em verde.



Fonte: Dados retirados de [37–40]

**Tabela 3** – Propriedades dos materiais escolhidos para o dispositivo padrão e os materiais testados como camada transportadora de buracos.

|  | Usados individualmente como CTB |                      |                           |               |             |  |             |             |
|--|---------------------------------|----------------------|---------------------------|---------------|-------------|--|-------------|-------------|
| Propriedade                                    | PEDOT:PSS<br>[38]               | Spiro-OMeTad<br>[39] | Cu <sub>2</sub> O<br>[39] | CuSCN<br>[38] | CuO<br>[38] | Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub><br>[37] | CdS<br>[38] | ITO<br>[40] |
| Espessura (nm)                                 | 30                              | 30                   | 30                        | 30            | 30          | 400                                    | 50          | 500         |
| Bandgap (eV)                                   | 2.2                             | 3.2                  | 2.17                      | 3.4           | 2.1         | 1.7                                    | 2.4         | 3.6         |
| Afinidade Eletrônica (eV)                      | 2.9                             | 2.1                  | 3.2                       | 1.9           | 3.2         | 3.8                                    | 4.2         | 4.1         |
| Permissividade Dielétrica relativa             | 3                               | 3                    | 7.1                       | 10            | 7.11        | 7                                      | 10          | 10          |
| Densidade de estados da BC (cm <sup>-3</sup> ) | 2.2E15                          | 2.5E18               | 2.5E18                    | 1.7E19        | 2.2E20      | 1E19                                   | 2.2E18      | 2E18        |
| Densidade de estados da BV (cm <sup>-3</sup> ) | 1.8E19                          | 1.8E19               | 1.8E19                    | 2.5E21        | 5.5E19      | 1E19                                   | 1.8E19      | 1.8E19      |
| Mobilidade do elétron (cm <sup>2</sup> /Vs)    | 2E-2                            | 2E-4                 | 200                       | 1E-4          | 3.4         | 7E-2                                   | 100         | 50          |
| Mobilidade do buraco (cm <sup>2</sup> /Vs)     | 2E-4                            | 2E-4                 | 800                       | 1E-1          | 3.4         | 2E-2                                   | 25          | 75          |
| Dopagem de doadores (cm <sup>-3</sup> )        | 0                               | 0                    | 0                         | 0             | 0           | 0                                      | 1E18        | 1E19        |
| Dopagem de aceptores (cm <sup>-3</sup> )       | 1E18                            | 1E20                 | 9E21                      | 1E18          | 1E18        | 3E16                                   | 0           | 0           |

Além disso, de forma a garantir que o material utilizado como camada absorvedora fosse o mais fielmente representado, os defeitos também foram incluídos, sobretudo aqueles que a tornam material semiconductor do tipo P. Em relação aos defeitos das demais camadas e das interfaces entre elas, adotou-se uma abordagem mais simples, mas em concordância com a literatura <sup>[41]</sup>. Os tipos de defeitos e as suas energias são apresentados na tabela 4.

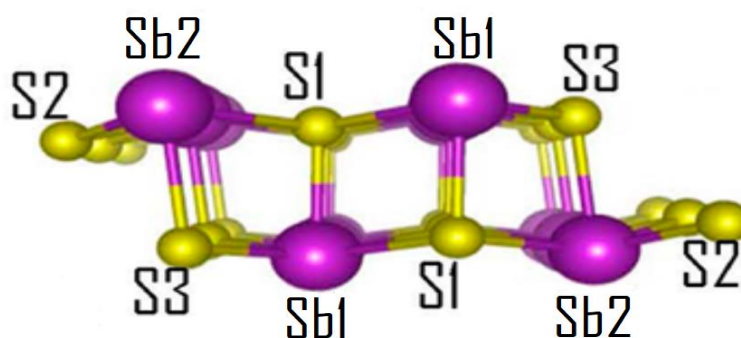
**Tabela 4** – Dados inseridos no software referentes aos defeitos de camada

| Tipo de defeito                          |                              | Densidade (cm <sup>-3</sup> ) | Energia relativa à BV (eV) |      |
|--|------------------------------|-------------------------------|----------------------------|------|
| Vacância de enxofre 1 (Vs <sup>1</sup> ) | Doador duplamente degenerado | 1E14                          | (+2/0)                     | 0.43 |
|  |                              |                               |                            | 0.43 |
| Vacância de enxofre 2 (Vs <sup>2</sup> ) | Duplo doador                 | 1E14                          | (+2/+)                     | 0.34 |
|  |                              |                               | (+/0)                      | 0.43 |

|   |          |      |       |                   |
|---|----------|------|-------|-------------------|
| Antissítio de antimônio em enxofre (Sbs)  | Anfótero | 1E14 | (0/-) | 0.53              |
|   |          |      | (+/0) | 0.28              |
| Defeitos na camada de CdS(D <sub>CdS</sub> )  | Neutro   | 1E14 | (0)   | 1.2               |
| Defeitos na camada de ITO(D <sub>ITO</sub> )  | Neutro   | 1E14 | (0)   | 1.8               |
| Defeitos na camada de CTB(D <sub>CTB</sub> )  | Neutro   | 1E14 | (0)   | $\frac{1}{2} E_G$ |
| Defeitos na interface Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -CdS (I <sub>Sb2S3-CdS</sub> ) | Neutro   | 1E17 | (0)   | 0.6               |
| Defeitos na interface Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -CTB (I <sub>Sb2S3-CTB</sub> ) | Neutro   | 1E16 | (0)   | 0.6               |

Os defeitos de vacância podem acontecer a partir de dois átomos de enxofre, segundo a literatura. A estrutura em formato de fitas do composto, bem como a indicação dos respectivos átomos aos defeitos descritos são apresentados na figura 15.

**Figura 15** – Representação da fita do sulfeto de antimônio e as numerações de cada elemento.



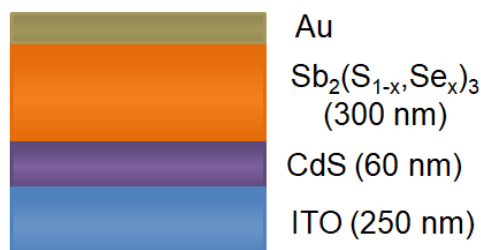
**Fonte:** Retirado e adaptado de [41]

### 5.6.2. Simulação de camada ativa com sistema sulfeto-seleneto de antimônio

Conforme pesquisa tem demonstrado, o sistema obtido a partir da evaporação simultânea de sulfeto e seleneto de antimônio tem efeito sinérgico na eficiência de conversão do dispositivo [36]. Com isso, simularam-se dispositivos fotovoltaicos contendo os dois materiais puros e misturas entre os dois como camada ativa. Vale aqui ressaltar que a mistura dos compostos forma um novo material ao invés de uma mistura física dos dois componentes. Com a intenção de realizar um estudo comparativo com dados

experimentais, baseou-se a simulação no estudo publicado por Deng e outros colaboradores a célula simulada têm a estrutura apresentada na figura 16.

**Figura 16** – Esquema representativo da configuração do dispositivo simulado variando o composto da camada ativa.



Como a pesquisa envolvendo esse sistema binário é relativamente nova e ainda há poucas pesquisas, as propriedades para as composições intermediárias foram obtidas por meio de tendências já apresentadas na literatura e por analogias de sistemas similares (outros calcogenetos e CIGS) [36,42]. Os dados calculados para as variações na camada ativa são apresentados na tabela 5, porém os dados referentes às demais camadas são os mesmos apresentados na tabela 3.

**Tabela 5** – Propriedades de cada composição do material dentro do sistema Sb-S-Se

|  |                                 | $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}, \text{Se}_x)_3$ |         |         |         |         |         |                                  |
|--|---------------------------------|--|---------|---------|---------|---------|---------|----------------------------------|
| Propriedade  | $\text{Sb}_2\text{S}_3$<br>[37] | 0.2  | 0.4     | 0.6     | 0.7     | 0.8     | 0.9     | $\text{Sb}_2\text{Se}_3$<br>[38] |
| Espessura (nm)                                     | 300                             | 300  | 300     | 300     | 300     | 300     | 300     | 300                              |
| Bandgap (eV)                                       | 1.7                             | 1.6  | 1.5     | 1.4     | 1.35    | 1.3     | 1.25    | 1.2                              |
| Afinidade Eletrônica (eV)                          | 3.8                             | 3.848  | 3.896   | 3.944   | 3.968   | 3.992   | 4.016   | 4.04                             |
| Permissividade Dielétrica relativa                 | 7                               | 9.2  | 11.4    | 13.6    | 14.7    | 15.8    | 16.9    | 18                               |
| Densidade de estados CB ( $\text{cm}^{-3}$ )       | 1E19                            | 8.44E18                                      | 6.88E18 | 5.32E18 | 4.54E18 | 3.76E18 | 2.98E18 | 2.2E18                           |
| Densidade de estados VB ( $\text{cm}^{-3}$ )       | 1E19                            | 1.16E19                                      | 1.32E19 | 1.48E19 | 1.56E19 | 1.64E19 | 1.72E19 | 1.8E19                           |
| Mobilidade do elétron ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ) | 7E-2                            | 0.205  | 0.599   | 1.752   | 2.996   | 5.126   | 8.765   | 15.00                            |
| Mobilidade do buraco ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )  | 2E-2                            | 0.061  | 0.183   | 0.556   | 0.965   | 1.680   | 2,921   | 5.100                            |

|  |      |        |        |        |      |      |      |      |
|--|------|--------|--------|--------|------|------|------|------|
| Dopagem de doadores (cm <sup>-3</sup> )  | 0    | 0      | 0      | 0      | 0    | 0    | 0    | 0    |
| Dopagem de aceptores (cm <sup>-3</sup> ) | 3E16 | 2.4E16 | 1.8E16 | 1.2E16 | 9E15 | 6E15 | 3E15 | 1E13 |

Para esta simulação, ainda, seria necessário introduzir dados sobre os defeitos presentes na camada absorvedora. No entanto, foi possível obter apenas dados sobre os defeitos dos materiais puros (sulfeto de antimônio e seleneto de antimônio), enquanto que para as composições intermediárias, foram feitas aproximações por meio de extrapolações, também baseadas em artigos que mostram a tendência demonstrada. Os dados sobre os defeitos para esta simulação são apresentados na tabela 6.

**Tabela 6** – Valores de energia dos defeitos para cada composição dentro do sistema Sb-S-Se.

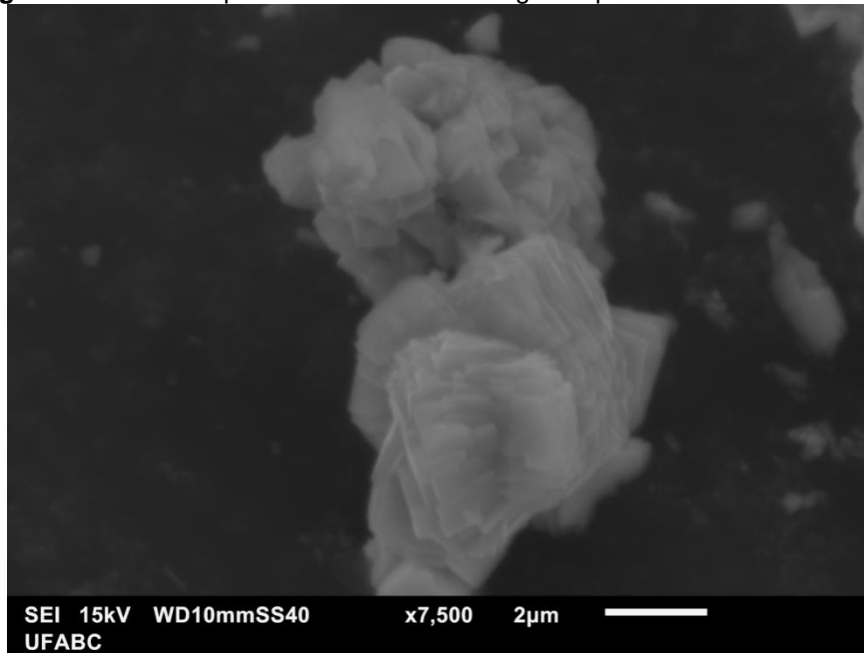
|                                       |        | <b>Sb<sub>2</sub>(S<sub>1-x</sub>,Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub></b> |  |                |                |                |                |                |                |   |
|---------------------------------------|--------|---|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---|
| Tipo de defeito                       |        | Densidade   | Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub><br>[41] | 0.2            | 0.4            | 0.6            | 0.7            | 0.8            | 0.9            | Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub><br>[41] |
| <b>V<sub>(S,Se)</sub><sup>1</sup></b> | (+2/0) | 1E14  | 0.43<br>0.43                           | 0.382<br>0.382 | 0.334<br>0.334 | 0.286<br>0.286 | 0.262<br>0.262 | 0.238<br>0.238 | 0.214<br>0.214 | 0.19<br>0.19                            |
|                                       | (+2/+) | 1E14  | 0.34                                   | 0.306          | 0.272          | 0.238          | 0.221          | 0.204          | 0.187          | 0.17                                    |
| <b>V<sub>(S,Se)</sub><sup>2</sup></b> | (+/0)  | 1E14  | 0.43                                   | 0.39           | 0.35           | 0.31           | 0.29           | 0.27           | 0.25           | 0.23                                    |
|                                       | (-/0)  | 1E14  | 0.53                                   | 0.488          | 0.446          | 0.404          | 0.383          | 0.362          | 0.341          | 0.32                                    |
| <b>Sb<sub>(S,Se)</sub></b>            | (+/0)  | 1E14  | 0.28                                   | 0.224          | 0.168          | 0.112          | 0.084          | 0.056          | 0.028          | ----                                    |

## 6. Resultados

### 6.1. Caracterização do pó de sulfeto de antimônio

O pó de sulfeto de antimônio comercial (Sigma Aldrich) tem coloração preta e apresenta cristais da ordem de 7  $\mu\text{m}$  com morfologia lamelar, como observado na figura 17, informações comuns encontradas na literatura para este material [43,44].

**Figura 17** - Microscopia eletrônica da morfologia do pó de sulfeto de antimônio



Pela análise de EDS, obteve-se uma porcentagem molar, dentro do intervalo de incerteza, próximo ao esperado segundo estequiometria do material, apresentado na tabela 7. Além disso, vale ressaltar que a técnica de EDS é uma análise semi-quantitativa, visto que não apresenta elevada precisão da medida realizada.

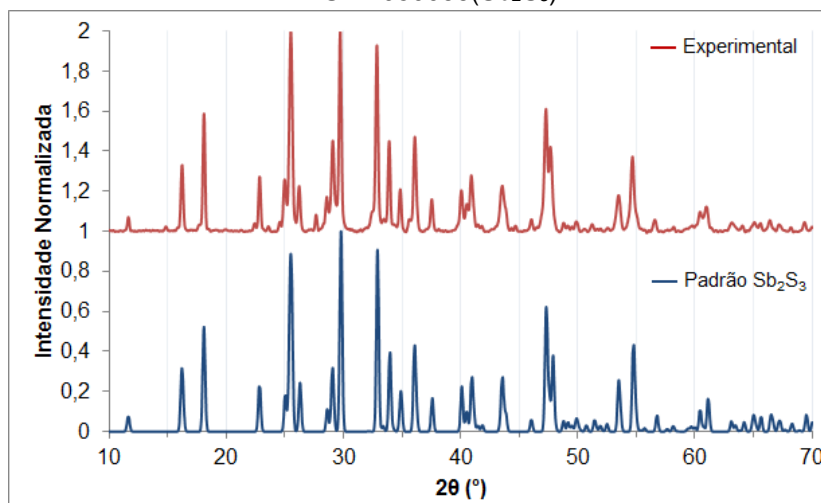
**Tabela 7** -Comparação da análise composicional por EDS e a comparação com o esperado segundo estequiometria

| Elemento       | Experimental       | Teórico |
|----------------|--------------------|---------|
| Antimônio (Sb) | $(45,3 \pm 3,9)\%$ | 40%     |
| Enxofre (S)    | $(54,7 \pm 5,4)\%$ | 60%     |
| Total          | 100 %              | 100%    |

A partir dos difratogramas de raios X, verificou-se que o material apresenta estrutura ortorrômbica com grupo de espaço Pnma, apresentando conformidade de picos com o padrão de difração encontrado em literatura,

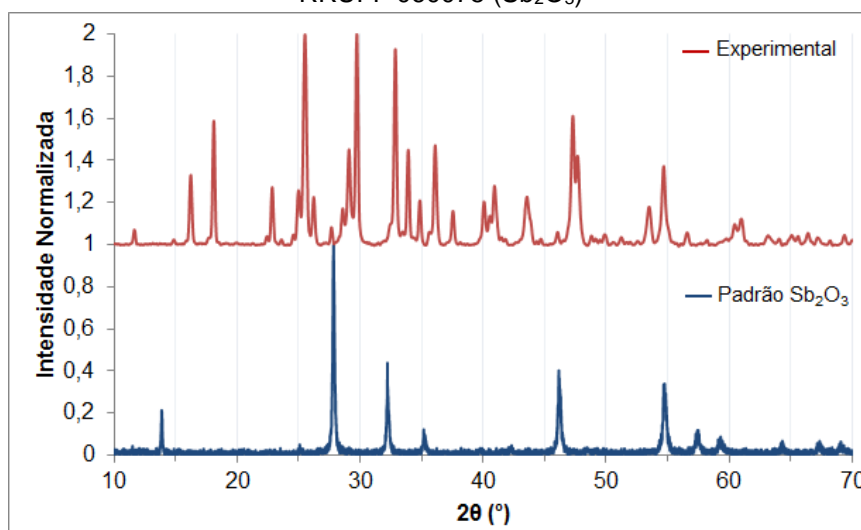
conforme figura 18. No entanto, é possível verificar alguns picos adicionais que podem ser resultado da oxidação do material ao ser manipulado. Com isso, o frasco do material foi sempre mantido dentro de um dessecador.

**Figura 18** - Difratograma do pó de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  obtido experimentalmente comparado ao padrão RRUFF 050066( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )



Comparando este difratograma com o padrão de trióxido de antimônio, obtido na mesma base de dados, constatou-se que os principais picos que diferem do padrão de sulfeto de antimônio são oriundos do óxido em questão. São verificados: um pico em aproximadamente  $28^\circ$ , um ombro próximo a  $32^\circ$  e um alargamento de pico em  $55^\circ$ , conforme mostra figura 19.

**Figura 19** – Difratograma do pó de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  obtido experimentalmente comparado ao padrão RRUFF 060075 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )

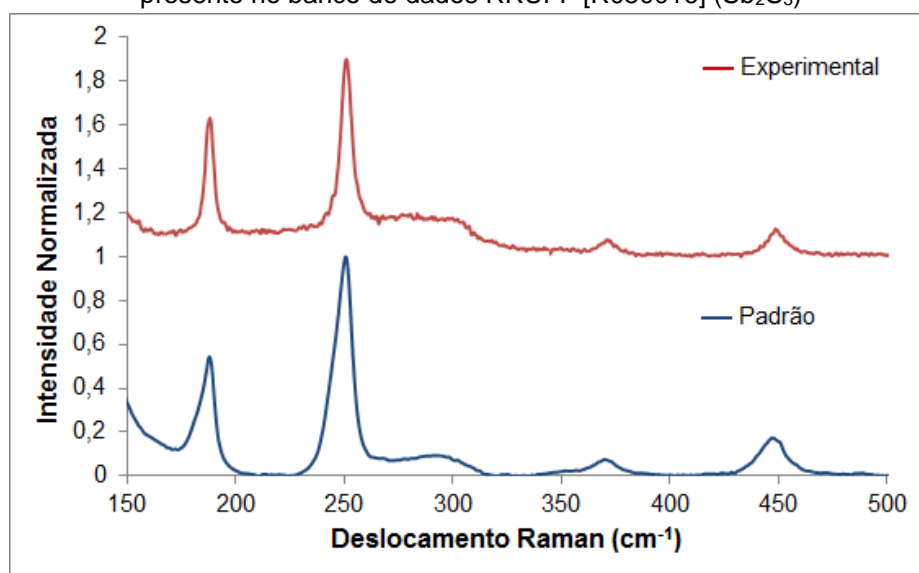


Na realidade, não é possível confirmar se a contaminação é somente pelo trióxido de antimônio (III) ou também por óxidos intermediários do sulfeto de antimônio, como o  $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$  ou  $\text{Sb}_2\text{SO}_2$ . No entanto, estes compostos não

prejudicam a deposição do material em questão, dado que apresentam altos pontos de fusão e baixas pressões de vapor, quando comparados ao sulfeto de antimônio, necessitando de elevadas temperaturas para sua evaporação [45].

Os espectros Raman do pó obtido experimentalmente e o encontrado em um banco de dados RRUFF são apresentados na figura 20. Verificou-se que as bandas obtidas para o material utilizado nas deposições apresentam correspondência com o esperado segundo literatura. São observadas cinco bandas: em  $188\text{ cm}^{-1}$ ,  $250\text{ cm}^{-1}$ ,  $370\text{ cm}^{-1}$ ,  $448\text{ cm}^{-1}$  e um ombro perto de  $300\text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 20** - Espectros Raman da amostra de pó de sulfeto de antimônio em comparação com o presente no banco de dados RRUFF [R050016] ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )



Conforme literatura, as bandas por volta de  $188\text{ cm}^{-1}$  representam o dobramento antissimétrico da ligação S-Sb-S, enquanto as bandas em torno de  $240\text{ cm}^{-1}$  estão atreladas ao dobramento simétrico da mesma ligação. O ombro em  $300\text{ cm}^{-1}$  compreende os modos de vibração associados aos estiramentos simétricos e assimétricos. Os demais não são discutidos em literatura, podendo estar relacionado a um modo geral de vibração da rede [44,46].

## 6.2. Deposição dos filmes de $\text{Sb}_2\text{S}_3$

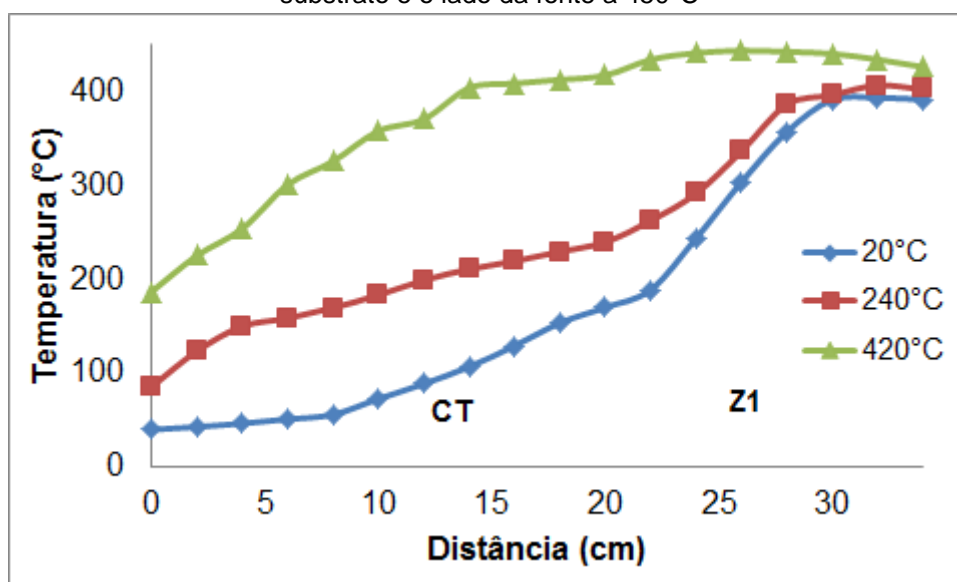
Para facilitar a discussão dos resultados, as deposições foram separadas em grupos para avaliar a influência do parâmetro escolhido nas propriedades do filme formado.



### 6.2.1. Temperatura da seção do forno contendo os substratos

As deposições de filmes finos ocorreram em regiões diferentes baseadas na temperatura escolhida para a seção do forno dedicada ao substrato. Quando a temperatura era ajustada a 20°C, houve uma deposição bastante espessa e rugosa na região Z1, enquanto que um filme mais fino era depositado na região central. Pelo perfil de temperatura, mostrado na figura 21, temos que na região Z1 temos uma queda brusca da temperatura, o que proporciona alta taxa de deposição de vapor, enquanto que na região CT, a queda de temperatura é mais branda, proporcionando a deposição de filmes finos.

**Figura 21** - Perfil de temperatura dentro do forno para cada temperatura do lado dedicado ao substrato e o lado da fonte a 450°C



Quando as temperaturas eram de 240°C e 420°C, a deposição do filme fino ocorreu na região Z2, porém a deposição do filme mais espesso e rugoso ocorreu nas regiões Z1 e CT a 420°C, enquanto que a 240°C esta ocorreu somente na região Z1, em concordância com o perfil de temperatura.

A escolha da região analisada para cada substrato em cada uma das temperaturas foi escolhida baseada naquela em que houve deposição aparente de um filme fino após inspeção visual (mudança de cor do substrato). Dessa forma, para a temperatura de 20°C, analisaram-se os filmes da região CT; e para as temperaturas de 240°C e 420°C aqueles da região Z2.

A tabela 8 traz os valores da concentração relativa de cada um dos elementos no filme depositado obtidos pela técnica de EDS. Verificou-se que

apenas quando a temperatura da seção dos substratos era ajustada para 20°C, houve uma deposição de um filme com estequiometria similar ao do material, verificando sempre uma deposição maior de antimônio nos casos de temperaturas maiores.

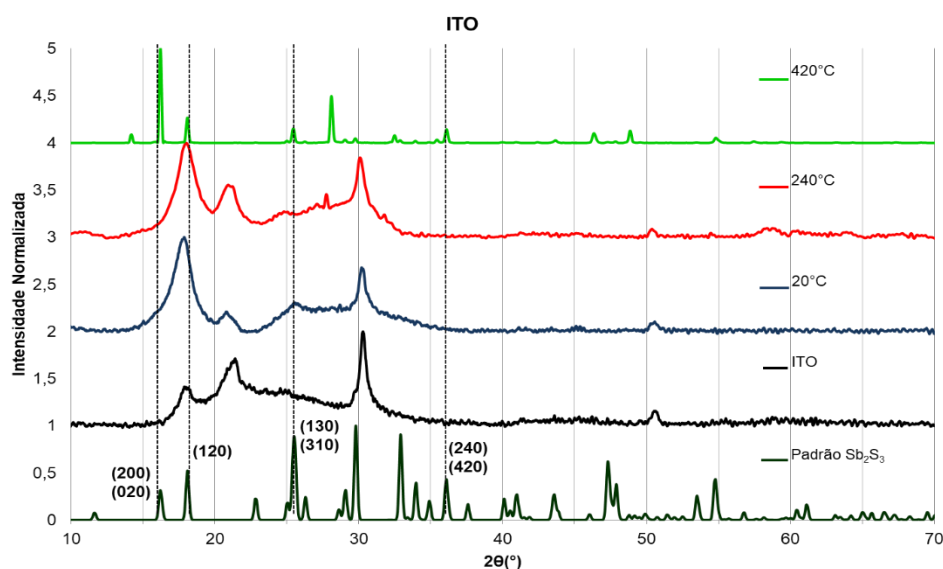
**Tabela 8** -Valores percentuais em mol de cada um dos elementos no filme formado para cada substrato e temperatura para a temperatura da fonte a 450°C

|                 | TF = 450°C |       |       |                     |       |       |      |       |       |
|-----------------|------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|------|-------|-------|
|                 | Si         |       |       | Si/SiO <sub>2</sub> |       |       | ITO  |       |       |
|                 | 20°C       | 240°C | 420°C | 20°C                | 240°C | 420°C | 20°C | 240°C | 420°C |
| <b>Sb(%mol)</b> | 36,4       | 92,5  | 75,4  | 36,3                | 90,5  | 68,0  | 45,6 | 56,6  | 50,0  |
| <b>S(%mol)</b>  | 63,6       | 7,5   | 24,5  | 63,7                | 9,5   | 32,0  | 54,4 | 43,4  | 50,0  |

Os difratogramas das deposições realizadas em substrato de silício e silício com camada de óxido de silício apresentaram apenas o pico de silício (111), decorrentes de uma deposição amorfa ou muito fina.

Para as deposições realizadas em ITO, foi necessário realizar um difratograma do substrato de ITO utilizado nas deposições, visto que não era disposta nenhuma informação sobre a de deposição, preferencial ou não, do ITO no vidro. A figura 22 traz os difratogramas dos filmes depositados em ITO juntamente com o do substrato de ITO sem deposição.

**Figura 22** - Difratogramas para as deposições realizadas em substrato de ITO para cada temperatura e do substrato de ITO sem o filme



As deposições em 20°C e 240°C apresentaram picos largos e com poucas correspondências com o padrão de sulfeto de antimônio. Destacam-se os picos do plano (120) aproximadamente em 18° que apresentam alta

intensidade. Não é possível confirmar se o pico em  $30^\circ$  refere-se ao plano (211) do  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , visto que há uma correspondência nesse ângulo, com um pico associado ao ITO. Na deposição realizada a  $420^\circ\text{C}$ , verificou-se a correspondência de picos dos planos (020)/(200) próximos a  $16^\circ$ , sendo este com a maior intensidade e o plano (121) com menor intensidade relativa quando comparada a temperaturas menores.

Além disso, para as deposições ocorridas a  $240^\circ\text{C}$  e  $420^\circ\text{C}$ , verificou-se um pico próximo a  $28^\circ$ , sendo este referente ao óxido de antimônio, o que condiz com a diferença estequiométrica observada na análise de EDS.

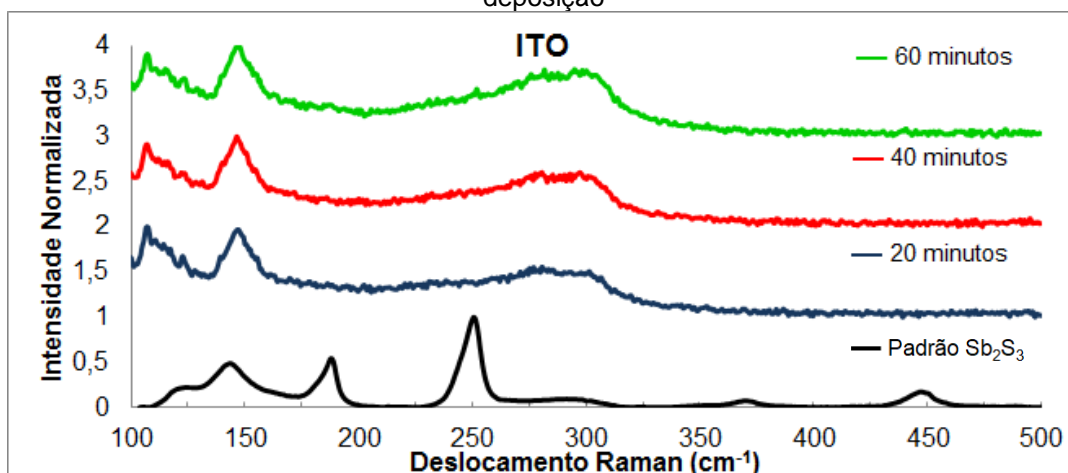
Os dispositivos fotovoltaicos de sulfeto de antimônio para aplicação em células solares apresentam melhor desempenho quando o filme é preferencialmente depositado ao longo do plano (120) e, sobretudo, do (211), como sugerem algumas pesquisas [14,34]. Dessa forma, baseando-se nos difratogramas e nos valores de estequiometria do filme, a deposição a  $20^\circ\text{C}$  na temperatura de fonte a  $450^\circ\text{C}$  se mostrou a mais promissora. Os filmes depositados em ambos os substratos de silício não apresentaram nenhum pico característico do material, fato este que fora atrelado a, provavelmente, uma pequena espessura do filme depositado. Dessa forma, avaliou-se a deposição nestas condições (temperatura da fonte  $450^\circ\text{C}$  e temperatura do substrato  $20^\circ\text{C}$ ) variando-se o tempo de deposição.

### **6.2.2. Tempo de deposição**

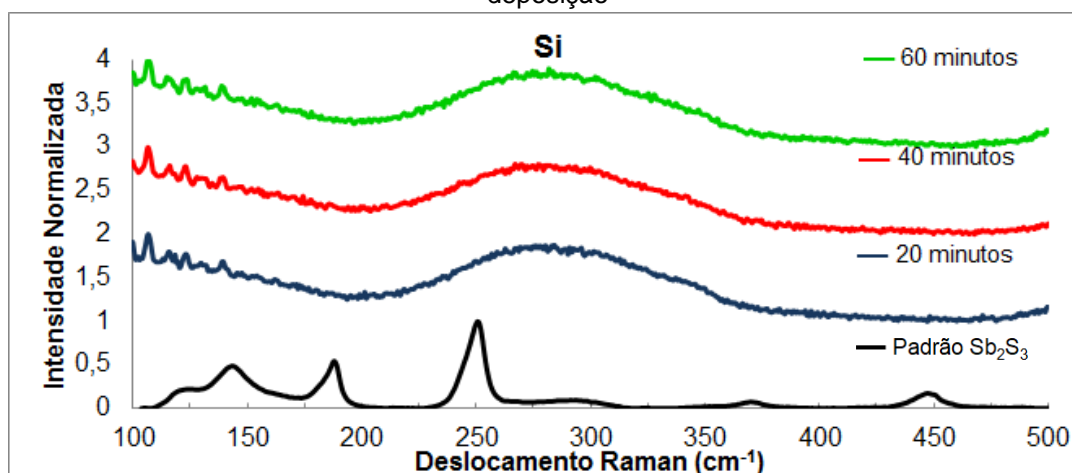
Assim como na análise da influência da temperatura do substrato, a deposição de filmes finos de sulfeto de antimônio ocorreu na região CT.

A partir da espectroscopia de Raman, não se constatou nenhum dos picos característicos de sulfeto de antimônio nos filmes formados, salvo para aqueles depositados em ITO que apresentou a banda de dobramento assimétrico da ligação S-Sb-S, como mostram as figuras 23, 24 e 25. A partir disto, foi possível ter uma idéia inicial do efeito do tipo de substrato na deposição dos filmes.

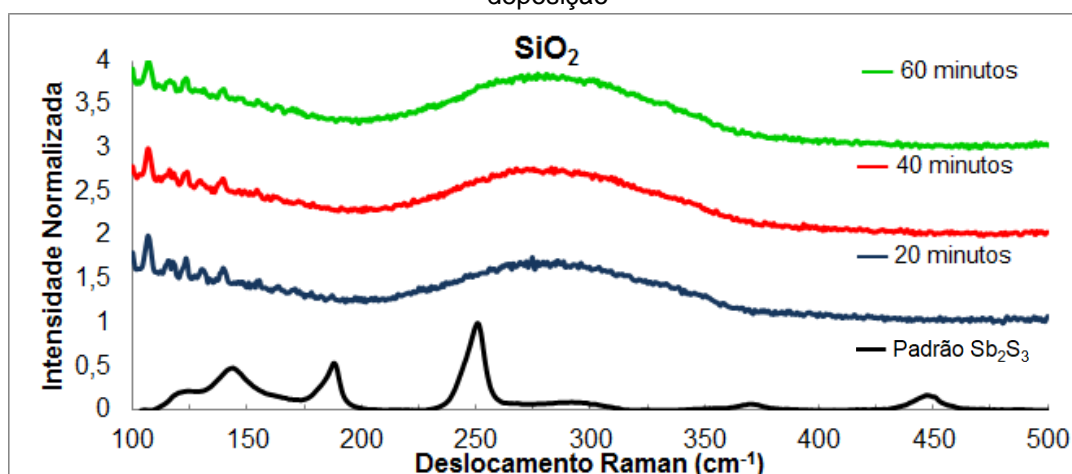
**Figura 23** - Espectro Raman dos filmes depositados em ITO de acordo com o tempo de deposição



**Figura 24** - Espectro Raman dos filmes depositados em Si de acordo com o tempo de deposição



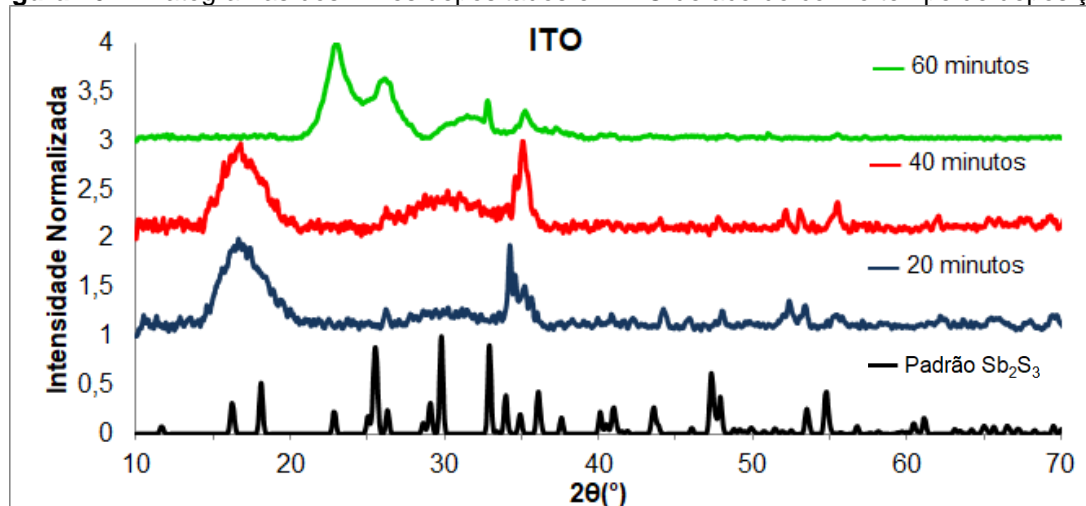
**Figura 25** - Espectro Raman dos filmes depositados em Si/SiO<sub>2</sub> de acordo com o tempo de deposição



Verificou-se apenas uma banda larga na região de 300 cm<sup>-1</sup> que segundo Medina-Montes et al. está atrelada a uma deposição amorfa do material [47].

Os difratogramas dos filmes depositados em silício ou em silício com camada de dióxido de silício novamente apresentaram um único pico referente ao silício (111) e nenhum pico do sulfeto de antimônio foi verificado, estando de acordo com o analisado na espectroscopia Raman, logo o filme depositado era amorfo. A figura 26 traz os difratogramas dos filmes depositados em substrato de ITO.

**Figura 26** -Difratogramas dos filmes depositados em ITO de acordo com o tempo de deposição



Constatou-se que em todas as deposições, os picos nos difratogramas são bastante largos, associados a filmes muito finos e, por conseguinte obtendo a resposta do vidro no detector, ou ainda pelo fato do filme conter muitos defeitos. No entanto, é possível perceber que em 20 e 40 minutos há uma preponderância de intensidade próxima a região do plano (120), situado a 18°, enquanto que, para os filmes depositados a um tempo de deposição de 60 minutos, esta preponderância é deslocada para outros picos. A longa exposição do filme a altas temperaturas pode ter causado um recozimento do filme, ocasionando um redirecionamento dos planos. Como não foi possível obter uma confirmação clara do aumento da espessura do filme com o aumento do tempo de deposição, utilizou-se a elipsometria para avaliar este parâmetro. A tabela 9 contém os valores de espessura obtidos para os filmes com diferentes tempos de deposição.

**Tabela 9** -Valores de espessura para os filmes depositados em silício variando o tempo de deposição usando o modelo de Cauchy para ajustar a curva

| <b>Tempo de deposição</b> | <b>Espessura do filme em Si (Cauchy)</b> | <b>Variação de massa no cadinho (mg)</b> |
|---------------------------|--|--|
| 20 min                    | 66,33 nm                                 | 137,3                                    |
| 40 min                    | 93,42 nm                                 | 144,4                                    |
| 60 min                    | 94,20 nm                                 | 151,9                                    |

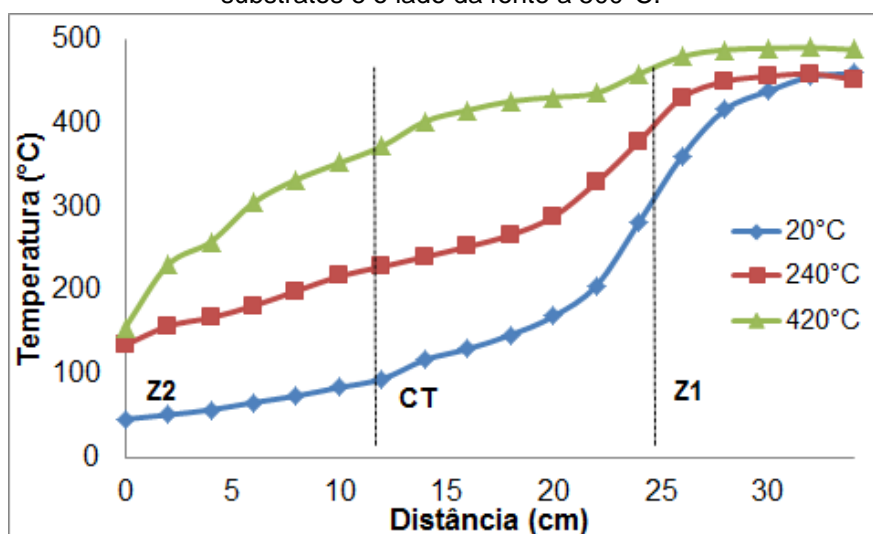
Vale ressaltar que a elipsometria foi realizada apenas para os filmes em substrato de silício, pois este facilita a escolha do modelo que mais se adéqua aos espectros obtidos para a determinação da espessura. É possível verificar que o aumento de tempo de deposição não segue uma tendência da espessura do filme formado. Na verdade, avaliando os valores de diferença de massa no cadinho durante o tempo de deposição verificou-se que não há uma taxa de evaporação e deposição constante com o tempo, pelo menos na escala de tempo escolhida.

Dessa forma, como o aumento do tempo não foi suficiente para aumentar a espessura do filme, a abordagem adotada nos filmes seguintes foi aumentar a taxa de evaporação nesta região pelo aumento da temperatura da fonte e da quantidade de massa dentro do cadinho.

### **6.2.3. Temperatura da fonte**

Da mesma forma como ocorrido na deposição a 450°C, as deposições de filmes finos ocorreram em regiões diferentes baseadas na temperatura ajustadas da seção contendo os substratos. Observou-se o mesmo padrão de deposição quando a temperatura do lado do substrato era de 20°C. Dessa forma, os filmes finos eram obtidos na região CT. Entretanto, quando a seção do substrato era ajustada para 240°C, a ocorrência do filme fino foi deslocada para a região CT, em concordância com o perfil apresentado na figura 27. Por fim, para a temperatura de 420°C, houve deposição nas três regiões. Pelo perfil de temperatura, verificou-se que há uma queda de temperatura nas três regiões para o perfil a 420°C, porém os filmes finos eram obtidos na região Z2.

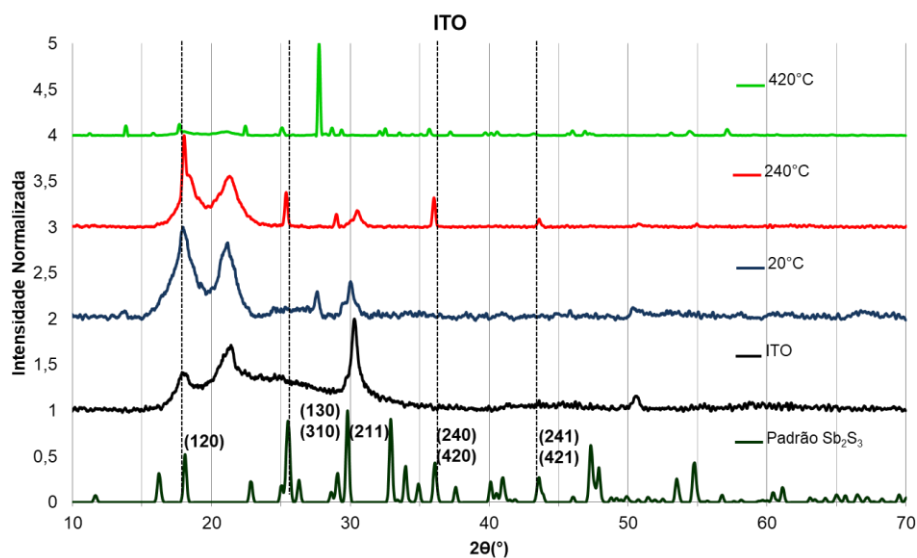
**Figura 27** - Perfil de temperatura dentro do forno para cada temperatura do lado contendo os substratos e o lado da fonte a 500°C.



Portanto, elevando a temperatura da fonte para 500°C e aumentando a massa para 500 mg, verificou-se que o padrão de deposição se manteve muito similar àquele obtido quando a temperatura da fonte era de 450°C, exceto para a deposição com a temperatura do substrato em 240°C.

Os filmes depositados em Si e Si/SiO<sub>2</sub> novamente não apresentaram picos associados ao sulfeto de antimônio, os quais são verificados somente nos filmes depositados em ITO, conforme mostra a figura 28.

**Figura 28** -Difratogramas dos filmes depositados em ITO variando a temperatura do substrato

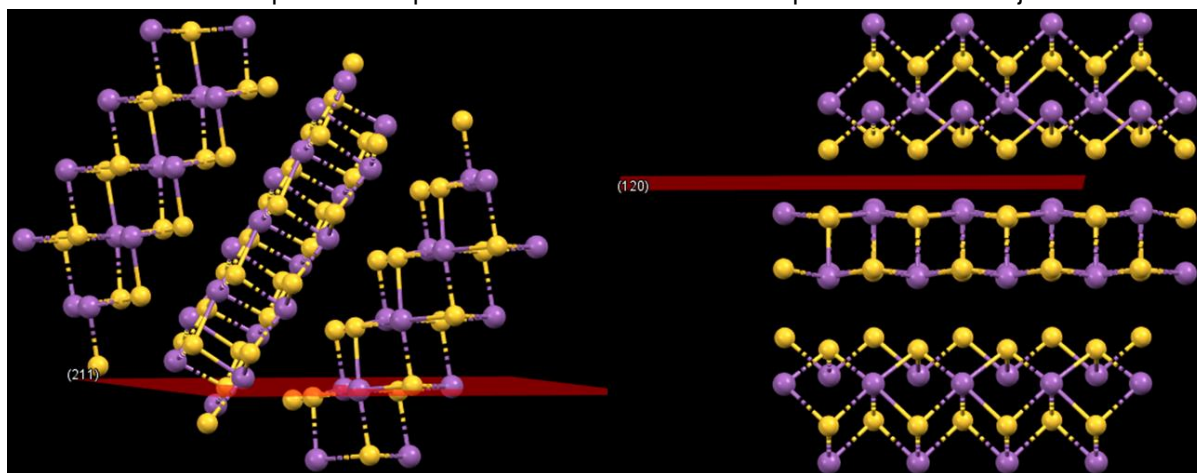


Conforme já verificado, há uma melhor deposição do filme em ITO e é possível verificar picos referentes ao sulfeto de antimônio. A partir da figura 28, verificou-se que as deposições a 20°C e 240°C, embora apresentem picos largos, o máximo de intensidade relativa ocorreu na região do plano (120),

mostrando uma preferência de crescimento deste. No entanto, para a temperatura de 20°C o pico referente ao plano (211) próximo a 30° é maior do que na deposição a 240°C. Este plano é adequado para uma transferência de carga eficiente por ter orientação quase perpendicular ao substrato. Para a deposição a 420°C, o pico referente a este plano não é o mais intenso, não sendo o mais adequado para a aplicação destinada para estes filmes. Na realidade, verificou-se, para esta temperatura, o pico mais intenso referente ao óxido de antimônio que ocorre próximo a 28°.

Na figura 29 são mostradas as orientações das fitas de sulfeto de antimônio no crescimento do filme para os planos (211) e (120). Os planos (130) e (240) apresentam as fitas orientadas de forma similar ao (120), enquanto que o plano (241) apresenta uma orientação mais próxima da do plano (211).

**Figura 29** - Simulação de orientações das fitas de sulfeto de antimônio dependendo do plano de crescimento do filme usando software Mercury: à esquerda (211) e a direita (120). O antimônio é representado pelas esferas roxas e o enxofre pelas esferas laranja.

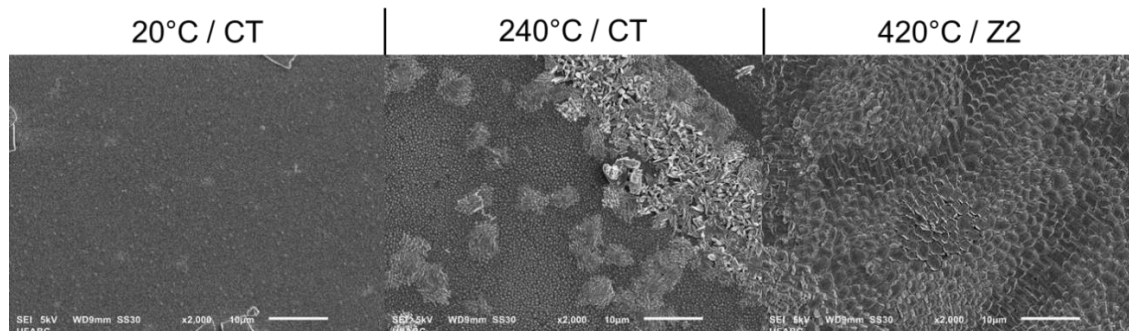


No plano (211), as fitas são quase perpendicularmente orientadas em relação ao substrato, o que favorece o transporte de carga entre as camadas adjacentes. Por outro lado, no plano (120), as fitas estão orientadas paralelamente ao substrato, o que exige uma alta energia das cargas formadas para se locomoverem através das fitas. No entanto, Pan et al. obtiveram melhores resultados quando se obtinha um filme preferencialmente orientado ao longo do plano (120) visto que estes apresentam alta cristalinidade. Dessa forma, há mais de um parâmetro a ser avaliado na difratometria além da direção preferencial de deposição, sendo que a cristalinidade pode ser avaliada



a partir da largura a meia altura dos picos <sup>[14]</sup>. A partir da figura 30, foi possível correlacionar a cristalinidade do filme formado com os resultados de difratometria apresentados.

**Figura 30** - Microscopias eletrônicas dos filmes depositados em ITO a diferentes temperaturas de substrato e sua respectiva zona de deposição



Para a temperatura de deposição a 20°C, o filme não apresentava crescimentos direcionais, sendo condizente com os picos apresentados no difratograma. Quando a deposição ocorre a 240°C, verificou-se o crescimento de cristais, porém com maior aleatoriedade quanto a sua orientação, concordando com o apresentado no gráfico da figura 28. Por fim, quando se aumentou a temperatura de deposição para 420°C, verificaram-se grãos com morfologia mais homogênea. No entanto, esta deposição tem seu pico máximo atrelado ao óxido de antimônio, possivelmente decorrente da perda de enxofre pela exposição a altas temperaturas.

Comparando os resultados obtidos para os filmes depositados com temperatura da fonte a 450°C e a 500°C, verificou-se que o filme formado é visualmente mais espesso e os difratogramas dos filmes em ITO se mostraram com menos ruídos e com picos menos largos. A partir disto, verificou-se que a taxa de deposição aumentou com a temperatura da fonte, resultado este que era esperado. Já para as deposições realizadas em substratos de silício, os picos atrelados ao sulfeto de antimônio não foram verificados. Dessa forma, há uma diferença da deposição variando o tipo de substrato, visto que não foi possível identificar os picos de interesse para os substratos de silício mesmo aumentando a taxa de evaporação.

As estequiometrias dos filmes depositados determinadas por EDS são apresentadas na tabela 10.

**Tabela 10** – Valores percentuais em mol de cada um dos elementos no filme formado para cada substrato e temperatura para a temperatura da fonte a 500°C

|                  | TF = 500°C |       |       |                     |       |       |      |       |       |
|------------------|------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|------|-------|-------|
|                  | Si         |       |       | Si/SiO <sub>2</sub> |       |       | ITO  |       |       |
|                  | 20°C       | 240°C | 420°C | 20°C                | 240°C | 420°C | 20°C | 240°C | 420°C |
| <b>Sb(%,mol)</b> | 45,9       | 42,6  | 21,1  | 41,0                | 38,4  | 20,1  | 44,5 | 35,2  | 43,2  |
| <b>S(%,mol)</b>  | 54,1       | 57,4  | 78,9  | 59,0                | 61,6  | 79,9  | 55,5 | 64,8  | 56,8  |

Verificou-se que para as deposições a 20 e 240°C, os filmes mantiveram uma estequiometria próxima à esperada para o material. No entanto, apenas os filmes em ITO a estequiometria da deposição a 420°C não é tão diferente da esperada.

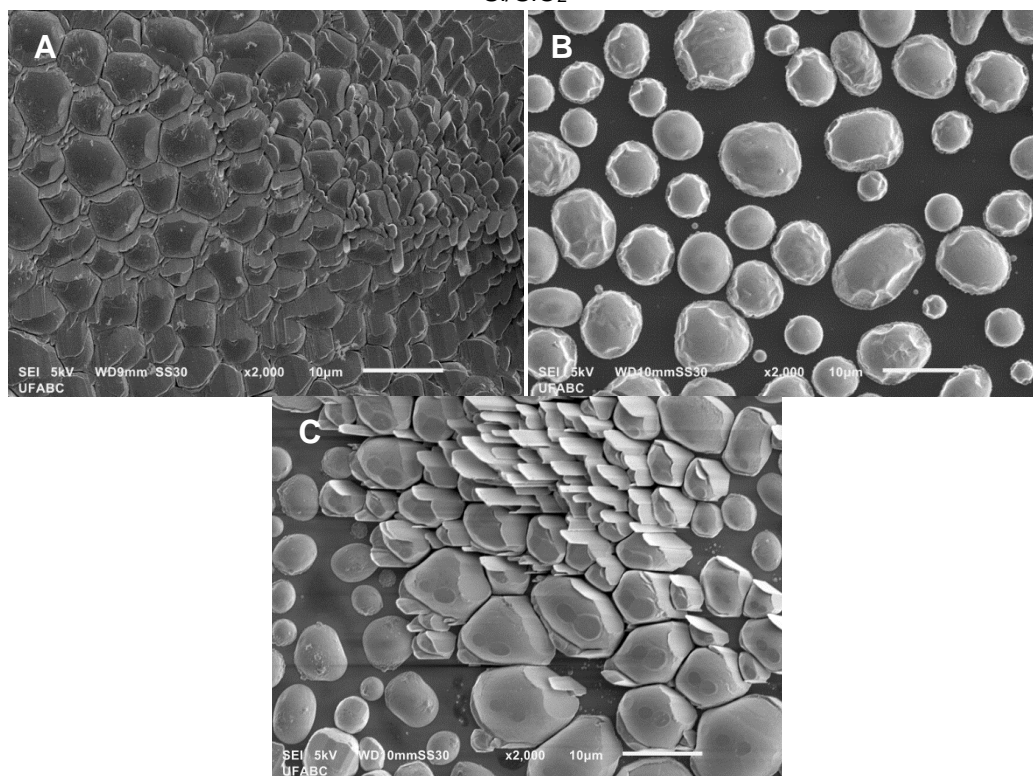
#### 6.2.4. Tipo de substrato

Conforme discutido na seção acima, foi possível verificar que há uma diferença significativa da forma como o sulfeto de antimônio é depositado baseado no tipo de substrato. Isto é, há uma relevância do tipo de substrato utilizado como parâmetro importante para a sua deposição. Verificou-se que em substratos de silício e silício com camada de óxido, o filme não mantém a estequiometria desejada em altas temperaturas, enquanto que para os filmes em ITO esta foi mantida.

Esta diferença da estequiometria pode ser explicada em vista do caráter metálico dos substratos de silício. Como o silício e o antimônio são semimetais, há uma alta coesão entre estes, então, em altas temperaturas, o enxofre pode ser evaporado. Já para o caso do ITO, temos um material com maior caráter iônico-covalente, proporcionando uma maior adesão do sulfeto de antimônio, que também tem o mesmo caráter.

Além disso, em substratos de Si e Si/SiO<sub>2</sub> não se verificou uma deposição suficientemente satisfatória para se obter dados na difratometria que possam ser discutidos. Pela microscopia eletrônica dos filmes formados, apresentado na figura 31 é possível verificar que existe um modo de crescimento diferente em cada substrato.

**Figura 31** - Microscopias eletrônicas da deposição com temperatura da fonte a 500°C e temperatura do substrato a 240°C, variando o tipo de substrato: A) em ITO; B) em Si e C) em Si/SiO<sub>2</sub>



Verificou-se que o filme de sulfeto de antimônio em substrato de ITO apresentou crescimento mais próximo ao modo monocamada (Frank-van der Merwe), devido à alta coesão entre eles, o que conferiria a uma baixa energia interfacial, proporcionando maior molhabilidade. No entanto, para as deposições em substrato de silício, o crescimento se assemelhou ao modo ilha (Volmer-Weber), que ocorre quando há uma baixa adesão do filme ao substrato e menor molhabilidade resultado de uma alta energia interfacial entre estes. Por fim, para o substrato de silício com camada de óxido de silício foi verificada uma deposição que se assemelha ao modo ilha, porém um pouco mais próxima ao crescimento monocamada, provavelmente associada a esta camada de óxido apresentar um caráter mais iônico-covalente quando comparada ao substrato de silício.

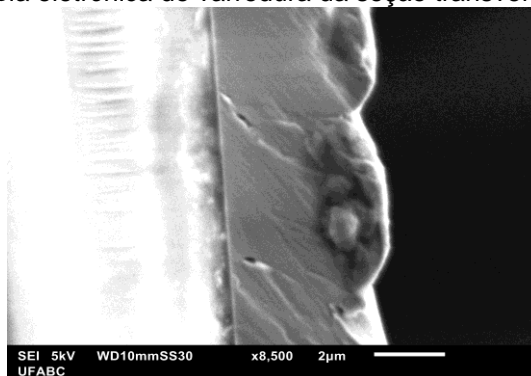
Portanto, para verificar uma melhor deposição do filme de sulfeto de antimônio nestes dois substratos, pode-se haver um tratamento de ativação da superfície propiciando uma melhor hidrofiliabilidade e, consequentemente, maior molhabilidade do filme. Esta ativação pode ser realizada por bombardeamento de plasma ou por rota química, pela imersão dos substratos em soluções

especiais como a solução piranha ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ) ou uma solução mista de hidróxido de amônio e peróxido de hidrogênio.

#### **6.2.5. Deposição na zona com maior supersaturação usando massa menor**

Como as regiões com menor supersaturação levaram a formação de filmes aparentemente finos com baixa cristalinidade, verificou-se o efeito da deposição em região com maior supersaturação. No entanto, como o filme a ser depositado num dispositivo fotovoltaico é da ordem de algumas centenas de nanômetros. Realizou-se a microscopia em corte transversal de um filme depositado na zona com maior supersaturação para a análise da espessura, como mostra a figura 32.

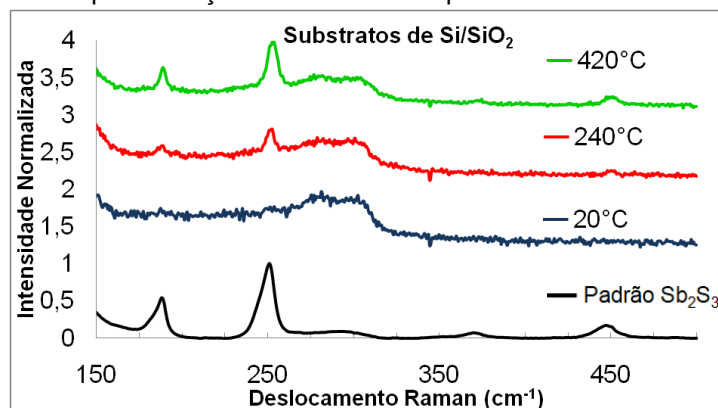
**Figura 32** – Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal do filme depositado



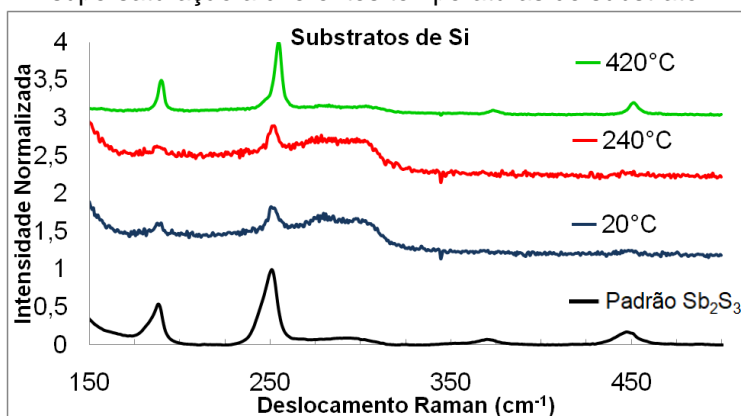
A partir da microscopia, verificou-se que o filme depositado variava entre 3,6 e 4,2  $\mu\text{m}$ . Como se objetivavam filmes da ordem de centenas de nanômetros reduziu-se a massa dentro do cadinho de 500mg para 125mg de sulfeto de antimônio. Além disso, diferente das demais deposições, os substratos de silício foram previamente ativados quimicamente através da imersão em solução piranha por 15 minutos.

As figuras 33, 34 e 35 apresentam os espectros Raman obtidos dos filmes depositados em substratos de  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}$  e  $\text{ITO}$  em diferentes temperaturas, respectivamente.

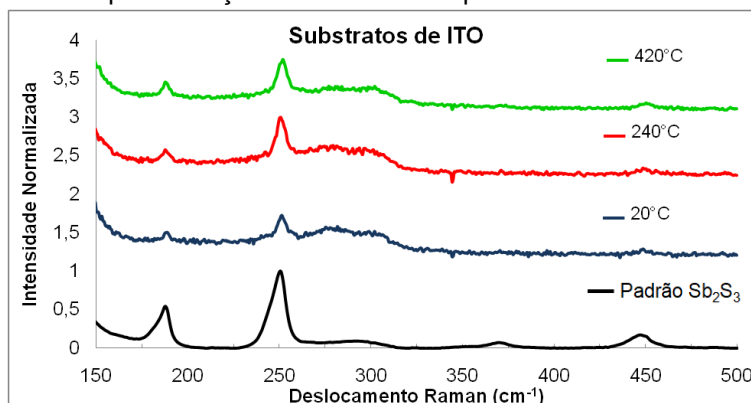
**Figura 33**—Espectros de espalhamento Raman dos filmes depositados em Si/SiO<sub>2</sub> na região de alta supersaturação a diferentes temperaturas de substrato.



**Figura 34** - Espectros de espalhamento Raman dos filmes depositados em Si na região de alta supersaturação a diferentes temperaturas de substrato.



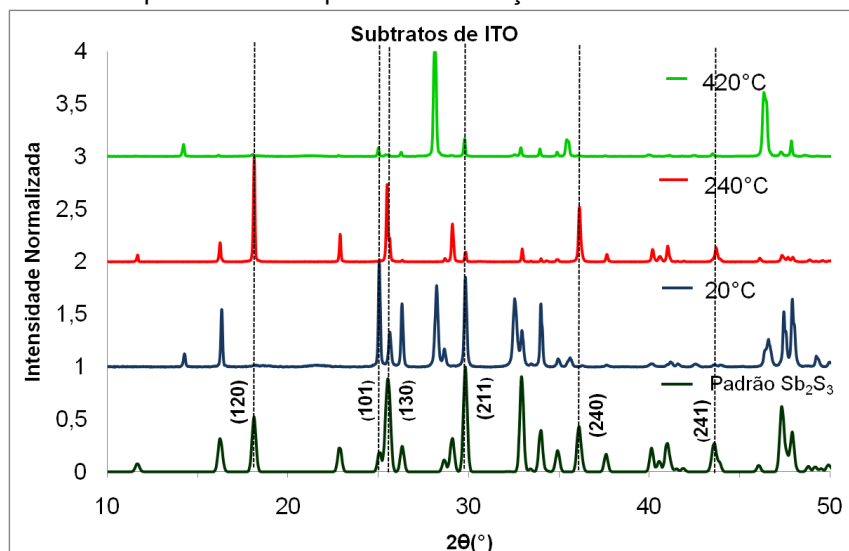
**Figura 35** - Espectros de espalhamento Raman dos filmes depositados em ITO na região de alta supersaturação a diferentes temperaturas de substrato.



A partir dos gráficos, verificou-se que os filmes depositados nestas condições apresentam melhor qualidade do que nas demais configurações. Primeiramente, é possível distinguir os picos referentes ao sulfeto de antimônio. Além disso, não há o aparecimento da banda larga que era apresentada em muitos filmes perto de 300cm<sup>-1</sup>, que segundo a literatura retratava um filme amorfo.

Os difratogramas das deposições realizadas sobre o substrato de ITO para as três temperaturas ajustadas para a seção do forno dedicada aos substratos são apresentados na figura 36.

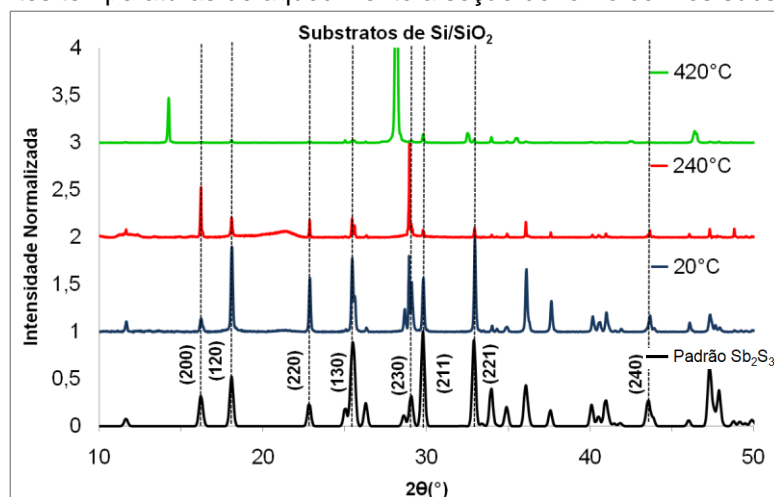
**Figura 36** –Difratogramas dos filmes depositados em ITO na região de alta supersaturação diferentes temperaturas de aquecimento a seção do forno com os substratos.



Verificou-se que a deposição com o ajuste de temperatura a 20°C resultou em uma maior multiplicidade de picos, porém os principais picos são referentes aos planos (101) e (211), nos quais as fitas do material são orientadas quase que perpendicularmente ao substrato, aumentando a transferência de carga da camada ativa. Para a deposição com ajuste a 240°C, os principais picos são referentes aos planos (120) e (130), nos quais as fitas estão dispostas paralelamente ao substrato. Vale reafirmar que embora não aperfeiçoe a transferência de carga, Pan e outros cientistas verificaram que o plano (120) também é benéfico para o dispositivo final, conforme supracitado. Por fim, a deposição com ajuste a 420°C apresentou alguns picos do sulfeto de antimônio, porém o pico predominante não se refere a este composto. Este pico adicional se refere ao óxido de antimônio, o qual é resultado da oxidação do material ao ser exposto a atmosfera. Vale ressaltar que as demais deposições também apresentaram alguns picos que não condizem com o material, mas para a deposição a 420°C verificou-se uma oxidação demasiada, o que pode ter sido ocasionada pelas altas temperaturas ao qual composto é exposto.

A figura 37 traz os difratogramas das deposições realizadas em substratos de Si/SiO<sub>2</sub>.

**Figura 37** -Difratogramas dos filmes depositados em Si/SiO<sub>2</sub> na região de alta supersaturação diferentes temperaturas de aquecimento a seção do forno com os substratos.



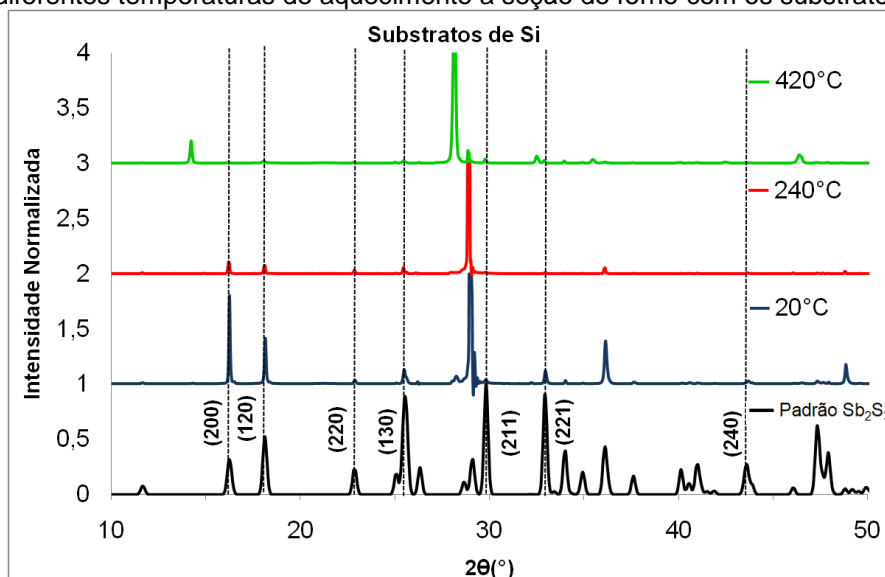
Assim como para as deposições em ITO, verificou-se que com ajuste de 20°C, a deposição tinha maior multiplicidade de planos e as maiores intensidades são referentes àqueles nos quais as fitas estão orientadas quase perpendicularmente ao substrato. Quando o ajuste era de 240°C, os planos predominantes são aqueles nos quais as fitas estão paralelas ao substrato. Por fim, quando a temperatura era de 420°C, há a ocorrência de picos intensos referentes ao óxido de antimônio, o que foi corroborado pela análise de EDS dos filmes apresentada na tabela 11.

**Tabela 11** - Valores percentuais, em mol, de cada um dos elementos presentes nos filmes depositados para cada substrato e temperatura dos substratos na região com maior supersaturação

| Deposição na zona com maior supersaturação usando massa menor |      |       |       |                     |       |       |      |       |       |
|---|------|-------|-------|---------------------|-------|-------|------|-------|-------|
|   | Si   |       |       | Si/SiO <sub>2</sub> |       |       | ITO  |       |       |
|   | 20°C | 240°C | 420°C | 20°C                | 240°C | 420°C | 20°C | 240°C | 420°C |
| Sb(%,mol)   | 41,2 | 38,3  | 72,9  | 43,4                | 39,8  | 81,5  | 50,7 | 41,2  | 52,9  |
| S(%,mol)  | 58,8 | 61,7  | 27,1  | 56,6                | 60,2  | 18,5  | 49,3 | 58,8  | 47,1  |

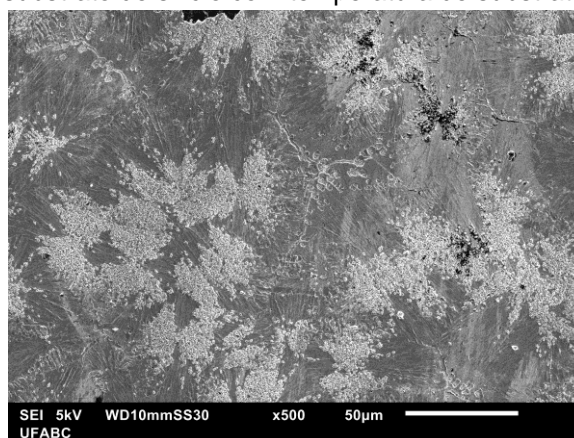
Essa mesma tendência foi observada para as deposições em silício, como mostra a figura 38.

**Figura 38** - Difratogramas dos filmes depositados em Si na região de alta supersaturação diferentes temperaturas de aquecimento a seção do forno com os substratos.



Entretanto, nas deposições realizadas em baixas temperaturas (ajustes a 20°C e 240°C), o pico (111) do silício predominava em relação aos referentes ao sulfeto de antimônio. Quando a temperatura era ajustada para 420°C, o pico predominante retratou uma deposição de óxido de antimônio. Diferentemente das deposições em outros substratos, os picos predominantes não têm apenas uma tendência do efeito da temperatura, mas também do tipo do substrato. Isto é, o substrato de silício oferece uma baixa interação do filme com o substrato, não formando um filme contínuo, corroborando o observado anteriormente e como mostra a figura 39.

**Figura 39** – Microscopia eletrônica de varredura do filme depositado na região de alta supersaturação em substrato de silício com temperatura de substrato ajustada para 20°C



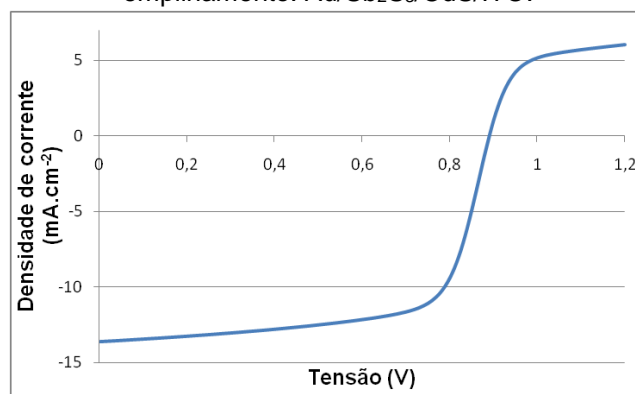


De fato, verificou-se efetiva mudança da hidrofiliicidade da superfície do silício com a ativação química, porém uma exposição em soluções mais oxidantes possa aprimorar a qualidade da deposição em silício.

### 6.3. Simulação de Células Solares

Simulando o dispositivo contendo os componentes mais comuns para a camada ativa de sulfeto de antimônio, obteve-se a curva de corrente em função da tensão, conforme é apresentado na figura 40.

**Figura 40** – Curva de densidade de corrente por tensão do dispositivo com o seguinte empilhamento: Au/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CdS/ITO.

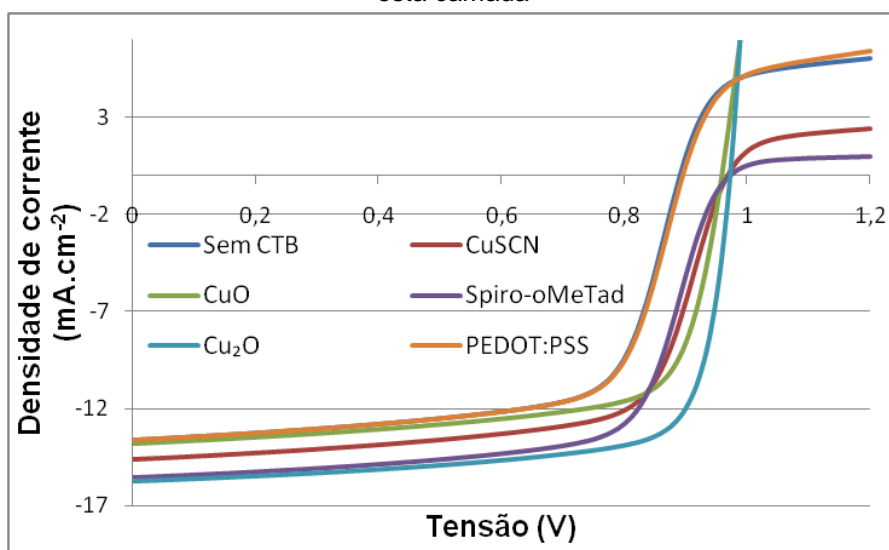


Este dispositivo apresentou corrente de curto circuito de 13,61 mA.cm<sup>-2</sup>, tensão de circuito aberto de 0,89V e fator de preenchimento de 67,3%, o que resulta em uma eficiência de 7,26%. Os valores obtidos foram maiores que os encontrados na literatura, mas a simulação retrata um limite para este dispositivo, contando com poucos defeitos no material e nas interfaces do dispositivo. É importante ressaltar que o dispositivo apresenta um comportamento de saturação da corrente, denominado *roll-over*. Este fenômeno ocorre devido a alguns fatores, como a presença de defeitos dentro da camada absorvedora ou na interface com as camadas adjacentes, ou ainda pela formação de uma junção Schottky entre o eletrodo de fundo (Au) com a camada absorvedora (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), sendo esta a principal causa. Esta saturação, então, pode ser reduzida ou completamente suprimida pela inserção de uma camada intermediária [48,49]. A camada transportadora de buracos a ser inserida idealmente deve reduzir o efeito de *roll-over* e também promover uma melhora na eficiência do dispositivo [38].

### 6.3.1. Simulação de Camada Transportadora de Buracos (CTB)

As curvas de densidade de corrente por tensão das simulações dos dispositivos contendo uma camada transportadora de buracos em contraste com o dispositivo sem esta camada são apresentadas na figura 41.

**Figura 41** – Curvas JV dos dispositivos simulados sem uma CTB e com cada candidato para esta camada



Além disso, os parâmetros elétricos dos dispositivos são apresentados na tabela 12. A partir das curvas, foi possível perceber que a presença de uma camada fina intermediária promovendo o transporte de carga e tendo um melhor alinhamento das bandas de energia com o contato metálico tem um resultado positivo, visto que aumenta pelo menos um dos parâmetros e consequentemente a eficiência. Além disso, verificou-se que as camadas de CuO e Cu<sub>2</sub>O suprimiram completamente o fenômeno de *roll-over* do dispositivo, com destaque para o dispositivo com camada de Cu<sub>2</sub>O, o qual obteve os melhores parâmetros e, em consequência disso, a maior eficiência dentre os dispositivos testados.

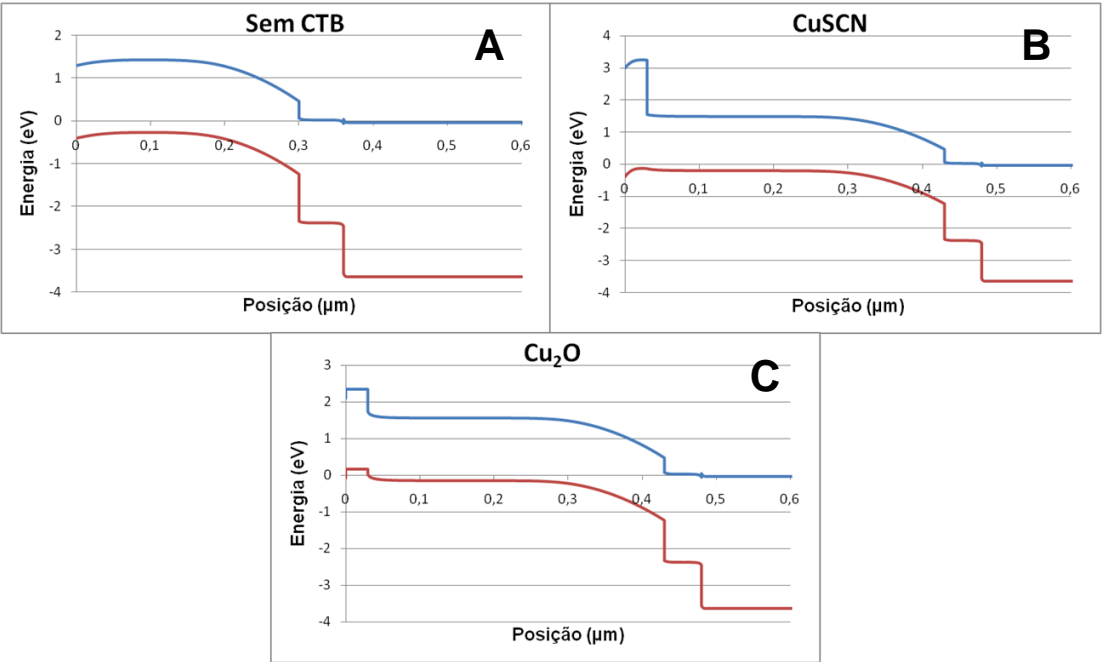
**Tabela 12** – Valores dos parâmetros dos dispositivos simulados para cada tipo de camada transportadora de buracos utilizada

| CTB           | V <sub>oc</sub> (V) | J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> ) | FF (%) | Eficiência (%) |
|---------------|---------------------|--|--------|----------------|
| Sem CTB       | 0,890               | 13,6                                   | 68,6   | 8,31           |
| CuSCN         | 0,968               | 14,6                                   | 68,4   | 9,68           |
| CuO           | 0,958               | 13,8                                   | 70,8   | 9,39           |
| Spiro-o-MeTad | 0,972               | 15,5                                   | 68,2   | 10,3           |

|                   |       |       |       |       |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| Cu <sub>2</sub> O | 0,972 | 15,71 | 74,60 | 11,38 |
| PEDOT:PSS         | 0,895 | 13,62 | 68,41 | 8,34  |

Verificou-se que para os dispositivos em que a inserção da camada transportadora de buracos levou a supressão do *roll-over*, o fator de preenchimento teve uma melhora significativa. Por outro lado, naqueles em que ainda ocorre saturação de corrente, o valor do FF manteve-se praticamente inalterado. O fator de preenchimento está intimamente relacionado com os efeitos resistivos do dispositivo, estando então relacionado com a supressão ou não da barreira Schottky formada entre o eletrodo de fundo e a camada adjacente[50]. A figura 42 apresenta as bandas de energia obtidas na simulação, demonstrando a supressão da barreira Schottky para o dispositivo com a camada de Cu<sub>2</sub>O, o que não é verificado quando não há nenhuma CTB ou quando uma camada de CuSCN é utilizada.

**Figura 42** – Diagramas de bandas obtidos pela simulação dos dispositivos com as seguintes camadas adicionais: A) Sem CTB, B) CuSCN e C) Cu<sub>2</sub>O



A densidade de corrente em curto circuito ( $J_{sc}$ ) também é afetada positivamente pela supressão dos fenômenos de saturação de corrente, porém dois outros parâmetros a influenciam. O primeiro é a densidade de dopagem de aceitadores, o que explica uma densidade de corrente maior no dispositivo com CTB composta de spiro-o-METAD do que aquele composto por CuO, em que ocorreu supressão do *roll-over* [51]. O segundo parâmetro é a densidade de

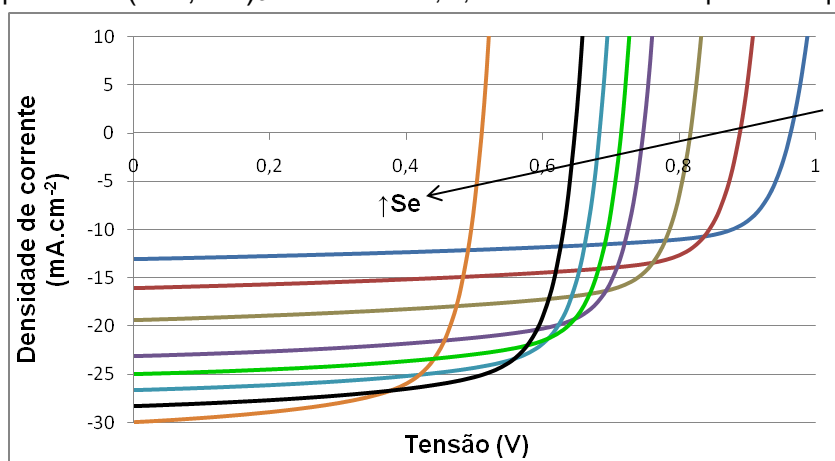
estados da banda de valência, que pode ser verificado pela maior densidade de corrente no dispositivo com CuSCN do que com CuO, uma vez que ambos apresentam o mesmo valor de densidade de dopagem. Por fim, a tensão de circuito aberto é um bom indicativo dos processos de recombinação que ocorrem em um dispositivo fotovoltaico, motivo pelo qual  $V_{oc}$  está diretamente relacionado com a densidade de corrente. Dessa forma, além dos parâmetros que influenciam a densidade de curto circuito, as mobilidades dos portadores de cargas também modulam a tensão de circuito aberto.

Verificou-se aqui que a inserção de uma camada transportadora de buracos com bom alinhamento energético e propriedades adequadas tiveram efeito positivo nos parâmetros de um dispositivo fotovoltaico [48]. No entanto, também é possível aperfeiçoar estes parâmetros através da modificação da camada ativa.

### 6.3.2. Simulação de Camada Ativa com Sulfeto-Seleneto de Antimônio

Na figura 43 são apresentadas as curvas de densidade de corrente em função da tensão para os dispositivos fotovoltaicos com a camada ativa formada por “sulfeto-seleneto” de antimônio com a fórmula  $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ .

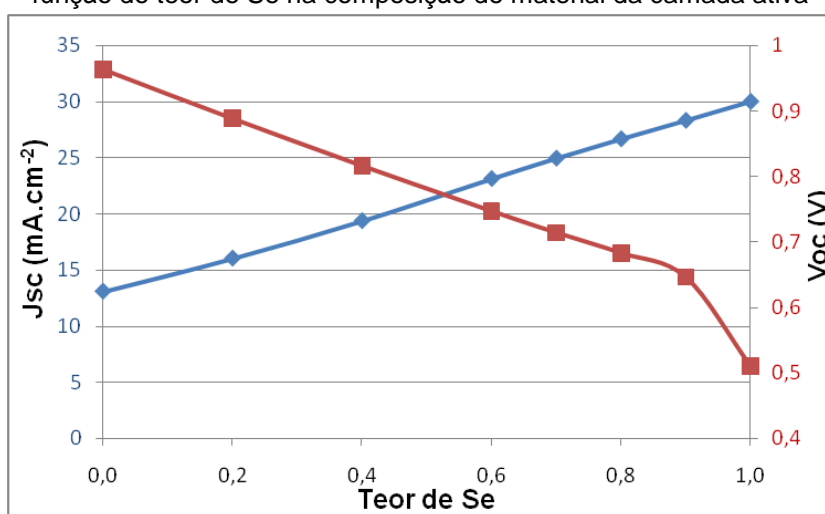
**Figura 43** – Curvas JV para os dispositivos simulados contendo composições diferentes do composto  $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ . O teor de Se, x, aumenta da direita para a esquerda



A partir das curvas obtidas, verificou-se que com o aumento da quantidade de selênio na composição da camada ativa, há uma diminuição da tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e um aumento da densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ). Este efeito ocorreu devido à modulação do *bandgap* com o aumento da quantidade de selênio que foi introduzida na composição final.

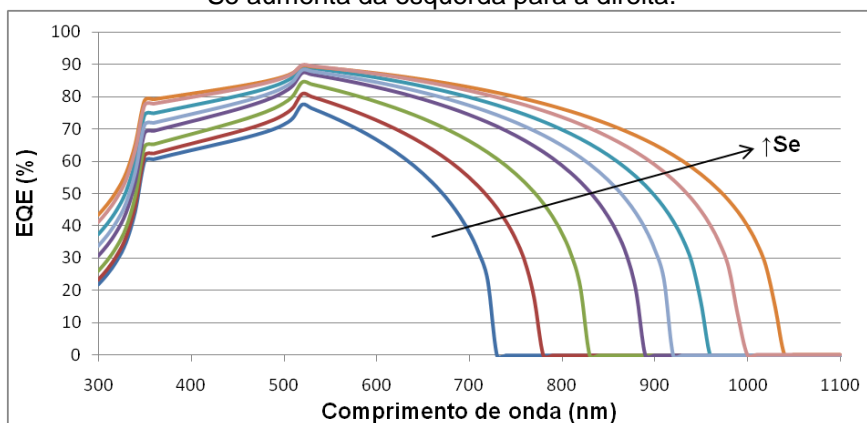
Além disso, notou-se uma queda mais brusca no  $V_{oc}$  para o seleneto de antimônio puro, enquanto que o aumento em  $J_{sc}$  seguiu uma tendência mais linear dentro da série, o que indica que existe uma composição intermediária que maximiza a eficiência do dispositivo fotovoltaico. Portanto, os dados de densidade de corrente de curto circuito, tensão de circuito aberto, fator de preenchimento e eficiência foram plotados em função da quantidade de selênio na composição da camada ativa. A figura 44 traz os dados de  $J_{sc}$ , curva azul, e de  $V_{oc}$ , curva vermelha em função do teor de selênio.

**Figura 44** – Valores de  $J_{sc}$  (em azul) e de  $V_{oc}$  (em vermelho) de cada dispositivo simulado em função do teor de Se na composição do material da camada ativa



A densidade de corrente de curto circuito seguiu uma tendência linear, visto que com o aumento do teor de selênio na composição final há uma redução do *bandgap* e, como consequência disso, há um aumento do limite de absorção de luz dentro do espectro emitido pelo sol. Este fato é verificado pelas curvas de eficiência quântica externa (EQE) apresentadas na figura 45.

**Figura 45** – Curvas de EQE para cada composição do sistema Sb-S-Se simulado. O teor de Se aumenta da esquerda para a direita.

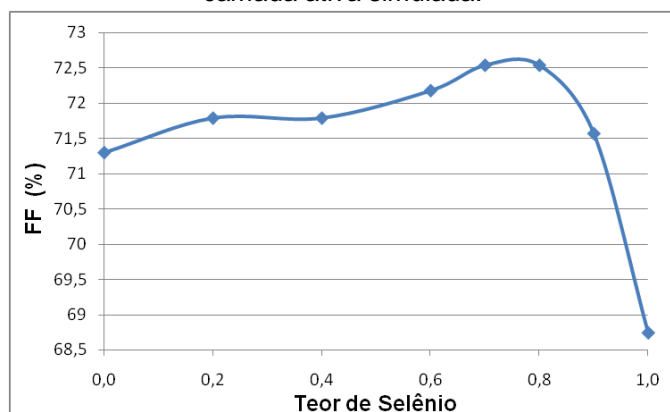


Vale ressaltar que as curvas de eficiência quântica externas aqui apresentadas seguem um modelo ótico simples diretamente relacionado com bandgap sem levar em consideração outros processos que possam influenciar este parâmetro como, por exemplo, recombinações por níveis energéticos dentro do *bandgap* causados por impurezas ou defeitos no material. Ainda, seria possível inserir a curva de eficiência quântica obtida de forma experimental para uma representação mais fiel durante a simulação.

A tensão de circuito aberto decresce com o aumento do teor de selênio, pois há uma diminuição do bandgap que define o limite de tensão que um dispositivo fotovoltaico pode atingir, sendo também influenciado por outros fatores como os processos de recombinação [52]. No entanto, verificou-se que há uma redução mais brusca da  $V_{oc}$  quando se utiliza o seleneto de antimônio na sua forma pura. Este fato se deve a uma redução mais brusca da concentração de dopagem de aceitadores no seleneto do que nas demais composições contendo o sulfeto análogo.

A figura 46 traz os valores de fator de preenchimento (FF) dos dispositivos simulados em função do teor de selênio em sua composição.

**Figura 46** – Valores do fator de preenchimento em função do teor de selênio da composição da camada ativa simulada.



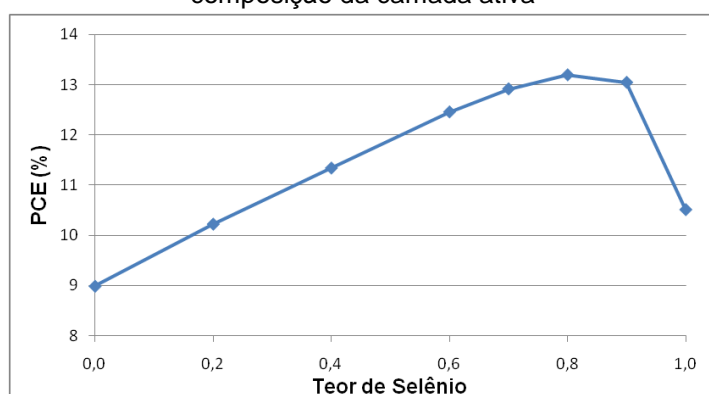
A partir dos dados, verificou-se que o fator de preenchimento apresenta um máximo em uma composição intermediária ( $X_{Se}=0,7-0,8$ ) entre os compostos puros. O fator de preenchimento está relacionado com os efeitos resistivos do dispositivo fotovoltaico.

Diferentemente do que foi discutido no tópico anterior, aqui não é verificada uma influência da saturação da corrente entre o contato metálico e a

camada adjacente. Neste caso, o fator de preenchimento está atrelado ao processo de dissipação de energia por recombinação <sup>[29]</sup>. A partir da mudança dos níveis energéticos das bandas de condução e valência pela variação de teor de selênio, ocorreu uma otimização dos alinhamentos energéticos e consequentemente uma diminuição das taxas de recombinação, levando a um fator de preenchimento maior.

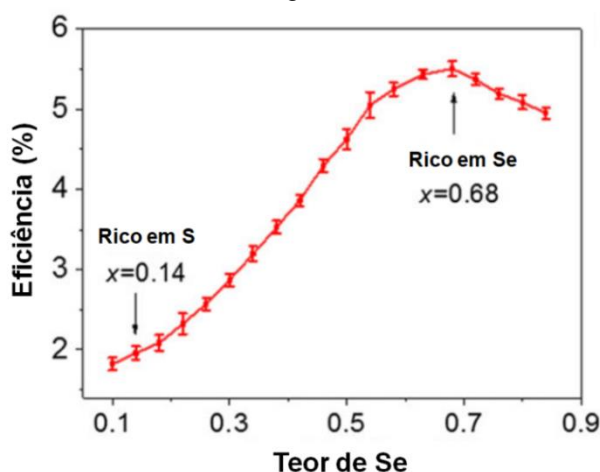
Por fim, a figura 47 traz os dados de eficiência de conversão de energia dos dispositivos simulados em função do teor de selênio na composição da camada ativa. Foi possível verificar que, de fato, existe uma composição intermediária a qual leva a eficiências mais elevadas do que comparadas aos materiais puros.

**Figura 47** – Valores de eficiência de conversão de energia em função do teor de selênio da composição da camada ativa



Deng e colaboradores encontraram resultados com a mesma tendência, porém com um máximo de eficiência com teor a 0,68, como mostra a figura 48.

**Figura 48** – Valores de eficiência de dispositivos fotovoltaicos obtidos experimentalmente por Deng et al.



Fonte: Retirado e adaptado de [36]

Os dados absolutos não são comparáveis, pois não são fornecidas informações sobre as densidades de defeitos, concentrações de dopagem ou quaisquer informações óticas sobre as camadas depositadas para que uma simulação mais fiel pudesse ser realizada. No entanto, tendências como a diminuição da tensão de circuito aberto e o aumento da densidade de corrente de curto circuito com o aumento do teor de selênio foram observadas. Com isso, verificou-se que embora realizada uma simulação simplista, foi possível obter resultados que também são observados experimentalmente. É possível realizar, ainda, ajustes sobre determinados parâmetros para aperfeiçoar as respostas óticas referentes às curvas de eficiência quântica externa, bem como obter as propriedades físicas mais próximas às utilizadas na construção do dispositivo.



## 7. Conclusão

O presente trabalho realizou um estudo exaustivo e amplo dos parâmetros envolvendo a deposição de sulfeto de antimônio em substratos de ITO, silício e silício com camada de óxido de silício. A deposição dos filmes ocorreu, dentro de um tubo de quartzo em um forno de duas zonas com controle de temperaturas independentes. Os substratos dos três tipos foram colocados em três regiões: entre as seções do forno (Z1), no centro da zona dedicada aos substratos (CT) e no final desta zona (Z2).

Inicialmente, várias deposições foram realizadas em regiões de baixa saturação para se obter filmes finos modificando um parâmetro por vez. Inicialmente, variou-se a temperatura da seção do forno que continha os substratos entre 20°C, 240°C e 420°C. Os filmes depositados não apresentaram estequiometria controlada e os difratogramas de raios X revelaram uma deposição amorfa ou muito fina.

O segundo parâmetro avaliado foi o tempo de deposição, visto que se suspeitava de que o filme estivesse muito fino nas deposições anteriores. As deposições obtiveram resultados similares pela espectroscopia Raman, na qual não foi possível obter bandas características do composto. Foi verificada uma banda larga que está atrelada a uma deposição amorfa segundo a literatura, fato este confirmado pela difratometria de raios X. Por fim, avaliando a espessura do filme por elipsometria, não foi possível identificar uma relação direta entre o tempo de deposição e a espessura do filme.

Ainda com o objetivo de se obter um filme mais espesso, a abordagem tomada foi o aumento da taxa de deposição pelo aumento da temperatura da fonte para 500°C e aumento da massa no cadinho para 500mg. O efeito do aumento da temperatura da fonte pôde ser observado nos difratogramas que apresentaram menos ruídos e picos menos largos quando comparadas as deposições anteriores. Avaliando as deposições em ITO, verificou-se que os filmes formados a 20°C e 240°C obtiveram melhor direcionalidade de crescimento ao longo dos planos (120) e (211) que são adequados para esta aplicação, como sugere literatura. No entanto, há outros parâmetros além da intensidade dos planos a ser investigada, como a influência da cristalinidade do

filme formado, podendo ser avaliada pela largura a meia altura dos picos principais.

Ao avaliar a deposição em cada substrato pela microscopia eletrônica de varredura, verificou-se que nos substratos de silício (Si e Si/SiO<sub>2</sub>), o filme apresentou um modo de crescimento em ilha, associado a uma alta energia interfacial entre o filme e o substrato. Com isso, para as demais deposições, a ativação destes substratos por rota química em solução piranha foi realizada. As deposições em ITO, por sua vez, apresentaram deposições como modo de crescimento em monocamada.

Como a deposição na região com baixa supersaturação não se mostrou promissora, realizaram-se deposições nas regiões com alta supersaturação. Os filmes anteriormente depositados nesta região apresentaram espessura entre 3,6 e 4,3 micrômetros, logo a massa inserida no cadinho foi reduzida em quatro vezes, ou seja, para 125mg. Verificou-se que as deposições na região de alta supersaturação, os filmes obtiveram melhores resultados nas técnicas de caracterização. Para todos os tipos de substrato, verificou-se que deposições com temperaturas mais baixas, com ajuste a 20°C, os planos preferencialmente depositados foram aqueles em que as fitas que compõem o material estão dispostas quase perpendicularmente ao substrato. Quando a deposição era ajustada para 240°C, os principais planos depositados estavam associados a uma disposição paralela das fitas em relação ao substrato. Embora estes planos não aperfeiçoem as propriedades elétricas do filme, a literatura mostrou que o plano (120) é benéfico para a eficiência do dispositivo. Por fim, as deposições em temperaturas elevadas, com ajustes a 420°C, apresentaram picos referentes ao óxido de antimônio. A exposição a altas temperaturas poderia ocasionar a evaporação excessiva de enxofre que em contato com a atmosfera oxidaria o antimônio em excesso. Além disso, para o substrato de silício verificou-se que a ativação química não foi suficiente, podendo ser investigada outras proporções de solução piranha (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Simulações de dispositivos fotovoltaicos contendo sulfeto de antimônio foram realizadas. Os materiais das demais camadas que compõem o dispositivo foram escolhidos segundo a literatura. Verificou-se para o empilhamento escolhido (Au/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CdS/ITO) que a densidade de corrente

apresentava uma saturação após atingir a tensão de circuito aberto, devido à formação de uma junção Schottky entre o ouro e o sulfeto de antimônio.

Com o objetivo de reduzir este efeito, materiais transportadores de buracos foram simulados entre estas duas camadas. Verificou-se que o dispositivo que continha uma camada de óxido de cobre I ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), o efeito de *roll-over* foi totalmente suprimido, o qual obteve os maiores parâmetros de célula. Dessa forma, a inserção de uma camada intermediária foi positiva na potencialização da eficiência do dispositivo.

Outra simulação realizada envolveu a substituição da camada ativa usando compostos do sistema binário sulfeto-seleneto de antimônio. Como ambos os compostos tem mesma estrutura cristalina e apresentam parâmetros de rede similares, há a possibilidade da criação de um novo material com o *bandgap* ajustável. Os parâmetros do dispositivo seguiram as tendências apresentadas por dados experimentais disponíveis na literatura: aumento da densidade de corrente de curto circuito e diminuição da tensão de circuito aberto com o aumento do teor de selênio na composição. Verificou-se que há uma composição intermediária ( $X_{\text{Se}}=0,8$ ) que maximiza a eficiência do dispositivo. Embora este valor não coincida com o observado experimentalmente ( $X_{\text{Se}}=0,68$ ), a simulação se mostrou eficiente para prever as tendências e a existência de uma composição intermediária com eficiência maior. Vale ressaltar que esta simulação pode ser aperfeiçoada pela inserção de dados experimentais obtendo uma representação mais fiel do dispositivo.

O estudo da deposição de filmes de calcogenetos para aplicação em camadas ativas de dispositivos fotovoltaicos é imprescindível, pois atualmente vivemos em um cenário de grande preocupação com o meio ambiente e uma potencial crise de disponibilidade de combustíveis fósseis. No entanto, para a obtenção de energia elétrica por vias renováveis e sustentáveis é essencial o aperfeiçoamento do desempenho dos materiais. As células fotovoltaicas feitas com materiais abundantes na Terra apresentam baixo custo relativo e processados por métodos aplicáveis à indústria objetivando a produção em larga escala.

## 8. Referências Bibliográficas

- 1 Lu, L.; Zheng, T.; et al. Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 23, p. 12666–12731, 2015.
- 2 Majka, M.; Majka, T. **Healthy Light Source**. 2013.
- 3 Kim, M.-S. Understanding Organic Photovoltaic Cells: Electrode, Nanostructure, Reliability, and performance. p.115. 2009
- 4 Mata, D. da; Santos, C.A.R. Preços de Petróleo e os trabalhadores do setor petrolífero Brasileiro. **Boletim Regional, urbano e ambiental: IPEA**, v. 13, p. 33–37, 2016.
- 5 Bagher, A.M.; Vahid, M.M.A.; et al. Types of Solar Cells and Application. **American Journal of Optics and Photonics**, v. 3, n. 5, p. 94–113, 2015.
- 6 Siebentritt, S. Basics of Chalcogenide Thin Film Solar Cells. *Photovoltaic Solar Energy*, p. 167–178. 2016
- 7 Cho, A.-N.; Park, N.-G. Impact of Interfacial Layers in Perovskite Solar Cells. **ChemSusChem**, v. 10, n. 19, p. 3687–3704, 2017.
- 8 Donne, A. Le; Trifiletti, V.; et al. New Earth-Abundant Thin Film Solar Cells Based on Chalcogenides. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, p. 297, 2019.
- 9 Krishnan, B.; Shaji, S.; et al. Progress in development of copper antimony sulfide thin films as an alternative material for solar energy harvesting. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, 2015.
- 10 Wang, X.; Tang, R.; et al. Development of antimony sulfide-selenide Sb<sub>2</sub>(S, Se)<sub>3</sub>-based solar cells. **Journal of Energy Chemistry**, v. 27, 2017.
- 11 Versavel, M.; Haber, J. Structural and optical properties of amorphous and crystalline antimony sulfide thin-films. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 7171–7176, 2007.
- 12 Markov, I. V **Crystal Growth for Beginners**. WORLD SCIENTIFIC, 2003.
- 13 Li, R.; Zhang, X.; et al. Gibbs–Curie–Wulff Theorem in Organic Materials: A Case Study on the Relationship between Surface Energy and Crystal Growth. **Advanced Materials**, v. 28, n. 8, p. 1697–1702, 2016.
- 14 Pan, G.; Wang, D.; et al. Substrate structured Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin film solar cells fabricated by rapid thermal evaporation method. **Solar Energy**, v. 182, p. 64–71, 2019.
- 15 Smith, D.L.; Hoffman, D.W. Thin-Film Deposition: Principles and Practice. **Physics Today**, v. 49, n. 4, p. 60, 1996.
- 16 Ohring, M. Chapter 3 - Thin-Film Evaporation Processes. In: MBT-MS of TF (Second E Ohring (Ed.); San Diego: Academic Press, 2002, p. 95–144.
- 17 Bogner, A.; Jouneau, P.-H.; et al. A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging. **Micron**, v. 38, n. 4,

p. 390–401, 2007.

18 Goldstein, J.; Newbury, D.; et al. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis** ISBN: 0306472929. 2003.

19 JEOL. A Guide to Scanning Microscope Observation.

20 Echlin, P. **Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 2009.

21 Scimeca, M.; Bischetti, S.; et al. Energy Dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis. **European journal of histochemistry: EJH**, v. 62, 2018.

22 Ferraro, J.R.; Nakamoto, K.; et al. Introductory Raman Spectroscopy: Second Edition. **Introductory Raman Spectroscopy: Second Edition**, p. 1–434, 2003.

23 Ismail, K. Fabrication and characterisation of SERS substrates through photo-deposition of Gold Nanoparticles. 2015

24 Borisov, S. V; Podberezskaya, N. V X-ray diffraction analysis: A brief history and achievements of the first century. **Journal of Structural Chemistry**, v. 53, n. 1, p. 1–3, 2012.

25 Birkholz, M.; Fewster, P.; et al. **Thin Film Analysis by X-ray Scattering**. 2005.

26 Fultz, B.; Howe, J. **Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials**. 2002.

27 Schweizer, T. Handbook of Ellipsometry. **Applied Rheology**, v. 15, p. 10–11, 2005.

28 Gonçalves, D.; Irene, E. Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry. **Química Nova**, v. 25, 2002.

29 Bartesaghi, D.; Pérez, I.D.C.; et al. Competition between recombination and extraction of free charges determines the fill factor of organic solar cells. **Nature communications**, v. 6, p. 7083, 2015.

30 Nelson, J. **The Physics of Solar Cells**. PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 2003.

31 Courel, M.; Jiménez, T.; et al. A theoretical study on Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> solar cells: The path to overcome the efficiency barrier of 8%. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 201, p. 110123, 2019.

32 Burgelman, M.; Nollet, P.; et al. Modelling polycrystalline semiconductor solar cells. **Thin Solid Films**, v. 361–362, p. 527–532, 2000.

33 Wen, X.; Chen, C.; et al. Vapor transport deposition of antimony selenide thin film solar cells with 7.6% efficiency. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 2179, 2018.

- 34 Zhou, Y.; Wang, L.; et al. Thin-film Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries. **Nature Photonics**, v. 9, p. 409–415, 2015.
- 35 Guo, L.; Zhang, B.; et al. Scalable and efficient Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin-film solar cells fabricated by close space sublimation. **APL Materials**, v. 7, p. 41105, 2019.
- 36 Deng, H.; Yuan, S.; et al. High-throughput method to deposit continuous composition spread Sb<sub>2</sub>(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub> thin film for photovoltaic application. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 26, n. 4, p. 281–290, 2018.
- 37 Odari, V.; Musembi, R.; et al. Device Simulation of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Solar Cells by SCAPS-1D Software. **Africa Journal of Physical Sciences**, v. 3, 2019.
- 38 Li, Z.-Q.; Ni, M.; et al. Simulation of the Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> solar cell with a hole transport layer. **Materials Research Express**, v. 7, n. 1, p. 16416, 2020.
- 39 Anwar, F.; Mahbub, R.; et al. Effect of Different HTM Layers and Electrical Parameters on ZnO Nanorod-Based Lead-Free Perovskite Solar Cell for High-Efficiency Performance. **International Journal of Photoenergy**, v. 2017, p. 9846310, 2017.
- 40 Dimopoulos, T.; Peić, A.; et al. Effect of thermal annealing in vacuum on the photovoltaic properties of electrodeposited Cu<sub>2</sub>O-absorber solar cell. **EPJ Photovolt.**, v. 5, 2014.
- 41 Tumelero, M.A.; Faccio, R.; et al. Unraveling the Native Conduction of Trichalcogenides and Its Ideal Band Alignment for New Photovoltaic Interfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 3, p. 1390–1399, 2016.
- 42 Kajewski, D.; Ujma, Z.; et al. Dielectric properties and phase transition in SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>–SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> solid solution. **Ceramics International**, v. 35, p. 2351–2355, 2009.
- 43 Castro, J.R.; Molloy, K.C.; et al. Formation of antimony sulfide powders and thin films from single-source antimony precursors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 44, p. 5399–5405, 2008.
- 44 Medles, M.; Noureddine, B.; et al. Raman and optical studies of spray pyrolysed Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 16, p. 726–731, 2014.
- 45 Hincke, W.B. THE VAPOR PRESSURE OF ANTIMONY TRIOXIDE<sup>1</sup>. **Journal of the American Chemical Society**, v. 52, n. 10, p. 3869–3877, 1930.
- 46 Kharbish, S.; Libowitzky, E.; et al. Raman spectra of isolated and interconnected pyramidal XS<sub>3</sub> groups (X = Sb, Bi) in stibnite, bismuthinite, kermesite, stephanite and bournonite. **European Journal of Mineralogy**, v. 21, n. 2, p. 325–333, 2009.
- 47 Medina-Montes, M.I.; Montiel-González, Z.; et al. The influence of film deposition temperature on the subsequent post-annealing and crystallization of sputtered Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.

111, p. 182–189, 2017.

48 Li, X.; Shen, K.; et al. Roll-over behavior in current-voltage curve introduced by an energy barrier at the front contact in thin film CdTe solar cell. **Solar Energy**, v. 165, p. 27–34, 2018.

49 Cao, Q.; Gunawan, O.; et al. Defects in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Chalcopyrite Semiconductors: A Comparative Study of Material Properties, Defect States, and Photovoltaic Performance. **Advanced Energy Materials**, v. 1, n. 5, p. 845–853, 2011.

50 Dadu, M.; Kapoor, A.; et al. Effect of operating current dependent series resistance on the fill factor of a solar cell. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 71, n. 2, p. 213–218, 2002.

51 Zhao, Y.; Liang, C.; et al. Effect of doping on the short-circuit current and open-circuit voltage of polymer solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 15, p. 154506, 2014.

52 Elumalai, N.K.; Uddin, A. Open circuit voltage of organic solar cells: an in-depth review. **Energy & Environmental Science**, v. 9, n. 2, p. 391–410, 2016.