

# Calcogenetos Fotovoltaicos: Pontos Quânticos, Nanofios e Filmes Finos.

Henrique Limborço

11 de Maio de 2017



# Calcogenetos Fotovoltaicos: Pontos Quânticos, Nanofios e Filmes Finos.

Autor: Henrique Limborço

Orientador: Prof. Dr. Juan Carlos González Pérez

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de DOUTOR EM FÍSICA.

11 de Maio de 2017

*“There are certain queer times and occasions in this strange mixed affair we call life when a man takes this whole universe for a vast practical joke, though the wit thereof he but dimly discerns, and more than suspects that the joke is at nobody’s expense but his own.”*

— Herman Melville, *Moby-Dick; or, The Whale*

# Agradecimentos

Agora já somam quase dez anos de estudos e dedicação que culminaram na realização desse trabalho, desde os primeiros semestres de iniciação científica, passando pelas disciplinas do curso de pós-graduação em Física e pelo estágio Doutorado-Sanduíche em Portugal, até a escrita da presente Tese de Doutorado. Muito tenho a agradecer aos amigos e profissionais que me acompanharam durante parte ou todo o percurso realizado.

Agradeço ao meu orientador Juan Carlos, por ter me dado ótimos conselhos durante todo o período de trabalho, sobretudo por me apoiar durante a estadia em Portugal. Muito obrigado pelo acompanhamento em toda a parte experimental, por abrir as portas e me dar liberdade de trabalhar em todos os laboratórios que precisei utilizar, pela companhia durante os experimentos, por todas as conversas que tivemos e por todas as oportunidades que me apresentou.

Agradeço a Mazzarello por todo apoio e hospitalidade, aos velhos amigos brasileiros e às novas amizades construídas em Portugal por toda a companhia e suporte. Agradeço a companhia dos astroamigos, principalmente à Alana, Bonnie, Gustavo, João Francisco, Julia e Leandra. À Tati, muito obrigado pelo companheirismo, pelas músicas, pelas confusões e por me aturar durante essa fase difícil de conclusão do Doutorado. Agradeço a Jéssica e ao Diego pelo nosso lar construído. Agradeço aos amigos do corredor do Doutorado Hobbit, Xablau, Pimenta, Gilberto, Gabriel, Arthur e todos demais. Agradeço aos grandes amigos (de sempre e pra sempre) Bruno, Simone, Xerxes, Diego Arcanjo, Bê, Senpai, Gabriel, Ernão e Tatá. Agradeço ao Marcel, Nirton e Gabi, Grillo e Ra, Daniel e Silvia pela ótima companhia e ajuda nos projetos científicos. Agradeço a Yaniris e Gaby por fazerem sentir-me em casa. Agradeço ao Pedro Salomé por me ensinar diversas técnicas experimentais, pelo apoio em todos momentos e pelas partidas inspiradoras de *Saboteur*. Agradeço à Ana pelas receitas maravilhosas.

Agradeço aos funcionários e técnicos do Departamento de Física por toda a boa vontade e eficiência. Agradeço a Shirley por toda ajuda e pelas agradáveis conversas de corredor. Agradeço à Juliana e à Ana Luisa por toda gentileza e eficiência. Agradeço ao Wagner pela liberdade que me foi dada no centro de Microscopia para operar os microscópios eletrônicos de varredura.

Finalmente, agradeço ao Peixe por ainda ser o Peixe e ao Z, por ser o último.

Agradeço às agências de fomento à pesquisa (CNPq, CAPES e FAPEMIG) cujo financiamento permitiu a execução desse trabalho.

# Resumo

As células solares policristalinas de maior eficiência são baseadas nas camadas absorvedoras dos compostos de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (CIGS). Visando à aplicação dos conceitos de células solares nanoestruturadas, as nanoestruturas 0D e 1D de  $\text{CuInSe}_2$  (CISe) são de grande interesse. Neste trabalho mostramos processos de crescimento compatíveis com técnicas de vácuo, coevaporação, em superfície amorfa de nanofios (NWs) e *nanodots* (NDs). O processo apresentado para o crescimento de NWs resulta em amostras compostas por NWs de CISe crescidos no topo de uma camada base policristalina de CISe. As nanoestruturas foram extensamente caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão, confirmando a sua composição e estrutura cristalina com baixa densidade de defeitos estruturais. A Partir dessas análises, inferimos que os NWs crescem ao longo da direção cristalina [111]. A camada base policristalina possui estrutura tetragonal e é opticamente ativa, conforme comprovado por experimentos de difração de raios-x e fotoluminescência, respectivamente. O potencial de aplicação para conversão de energia fotovoltaica do material composto camada-base/NWs de CISe é mostrado através da refletividade reduzida do material e sua intensa emissão de fotoluminescência. As propriedades das amostras de NDs crescidas por coevaporação, tais como, densidade superficial das nanoestruturas, tamanho médio e energia de emissão ótica, podem ser controladas através da mudança na temperatura do crescimento. Experimentos de microscopia eletrônica de transmissão confirmam a cristalinidade dos NDs, assim como sua composição química e estrutura cristalina compatível com  $\text{CuInSe}_2$ . Experimentos de fotoluminescência dos NDs passivados com CdS mostram que as nanoestruturas são ativas optoeletronicamente com uma emissão larga, que se estende para energias acima do *bandgap* do  $\text{CuInSe}_2$  e, em concordância com a distribuição de tamanhos. Um desvio para o azul da luminescência é observado quando o tamanho médio dos NDs diminui, evidenciando os efeitos de confinamento quântico em todas as amostras. Usando cálculos simples de confinamento quântico, correlacionamos a energia de pico da emissão de fotoluminescência com os tamanhos médios dos NDs.

As células solares baseadas na tecnologia dos compostos  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) já nos primeiros passos de implementação mostraram grande potencial para coleção de energia solar com baixo custo quando comparadas às tecnologias do CIGS (devido à escassez de In e seu alto custo, que limitam sua aplicabilidade). Um assunto importante na fabricação das células solares de CZTSe é o controle das fases cristalinas e da composição química durante a deposição, já que a formação de compostos secundários e ternários é favorecida em condições de crescimento fora da estequiometria. Devido às similaridades estruturais, torna-se uma tarefa difícil identificar a presença de tais fases indesejáveis, como  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (CTSe), que possui *bandgap* pequeno e pode formar curtos-circuitos na camada absorvedora. Neste trabalho produzimos amostras de filmes finos de CTSe por coevaporação e as amostras foram analisadas por experimentos de elipsometria espectroscópica. Com a parametrização dada para a função dielétrica do CTSe, a identificação da presença do composto ternário nos filmes de CZTS pode ser realizada *in situ*, de forma rápida e não destrutiva.

Os métodos apresentados para crescimento de nanoestruturas de CISe e filmes finos de CTSe são baseados na evaporação dos elementos constituintes sob condições de vácuo utilizando substratos de Si, o que os torna compatíveis com a fabricação de dispositivos fotovoltaicos de alta eficiência e permite a integração com a maioria das técnicas utilizadas na indústria de semicondutores.

# Abstract

The most efficient polycrystalline solar cells are based on the  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  compound as a light absorption layer. In view of new nanostructured solar cell concepts,  $\text{CuInSe}_2$  0D and 1D nanostructures are of high interest. In this work, we report  $\text{CuInSe}_2$  nanowires (NWs) and nanodots (NDs) grown by a vacuum compatible growth process, coevaporation, on an amorphous surface. The presented growth process for the NWs results in a composite material consisting of  $\text{CuInSe}_2$  NWs on top of a polycrystalline  $\text{CuInSe}_2$  base layer. The nanostructures were extensively characterized by transmission electron microscopy, confirming their composition and atomic-scale crystal structure with a very low number of structural defects. From these analyses, we infer that the growth axis is along the [111] direction. The polycrystalline base layer has a tetragonal chalcopyrite structure and is optically active as confirmed by X-ray diffraction and photoluminescence (PL) analysis, respectively. Potential applications of this composite  $\text{CuInSe}_2$  NW/base-layer material for photovoltaic energy conversion are supported by the reduced reflectivity of the material and its strong PL intensity. The properties of  $\text{CuInSe}_2$  NDs samples grown by coevaporation, such as nanostructure's areal density, mean size, and peak optical emission energy can be controlled by changing the growth temperature. Scanning transmission electron microscopy measurements confirmed the crystallinity of the NDs as well as chemical composition and structure compatible with tetragonal  $\text{CuInSe}_2$ . Photoluminescence measurements of  $\text{CuInSe}_2$ -passivated NDs showed that the nanodots are optoelectronically active with a broad emission extending to energies above the  $\text{CuInSe}_2$  bulk band gap and in agreement with the distribution of nanostructures sizes. A blueshift of the luminescence is observed as the average size of the NDs get smaller, evidencing quantum confinement in all samples. By using simple quantum confinement calculations, we correlate the photoluminescence peak emission energy with the average size of the NDs.

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTS) solar cells technology, already in the first steps of implementation has shown a great potential for low cost solar energy harvesting in comparison with CIGS related compounds (due to In scarcity and high cost that limits its applicability). An important issue in the fabrication of CZTS solar cells is the crystalline phase and chemical composition control during deposition, since the formation of secondary and ternary phases can be favored in out of stoichiometry growth conditions. Due to structural similarities, it's a difficult task to detect the presence of unwanted crystalline phases, such as  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (CTSe) that has a low bandgap and can shunt the device's absorption layer. In this work we produced CTSe thin films by coevaporation and the samples were analyzed by spectroscopic ellipsometry experiments. With the given dielectric function parametrization, the *in situ* identification of ternary compound formation in CZTS could be performed in a fast and nondestructive way.

Furthermore, the presented growth method for  $\text{CuInSe}_2$  nanostructures and for CTSe thin films is based on elemental evaporation under vacuum conditions using Si wafers as substrates, which makes the process compatible with the fabrication of high efficiency photovoltaic devices and Si compatible, allowing for integration with the most of techniques used in semiconductor industry.

# Lista de figuras

Fig. 1	Insolação anual média no globo terrestre.	2
Fig. 2	Diagrama custo/eficiência dos dispositivos PV.	3
Fig. 3	Diagrama esquemático de uma célula solar de filmes finos.	4
Fig. 4	Micrografia SEM dos contatos elétricos posteriores de Mo.	4
Fig. 5	Coeficiente de transmissão para TCOs de ZnO e ITO.	5
Fig. 6	Gráfico de eficiência de conversão solar para diversas tecnologias.	7
Fig. 7	Eficiência de conversão para células solares de nanoestruturas versus fator de concentração óptica.	9
Fig. 8	Mecanismo de crescimento VLS.	10
Fig. 9	Mecanismos de crescimento de nanofios autocatalisados.	11
Fig. 10	Estruturas cristalinas do $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .	13
Fig. 11	Difratogramas de referência para as fases CTSe cúbica e monoclinica e CZTSe.	14
Fig. 12	Diagrama esquemático da câmara de crescimento de um reator de MBE.	17
Fig. 13	Fotos das câmaras de crescimento dos reatores de MBE.	18
Fig. 14	Curvas de calibração para o sistema de MBE Riber 2300 R&D	19
Fig. 15	Curvas de calibração para o sistema de MBE Omicron EVO 50.	21
Fig. 16	Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de varredura.	22
Fig. 17	Interação do feixe eletrônico com a matéria.	23
Fig. 18	Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de transmissão.	25
Fig. 19	Interação do feixe eletrônico com a amostra e a forma do feixe transmitido.	26
Fig. 20	Padrão de difração de elétrons e relação das distâncias interplanares e os índices de Miller para algumas redes cristalinas.	27
Fig. 21	Geometria para difração de raios-X.	28
Fig. 22	Deslocamento e alargamento dos picos de XRD por <i>strain</i> .	29
Fig. 23	Diagrama esquemático para Elipsometria espectroscópica.	30
Fig. 24	Decomposição polar do campo elétrico perpendicular à direção de propagação da onda eletromagnética.	31
Fig. 25	Reflexão e refração da luz em uma amostra de filme fino.	31
Fig. 26	Função dielétrica para os modelos de Lorentz e Tauc-Lorentz.	34
Fig. 27	Mecanismos de recombinação comuns em um semicondutor bulk.	35
Fig. 28	Diagrama esquemático de uma montagem experimental para espectroscopia de PL.	36
Fig. 29	Níveis de energia permitidos para os pontos quânticos.	38
Fig. 30	Espectro de PL para QDs.	39
Fig. 31	Caracterização das amostras do processo A por SEM.	42
Fig. 32	Histogramas dos nanofios para as amostras do processo A.	43
Fig. 33	Difratogramas de raios-x das amostras de NWs e de referência.	44
Fig. 34	STEM para NWs das amostras do processo A.	45
Fig. 35	STEM para amostras dos processos B e E.	46
Fig. 36	EDS, espectro e mapa para NWs de morfologia lisa da amostra A.	46
Fig. 37	EDS, espectro e mapa para NWs de morfologia serrilhada da amostra A.	47
Fig. 38	Densidade de NWs em cada amostra e facetas cristalinas.	47
Fig. 39	Espectros de PL para amostra de NWs e para amostra de referência.	48
Fig. 40	Espectros de refletância para amostras de NWs de ClSe comparados a diversas referências.	49
Fig. 41	SEM e histogramas de tamanho dos NDs.	50

Fig. 42	TEM para região com NDs da amostra crescida a 530 °C.	51
Fig. 43	Análise química da amostra de NDs crescida a 530 °C.	52
Fig. 44	Espectros de PL para as amostras de NDs estudadas.	53
Fig. 45	Simulação da primeira energia de transição em função do tamanho dos NDs.	55
Fig. 46	Imagens de SEM para as amostras de CTSe.	58
Fig. 47	Difratogramas de varredura $2\theta$ para as amostras de CTSe.	59
Fig. 48	Imagens de AFM e EFM para as amostras de filmes finos de CTSe.	61
Fig. 49	Perfis de linha de AFM para a amostra CTSe530.	62
Fig. 50	Modelos de camadas testados para as amostras de filmes finos de CTSe.	63
Fig. 51	Pontos críticos na estrutura eletrônica do CTSe	65
Fig. 52	Ângulos elipsométricos $\Psi$ e $\Delta$ obtidos por VASE para a amostra CTSe530.	65
Fig. 52	Espessuras dos filmes finos de CTSe obtidas por VASE.	67
Fig. 53	Parte imaginária da função dielétrica $\epsilon_2$ para a parametrização obtida para CTSe e CZTSe.	67

## Lista de tabelas

Tabela I	Parâmetros de crescimento das amostras de NWs de CISE.	41
Tabela II	Distâncias interplanares extraídas das imagens de resolução atômica e para os padrões de SAED mostrados na Fig. 34.	45
Tabela III	Parâmetros relevantes conhecidos para CISE bulk.	54
Tabela IV	Parâmetros de crescimento para as amostras de CTSe.	58
Tabela V	Identificação dos picos de difração de Bragg mostrados na Fig. 47.	60
Tabela VI	Tamanho médio de grãos e <i>microstrain</i> nas amostras de CTSe.	60
Tabela VII	Parâmetros apresentados em [82].	63
Tabela VIII	Parâmetros obtidos para a parametrização da função dielétrica complexa para a amostra CTSe530.	64
Tabela IX	Espessuras das camadas de CTSe e $\text{Cu}_x\text{Se}_y+\text{Ar}$ obtidas para os diferentes filmes finos de CTSe depositados.	66

# Lista de abreviações

PV	Fotovoltaico
Fig	Figura
TCO	Óxido transparente condutor
SLG	<i>Soda Lime Glass</i> ou vidros sodo-cálcicos
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
ITO	Óxido de In dopado com Sn
AZO	Óxido de Al dopado com Zn
CIGSe	$Cu(In,Ga)Se_2$
CISe	$CuInSe_2$
CBD	<i>Chemical bath deposition</i> ou deposição por banho químico.
S-Q	Shockley-Queisser (limite de)
NW	<i>Nanowire</i> ou nanofio
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> ou deposição por vapor químico
VLS	Vapor-líquido-sólido
QD	<i>Quantum dot</i> ou ponto quântico
ND	<i>Nanodot</i>
UHV	Ultra-alto vácuo
CZTS	$Cu_2ZnSnS_4$
CZTSe	$Cu_2ZnSnSe_4$
CTSe	$Cu_2SnSe_3$
u. a.	Unidade arbitrária
SE	Elipsometria espectroscópica
2D-TMDs	Dicalcogenetos de metal de transição bidimensionais
TMDs	Dicalcogenetos de metal de transição
LED	Diodo emissor de luz
ML	Monocamada
PL	Fotoluminescência
AS	Espectroscopia de absorção
ICSS	<i>Isothermal Close-Space Sublimation</i>
ASM	American Society for Metals
MBE	Epitaxia por Feixes Moleculares
INL	<i>International Iberian Nanotechnology Laboratory</i>
RCA	<i>Radio Corporation of America</i>
DI	Destilada e deionizada (água)
RF	Radiofrequência
FEG	<i>Field Emission Gun</i>
AE	Elétrons Auger
ES	Elétrons secundários
BSE	Elétrons retroespalhados
EDS	Espectroscopia de Raios-X de Energia Dispersiva
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
SAED	Difração de elétrons em área selecionada
HAADF	<i>High angle annular dark field detector</i>
CIF	<i>Cystallographic information file</i>
FFT	Transformada de Fourier rápida
XRD	Difração de raios-x
VASE	Elipsometria espectroscópica de ângulo variável
FIB	<i>Focused Ion Beam</i>
WL	<i>Wetting layer</i>
QW	Poço quântico
EMA	<i>Effective medium approximation</i>

# Conteúdo

Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	vi
Lista de figuras	vii
Lista de Tabelas	ix
Lista de símbolos e abreviações	x
Conteúdo	xi
Capítulo 1: Introdução	
1.1 Células solares e calcogenetos	2
1.2 Filmes finos de $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	12
Capítulo 2: Técnicas experimentais	
2.1 Crescimento de CISE CTSe por coevaporação	17
2.1.1 Coevaporação	17
2.1.2 Coevaporação de CTSe	18
2.1.3 Coevaporação de CISE	19
2.2 Microscopia Eletrônica	22
2.2.1 SEM (Scanning Electron Microscopy)	22
2.2.2 TEM (Transmission Electron Microscopy)	24
2.3 Difração de raios-X	28
2.4 Elipsometria Espectroscópica	30
2.5 Espectroscopia de Fotoluminescência	34
Capítulo 3: Estudo das nanoestruturas auto-organizadas de $\text{CuInSe}_2$	
3.1 Nanofios (NWs) de CISE	41
3.2 Nanodots de CISE	49
3.3 Conclusões sobre os estudos das nanoestruturas de CISE	56
Capítulo 4: Estudo dos filmes finos de CTSe	
4.1 Crescimento e morfologia	58
4.2 Análise por elipsometria espectroscópica	62
4.3 Conclusões sobre os estudos dos filmes finos de CTSe	68
Considerações finais	69
Apêndices	
Apêndice A: Detalhes dos ajustes de VASE	71
Apêndice B: Artigos científicos produzidos	76
Apêndice C: Curriculum Vitae do autor	79
Referências bibliográficas	85



# Capítulo 1:

## Introdução

Neste capítulo introdutório serão apresentados as motivações e os objetivos da realização do presente trabalho. Uma revisão bibliográfica sobre o estado da arte da fabricação de células solares baseadas nos compostos  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  e uma descrição breve do funcionamento das células solares são apresentadas para mostrar o potencial de aplicação dos materiais estudados e dos processos desenvolvidos.

## 1.1 - Células solares e calcogenetos

Com o grande aumento no consumo mundial de energia, especialmente nos países em desenvolvimento, têm-se buscado alternativas renováveis para a produção mundial de energia. As energias renováveis representam, também, uma promessa para o combate ao problema das alterações climáticas, acentuado principalmente a partir das últimas décadas do século XX, onde o ritmo dessas mudanças acelerou com o aumento das emissões de gases de efeito estufa [1]. A temperatura média global aumentou 0,8 °C desde 1880 até hoje, sendo que nas últimas quatro décadas esse aumento foi mais significativo. Para inverter este problema, é necessário alterar o modelo atual de produção de energia primária baseado sobre o consumo de combustíveis fósseis, que em 2014 representaram 83,8 % da demanda global de energia [2]. A energia fotovoltaica (PV), certamente, terá papel fundamental na composição da matriz energética do futuro [3], que deve ser composta por diversas tecnologias renováveis, como a energia eólica [4]. Nos últimos anos, registrou-se o maior crescimento histórico no setor de energias renováveis graças aos avanços no mercado da tecnologia PV.

No mapa abaixo (Fig. 1), podemos ver a média de 1983 a 2005 da insolação recebida em um ano para cada região do globo. Nota-se que as regiões que recebem maior quantidade de energia solar são principalmente as regiões do terceiro mundo ou em desenvolvimento, como América do Sul e África. Nessas regiões subdesenvolvidas, a geração de energia PV tem grande potencial de aplicação e poderia impulsionar o crescimento econômico e social de regiões como a África, onde 30 dos 52 países do continente sofrem cortes regulares no fornecimento de luz elétrica e os 48 integrantes da África Subsaariana geram, juntos, menos eletricidade que a Espanha [5].

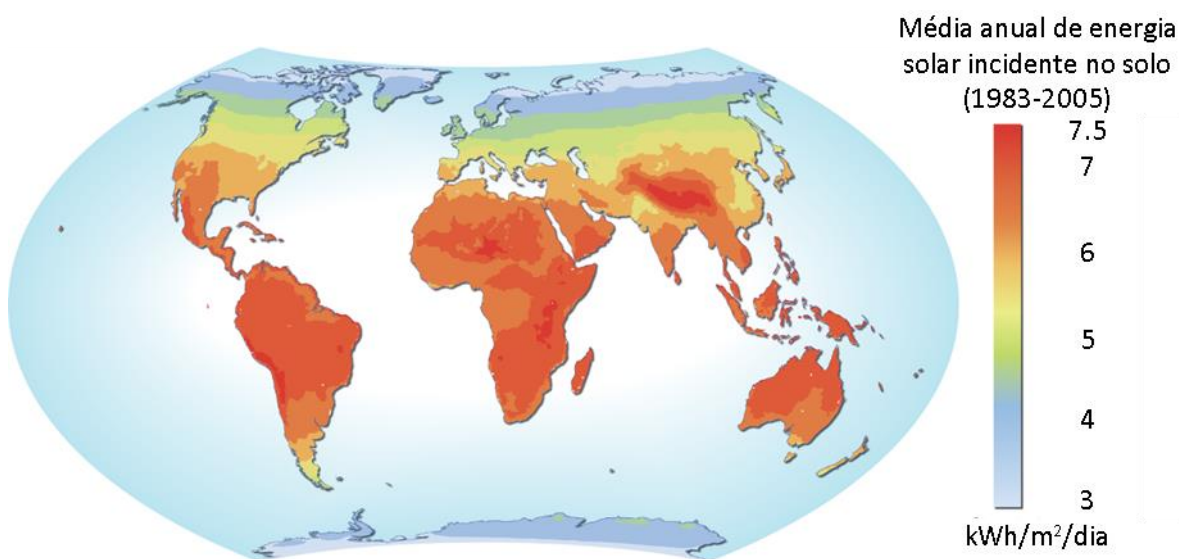


Fig. 1: Insolação anual média no globo terrestre, de 1983 até 2005. As regiões com maior insolação se concentram no hemisfério sul e coincidem com as regiões menos desenvolvidas do globo. Adaptado de [6].

Os grandes desafios para integrar uma rede elétrica composta por painéis solares às redes atuais envolvem a redução dos custos de instalação dos painéis (suportes dos painéis e rede elétrica), a redução dos custos dos conversores e estabilizadores necessários para integração à rede convencional, a produção de melhores baterias para armazenamento da energia gerada, entre outros vários aspectos que vão além da produção de energia no módulo PV e estão fora do escopo desse trabalho. O leitor

interessado pode se referir a [7,8], onde é feita uma extensa revisão de todo o cenário da implementação da energia PV.

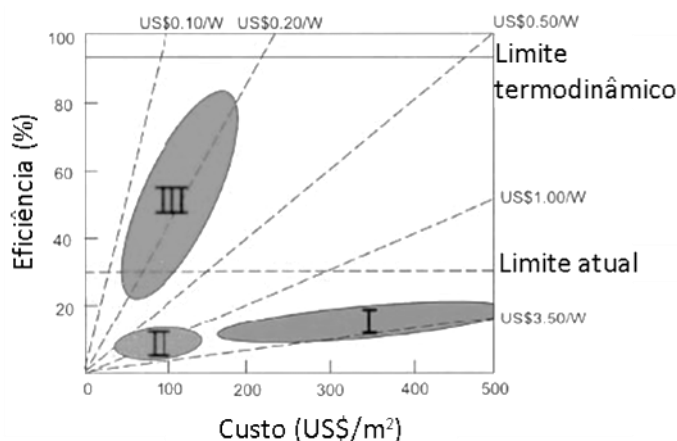


Fig. 2: Diagrama custo/eficiência dos dispositivos PV. Adaptado de [9].

Atualmente existem diversas tecnologias PV, que podemos separar em três categorias de acordo com a posição no diagrama da Fig. 2:

I. Primeira Geração de sistemas fotovoltaicos: utiliza células solares de silício monocristalino e policristalino (totalmente comercial). Representam as primeiras tecnologias empregadas e possuem pouco rendimento, comparado ao custo de instalação.

II. Segunda geração de sistemas fotovoltaicos: usando células solares de filmes finos (implantação comercial parcial). As três principais tecnologias deste grupo, e já disponíveis comercialmente, são: Si amorfo, CdTe,  $\text{CuIn}(\text{S}_y\text{Se}_{2-y})$  e  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ . Representam as tecnologias que estão transitando dos laboratórios para a indústria, com melhor relação custo/benefício, como indicado na Fig. 2.

III. Terceira geração de sistemas fotovoltaicos: que inclui as tecnologias que não têm mercado ou que ainda estão em desenvolvimento, como as células solares orgânicas, concentradas, de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ , nanoestruturadas ou de bandas intermediárias. Esses dispositivos são baseados em tecnologias emergentes e almejam ultrapassar os limites teóricos de eficiência estabelecidos, com baixo custo de produção.

A principal vantagem das células de filmes finos é a redução na quantidade de material absorvedor utilizado, reduzindo o custo de fabricação dos dispositivos. Outra vantagem é que há uma grande variedade de substratos que podem ser utilizados (rígidos ou flexíveis, opacos ou transparentes, de plástico ou de metal, etc.) e uma enorme diversidade de técnicas de deposição existentes, abrindo grandes possibilidades na concepção e fabricação dos dispositivos, proporcionando-lhes uma versatilidade incrível. Para explicar brevemente o funcionamento de uma célula solar, a Fig. 3 mostra esquematicamente uma típica célula solar de filmes finos. Nela podem ser vistas as principais camadas que compõe o dispositivo, assim como a espessura típica delas.

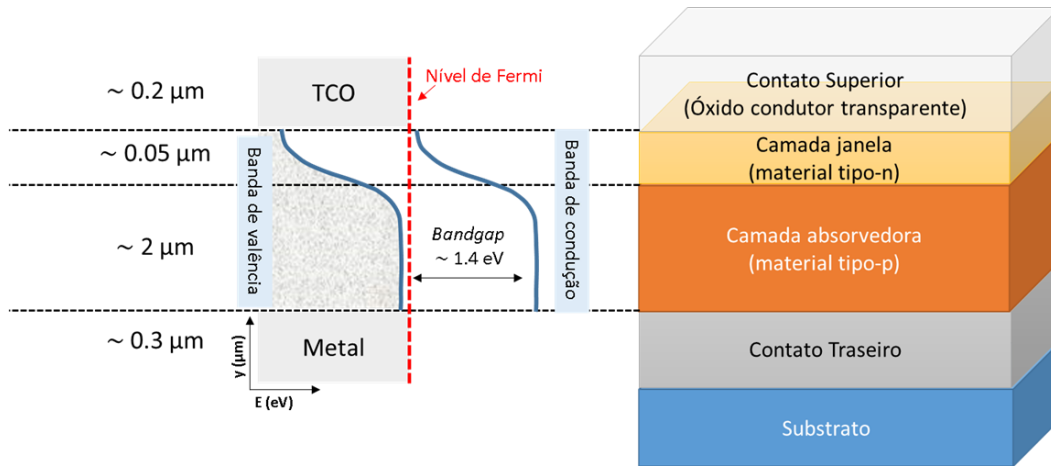


Fig. 3: Diagrama esquemático de uma célula solar de filmes finos. Na figura estão indicadas as espessuras típicas de cada camada e o diagrama de alinhamento de bandas do dispositivo, com o *bandgap* em torno de 1,4 eV, ideal para uma célula solar.

O substrato tem como principal função servir de suporte para toda a estrutura da célula, que pode ser rígida ou flexível. Para a fabricação de células com substratos rígidos, alguns tipos de vidro têm sido usados (como o *Soda Lime Glass*, SLG). Como substratos flexíveis, destacam-se as folhas metálicas de Mo e Ti, e alguns compostos orgânicos, como as poliamidas [10]. A escolha do material que servirá de substrato deve levar em consideração o processo de fabricação, notando que o substrato deve resistir às temperaturas de crescimento das camadas subsequentes.

O contato elétrico inferior deverá apresentar vários requisitos para que se garanta bom desempenho do dispositivo, como boa adesão ao substrato e à camada absorvente para garantir a integridade do dispositivo e baixa resistividade, minimizando perdas elétricas. A resistência de série das células é particularmente sensível a este parâmetro. Também deve ser refletora, para aumentar a probabilidade de absorção de um fóton, permitindo a fabricação de camadas absorvedoras mais finas e deve ser inerte aos processos de crescimento das camadas posteriores, principalmente à camada absorvente.

O Mo é um dos materiais que satisfaz grande parte dessas propriedades [11]. Para resolver o comportamento antagônico entre a adesão e a resistividade que este elemento apresenta, deve ser utilizado um processo de deposição por pulverização catódica (*Sputtering*) de duas etapas [12]. No primeiro passo é feita uma deposição a pressões elevadas garantindo uma boa adesão ao substrato. Para o segundo passo a pressão é reduzida, diminuindo a resistência elétrica da camada de Mo. Na Fig. 4 é apresentada uma micrografia *Scanning Electron Microscopy* (SEM) da seção reta de uma célula solar, onde é visível parte do substrato de SLG e o contato elétrico traseiro de Mo (constituído de duas camadas).

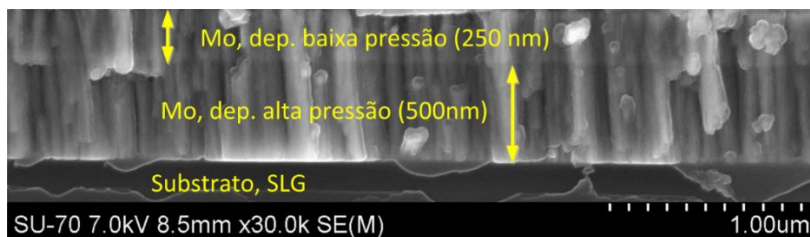


Fig. 4: Micrografia SEM dos contatos elétricos posteriores de Mo, na figura podem ser vistas as duas camadas depositadas com pressões diferentes. Adaptado de [12].

O principal elemento de uma célula solar é a junção p-n formada pela camada absorvedora e a camada janela. Apesar de também acontecer na camada n, é na camada p que grande parte dos fótons são absorvidos pelo material. Na camada p, os portadores minoritários poderão difundir-se pelo material atingindo a zona de depleção e sendo coletados ou recombinados. Se atingirem a zona de depleção, os elétrons serão forçados a seguir para contato frontal e os buracos em direção ao contato posterior, sob a ação do campo elétrico criado pela junção, contribuindo assim para a fotocorrente. Se a absorção ocorrer próximo ou na região de depleção, a probabilidade deste processo contribuir para a fotocorrente é maior. Para que este processo ocorra de forma eficiente, o material de que é constituída a camada absorvedora deverá possuir um coeficiente de absorção elevado para maximizar a probabilidade de absorção de um fóton, aumentando a probabilidade de formação de um par elétron-buraco. Quanto maior for o coeficiente de absorção do material, menor pode ser a espessura da camada absorvedora e, conseqüentemente, menor o custo da célula.

O *bandgap* óptico do material deverá ter valores entre 1,1 eV e 1,5 eV, para melhor absorção do espectro solar. Nesses dispositivos, as perdas óticas e de coleta reduzem a eficiência quântica, diminuindo a fotocorrente gerada, enquanto os efeitos na tensão de circuito aberto são desprezíveis. O material deverá apresentar poucos centros de recombinação para maximizar a fotocorrente gerada pela radiação absorvida. A diminuição das recombinações tem como principal efeito direto o aumento do tempo de vida médio dos portadores minoritários, aumentando a probabilidade desses portadores de carga atingirem a zona de depleção e serem coletados.

A camada janela constitui a região n da junção p-n do dispositivo e também fornece proteção para a camada absorvedora dos processos de deposição das camadas de óxidos condutores transparentes (TCO) subsequentes [13]. As camadas janela baseadas em CdS, o composto mais usado, permitem a passivação dos defeitos superficiais na camada absorvedora, reduzindo possíveis recombinações na interface camada absorvedora/camada janela [14]. Embora a camada depositada seja fina (cerca de 70 nm), o fato de usar Cd na sua composição tem levado alguns grupos a explorar alternativas a este composto. Materiais como Zn(X,OH) ou In(X,OH) com X=S ou Se, depositados por processo de banho químico são candidatos promissores para constituir a camada janela.

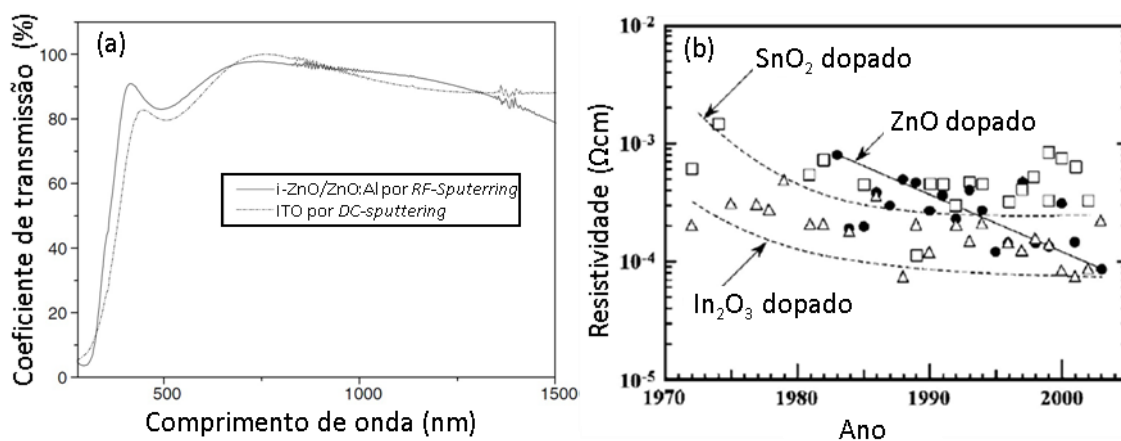


Fig. 5: Coeficiente de transmissão para TCOs de ZnO e ITO em (a). Em (b), resistividade dos TCOs mais utilizados para a fabricação das células solares de filmes finos. Adaptado de [12]

O contato elétrico frontal, que é formado por um óxido transparente condutor (TCO), terá de apresentar uma transmitância elevada na região do visível, minimizando a atenuação da radiação solar incidente. Também deve ter uma resistência baixa, de forma que a dissipação da fotocorrente seja reduzida. Dois dos compostos mais usados para esta função são o óxido de zinco dopado com alumínio (AZO) e o óxido de índio

dopado com estanho (ITO) [15]. O primeiro apresenta uma vantagem clara relativamente ao ITO, devido ao fato de dispensar o uso de In. Na Fig. 5 (a) estão representadas as transmitâncias do AZO e do ITO para o espectro compreendido entre 300 nm e 1500 nm, ambos os compostos apresentam transmitâncias elevadas, acima dos 80 %. A Fig. 5 (b) mostra a evolução da resistividade dos TCOs, baseados em  $\text{SnO}_2$ , ZnO e  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopados, de 1972 até 2005. Pode ser visto que, tanto os TCOs feitos com  $\text{SnO}_2$  quanto os feitos com  $\text{In}_2\text{O}_3$ , não apresentam uma queda significativa na resistividade da camada após 1990, enquanto que a qualidade dos TCOs baseados em ZnO conseguiram reduzir significativamente os valores da resistividade, igualando desempenho dos baseados em  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopados.

Embora não esteja indicado na Fig. 3, as células solares de filmes finos podem incluir uma camada de ZnO intrínseco. A sua aplicação não é necessária para o funcionamento da célula solar, no entanto, os ganhos são facilmente provados pelos desempenhos alcançados com a sua inclusão, sendo o parâmetro mais beneficiado a tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), com aumentos de até 40 mV [16]. A resistência adicional criada por esta camada reduz o efeito negativo das recombinações nas fronteiras de grãos e/ou em possíveis curto-circuitos que poderão existir devido à heterogeneidade do material. Também pode ser adicionado um filme antirefletor depositado sobre a camada de TCO. Esse filme deve melhorar o acoplamento óptico entre a célula e o ar, reduzindo as reflexões e conseqüentemente as perdas óticas. Para tanto, o material deve possuir um índice de refração intermediário (como o  $\text{MgF}_2$ ). Com o intuito de melhorar a extração da fotocorrente gerada pela célula solar e facilitar a ligação elétrica da célula ao resto do circuito, também é incluída uma malha metálica. Estes eletrodos são constituídos por Ni e Al e são depositadas por técnicas de litografia. O Ni é introduzido no contato para impedir a difusão do Al para as camadas inferiores evitando a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (um isolante) na interface.

O preço de um sistema fotovoltaico é definido em parte pelo custo da célula solar em si, por isso, aumentar a eficiência de conversão do dispositivo PV é um fator chave para reduzir o custo da energia solar [17]. Dessa forma, grandes sistemas de geração de energia exigem eficiências de conversão altas (superiores a 20 %), enquanto que as células de menor eficiência, como as células flexíveis [18], podem encontrar aplicações em menor escala, como módulos solares integrados à arquitetura de edificações. O  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (CIGSe), representa hoje o material absorvedor em células solares de filmes finos policristalinos com a maior eficiência de conversão energética, com 23,3 % [19], superando as células solares de Silício policristalino (com 21,25 % de eficiência de conversão[20]), sendo assim, um forte candidato a material absorvedor para células solares de grandes sistemas geradores. Esse recorde é devido às suas propriedades óticas e estruturais únicas, como um alto coeficiente de absorção na região da luz visível [19], propriedades benignas de fronteira de grão, interfaces e defeitos [21-24] e *bandgap* direto entre 1,04 eV e 1,68 eV [19], ideal para a aplicação em PV e conversão energética eletroquímica foto-assistida. Porém, a eficiência recorde dentre as células solares de filmes finos de calcopiritas ainda é muito inferior à eficiência teórica máxima prevista por Siebentritt et al. em torno de 28-30 % [25]. Os valores de eficiência de conversão para as diversas tecnologias PV (valores certificados para dispositivos de pesquisa científica) estão reunidos na Fig. 6, a seguir.

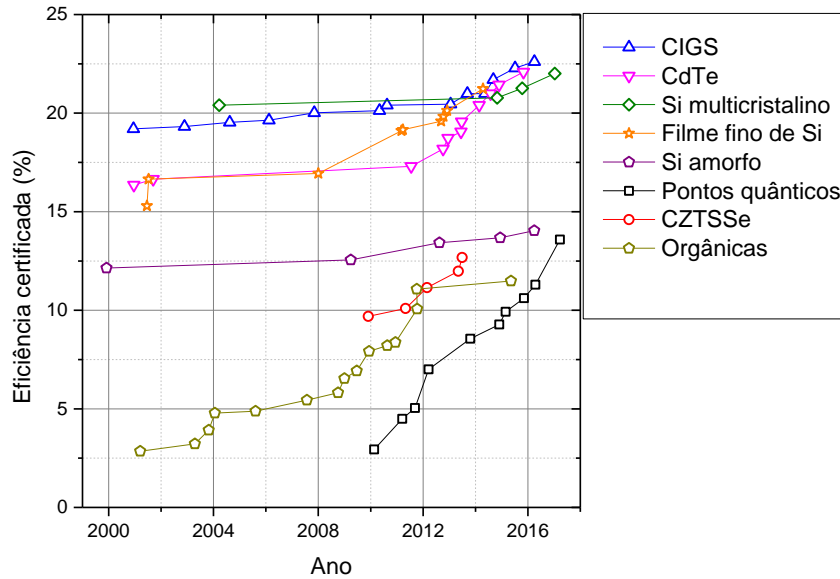


Fig. 6: Gráfico de eficiência de conversão solar para diversas tecnologias. Adaptado de [26].

Dentre as calcopiritas ternárias I-III-VI<sub>2</sub>, o CuInSe<sub>2</sub> (CISe) se destaca como material promissor para aplicação em PV. Recentemente, células solares de filme fino de CISe atingiram o recorde de 15 % de eficiência de conversão [27]. A camada absorvedora desse dispositivo recorde foi produzida por coevaporação de três estágios sobre substratos de SLG. A primeira etapa da deposição ocorre a 260-300 °C depositando-se simultaneamente In e Se. A essa temperatura irá se formar no substrato InSe<sub>x</sub>. A temperatura então é elevada a 550 °C sob fluxo de Cu e Se, no segundo passo do processo, formando o composto CISe+Cu<sub>x</sub>Se. A última etapa consiste em evaporar novamente In e Se a 550 °C, eliminando as fases de Cu<sub>x</sub>Se presentes na amostra. O processo leva em torno de 50 min e a espessura final da amostra é em torno de 2,7 μm. A amostra então é resfriada até 350 °C sob pressão de fluxo de Se. Uma camada passivadora de CdS de 500 Å foi depositada por *Chemical Bath Deposition* (CBD) seguida da deposição de ZnO por *Sputtering*. Foram utilizadas grades metálicas de Ni/Al sobre o contato superior para melhor coleção dos portadores e uma camada antirefletora de MgF<sub>2</sub> de 100 nm foi depositada sobre o dispositivo.

O composto CISe é uma calcopirita com estrutura tetragonal do grupo espacial I42d, com parâmetros de rede = 5,781 Å e c = 11,552 Å que apresenta excelentes propriedades para a fabricação de células solares, como boa estabilidade radiativa [28], *bandgap* direto em torno de 1,04 eV [29], alto coeficiente de absorção (da ordem de 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>) [30] e grande comprimento de difusão dos portadores minoritários [31]. Ainda, ajustando a relação Cu/In, os filmes finos de CISe podem apresentar condução tipo p ou tipo n, viabilizando sua utilização em células solares de homojunção ou heterojunção [32,33].

A eficiência de conversão máxima da tecnologia das células solares de filmes finos de junção única é limitada a aproximadamente 33 %, conhecido como limite de Shockley-Queisser (S-Q) [34]. Esse limite é baseado no princípio de balanço detalhado, igualando o fluxo de fótons incidentes na célula solar com o fluxo de partículas (fótons ou portadores de carga) que saem do dispositivo, ignorando todos os mecanismos de perda de eficiência internos, como recombinação radiativa de portadores, relaxação térmica de portadores quentes, entre outros. Várias alternativas foram propostas

na literatura para contornar o limite imposto para as células de filmes finos de junção única como, por exemplo:

- a utilização de múltiplas junções p-n, empilhadas em um dispositivo para formar uma célula com espectro de absorção ajustado idealmente ao espectro solar [35]. O absorvedor da primeira junção tem o *bandgap* ajustado para absorver os fótons mais energéticos, enquanto a última junção absorve os fótons menos energéticos. Dessa forma, pouca energia é perdida por relaxação térmica dos portadores nas bandas;
- uso de pontos quânticos ou nanoestruturas na camada absorvedora para criar bandas de energia intermediárias dentro do *bandgap* do material, permitindo a absorção de fótons com energia inferior ao *bandgap* do material da matriz absorvedora[36];
- a coleção de portadores quentes: contatos seletivos são introduzidos na matriz absorvedora para coletar os portadores gerados com energia cinética muito maior que o *bandgap* do material, antes do seu relaxamento nas bandas [37];
- exploração da geração de éxcitons múltiplos, através da criação de níveis excitônicos discretos nas bandas, para que os portadores, ao invés de relaxarem emitindo fônons, relaxem formando éxcitons. Assim, cada fóton incidente poderia gerar diversos pares elétron-buraco [38].

Células solares nanoestruturadas representam uma promissora classe de dispositivos PV. Em particular, a aplicação de nanoestruturas como NWs tem atraído muito interesse devido à grande razão área/volume apresentada, o que permite economia de material depositado e é benéfico para os processos de absorção da luz e para a separação dos portadores de carga [39-41]. Em [42] é demonstrado que o limite de S-Q pode ser ultrapassado por uma célula solar nanoestruturada. Neste trabalho Xu et al. exploram conceitos das células solares da terceira geração para mostrar que uma célula solar nanoestruturada de junção única pode atingir eficiência máxima de conversão de 42 %. Ao comparar a expressão para a tensão de circuito aberto  $V_{oc}$  para uma célula solar de filme fino convencional, com a expressão obtida para um dispositivo composto de apenas uma nanoestrutura, Xu et al. mostraram que a nanoestrutura funciona como um concentrador do fluxo de fótons incidente, com fator de concentração X relacionado apenas às seções de choque de absorção ótica da nano estrutura. No caso ideal, onde a nanoestrutura tem seção de choque máxima para ângulos inferiores ao meio ângulo de aceitação solar ( $0,267^\circ$  é o ângulo mínimo para cobrir o disco solar com o observador na superfície terrestre) e nula para ângulos superiores, o fator X pode atingir valores da ordem de  $4,6 \times 10^4$ .

A Fig. 7 mostra, em função do fator X, o limite teórico obtido em [42] para a eficiência de conversão energética de células solares nanoestruturadas e os valores obtidos até então para os dispositivos fabricados utilizando nanoestruturas 1D, como nanofios (NWs) de Si, GaAs, InP e InN, respectivamente. Como pode ser visto, os valores de eficiência dos dispositivos fabricados com os materiais clássicos da indústria dos semicondutores (como o GaAs, InP e Si) estão limitados muito abaixo do máximo teórico previsto, indicando que a pesquisa de novos materiais como o CIGSe e CISE, que já são estabelecidos como materiais excelentes para células solares de filmes finos, pode trazer grandes contribuições para aproximar a eficiência de conversão dos dispositivos nanoestruturados ao limite teórico.

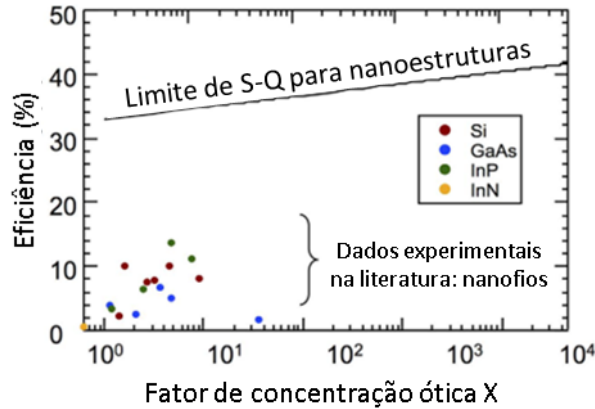


Fig. 7: Eficiência de conversão para células solares de nanoestruturas *versus* fator de concentração óptica. A linha preta representa o limite teórico obtido por Xu et al. e os pontos representam os valores de eficiência obtidos em células solares de nanofios encontrados na literatura. Adaptado de [42].

Algumas técnicas de produção de NWs de CIGSe foram desenvolvidas, como técnicas de crescimento por solução [43,44], onde precursores como  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{CuCl}$  e  $\text{Se}$  são misturados em uma solução aquecida de nanopartículas (catalisadoras da formação das nanoestruturas). Os nanofios produzidos dessa forma apresentam diversas estruturas cristalinas, altas densidades de defeitos cristalinos como *twinning* e as amostras apresentam diversos subprodutos, como partículas de  $\text{Cu}_x\text{Se}$  e  $\text{ClSe}$ . A técnica de eletrodeposição em solução também já foi utilizada para produzir nanoestruturas 1D de  $\text{ClSe}$  [45]. Neste caso, um substrato de Alumina poroso é imerso no eletrólito com precursores  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  e  $\text{SeO}_2$  dispersos em ácido cítrico e um potencial elétrico é aplicado entre as costas do substrato e a solução. O substrato serve como gabarito para a formação dos NWs. As nanoestruturas produzidas por esse método apresentam baixa cristalinidade e alta densidade de defeitos intrínsecos, não sendo possível controlar a dopagem do material. O substrato com poros também pode ser imerso em solução [46] e aquecendo o conjunto (sem a aplicação de um potencial elétrico, como no caso anterior), os NWs são formados nos poros do substrato através da reação química dos precursores. A estrutura cristalina é determinada pela temperatura do conjunto e razão entre as concentrações dos reagentes.

Também há na literatura algumas técnicas de crescimento de NWs de  $\text{ClSe}$  por *Chemical Vapor Deposition* (CVD) [47], transformação de fase através de soluções [48,49] ou através de sinterização [50,51]. Para o crescimento por CVD é necessário a utilização de nanopartículas catalisadoras, geralmente  $\text{Au}$ . O substrato com as nanopartículas é colocado em um tubo de quartzo e aquecido junto com um cristal ou pó de  $\text{ClSe}$ . O crescimento da nanoestrutura se dá por vapor-líquido-sólido (VLS), ilustrado a seguir. Por transformação de fase, um NWs de composto binário como  $\text{Cu}_x\text{Se}$  ou  $\text{InSe}_x$  tem sua composição e estrutura cristalina transformadas em processos de reação química ou de sinterização. Entretanto, levando em conta a aplicação dos NWs na fabricação de células solares de alta eficiência, o método de produção das nanoestruturas deve ser de coevaporação e em condições de vácuo, já que os dispositivos com eficiência recorde são produzidos dessa forma [19,27].

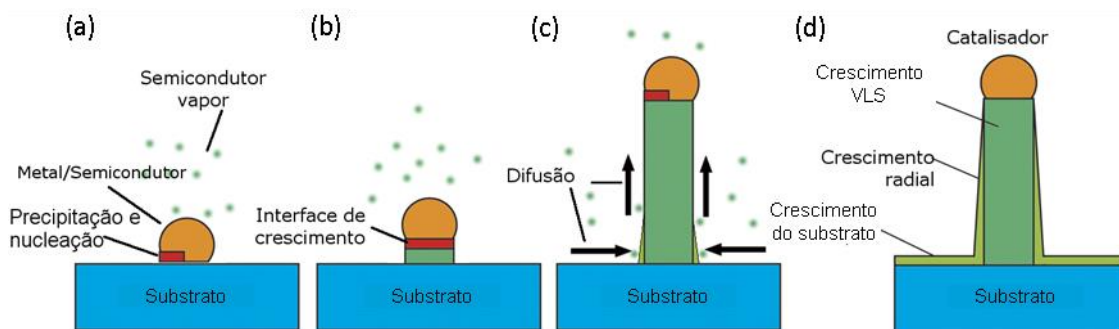


Fig. 8: Mecanismo de crescimento VLS. Em (a), a nanopartícula metálica forma a liga eutética com o material semicondutor e o processo de precipitação e nucleação se inicia. Em (b) forma-se a interface de crescimento e o crescimento do nanofio se dá no regime camada por camada. Em (c) é representado o processo de difusão de material do substrato para o nanofio, com crescimento radial da nanoestrutura. O final do crescimento é representado em (d), onde a nanoestrutura possui forma cônica, com uma gota metálica no topo e uma fina camada de filme crescida junto ao substrato. Adaptado de [56].

O mecanismo de crescimento de nanoestruturas (nanofios, nanobastões ou nanofitas) por VLS proposto por Wagner e Ellis em 1964 [52], até hoje é prevalente entre as técnicas de deposição em vácuo. Crescimento por VLS está representado na Fig. 8, onde uma gota metálica age como catalisador do processo de crescimento unidimensional. Em (a), a nanopartícula metálica depositada sob o substrato forma uma liga eutética com o material semicondutor da fase vapor e, após atingir o regime supersaturado, o processo de precipitação de material e nucleação na base da gota se inicia. Em (b) forma-se a interface de crescimento entre o substrato e a gota supersaturada, o crescimento do nanofio se dá no regime camada por camada. Em (c) é representado esquematicamente o processo de difusão de material adsorvido no substrato para o nanofio, com crescimento radial da nanoestrutura. Ao final do crescimento a nanoestrutura possui forma cônica, com uma gota metálica no topo e uma fina camada de filme crescida junto ao substrato, representado em (d). Crescimento de nanoestruturas por VLS pode ser implementado em diversas técnicas de [53], mas as mais utilizadas são as técnicas de CVD [54] e *Molecular Beam Epitaxy* (MBE) [55].

A nanopartícula metálica utilizada para catalisar o crescimento unidimensional pode ser uma partícula elemental, como Au, Ni, Ag, Cu, Al ou alguma de suas ligas metálicas [57]. A nanopartícula é responsável por iniciar e definir a nucleação e facilitar a decomposição de espécies moleculares, quando usadas no crescimento. Para isso é necessário que o material seja escolhido de forma que o sistema metal-semicondutor forme uma liga eutética a uma determinada temperatura. Na presença do vapor constituinte do semicondutor a ser crescido, a liga eutética eventualmente irá supersaturar e o material semicondutor precipitará, criando uma interface líquido/sólido, chamada de interface de crescimento, representada na Fig. 8 (a) e (b). O crescimento do nanofio prossegue, como indicado na Fig. 8 (b) e (c), com a contínua adição de material na liga eutética, da fase vapor na interface vapor/líquido, seguida da contínua deposição sólida na interface líquido/sólido. Processos de difusão pelo substrato e pela nanoestrutura, responsáveis pelo crescimento radial da nanoestrutura, estão representados na Fig. 8 (c). Ao final do crescimento a nanoestrutura comumente apresenta forma cônica, com a gota metálica ao topo, uma fina camada de filme semicondutor depositada junto ao substrato, representado esquematicamente na Fig. 8 (d).

Porém, dependendo do material e da aplicação, a introdução de um catalisador metálico externo pode destruir as boas propriedades intrínsecas de um material,

como é o caso do Au em silício, que forma armadilhas de níveis profundos nesse material [58, 59]. Tomando o material InAs como exemplo, uma nanopartícula de Au promoveria a decomposição do material a temperaturas de aproximadamente 500 °C [59] e a utilização de nanopartículas de Ni formaria NWs compostos de  $Ni_xInAs$  a temperaturas em torno de 220-300 °C [60]. Dessa forma, a temperatura de processamento de um dispositivo que fosse fabricado com NWs de InAs produzidos por essas técnicas, seria limitada por esses valores. Vários métodos foram desenvolvidos para crescer nanofios auto-organizados sem a necessidade de introdução de uma nanopartícula metálica externa, para assegurar a compatibilidade com a tecnologia empregada, e.g. tecnologia do Si [59]. Uma grande variedade de mecanismos de crescimento autocatalisados foram sugeridos na literatura, porém poucos estudos sistemáticos foram realizados para os compostos III-V e IV, mas nenhum (até onde sabemos) para as calcopiritas CIGSe e CIGSe.

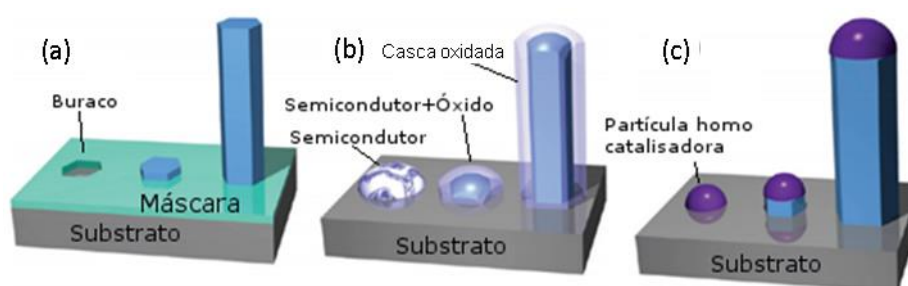


Fig. 9: Mecanismos de crescimento de nanofios autocatalisados. (a) uma máscara é usada para selecionar a área onde haverá crescimento epitaxial. (b) o crescimento é assistido por óxido. (c) o crescimento é catalisado por uma nanopartícula elemental constituinte do semicondutor. Adaptado de [61].

Na Fig. 9 estão representados alguns mecanismos de crescimento autocatalisado de nanofios que são comumente empregados para nanofios de compostos III-V e IV [61]. Em (a) está representada a epitaxial de área selecionada, onde uma camada máscara contendo um padrão pré-determinado é depositada sobre o substrato, e o crescimento vertical da nanoestrutura se dá nas regiões expostas do substrato. Em (b) está representado um crescimento assistido por óxido, onde o semicondutor e o óxido estão adsorvidos na superfície do substrato, criando centros de nucleação, que crescem verticalmente em uma nanoestrutura de centro semicondutor (*core*) com uma camada passivadora de óxido (*shell*). Em (c), o crescimento é assistido por uma nanopartícula elemental ou composta constituinte do semicondutor que será crescido, e.g. Ga [62] ou GaAs [63] para NWs de GaAs e In em InAs [61].

Em células solares de pontos quânticos (QDs), nanocristais de material semicondutor são utilizados como camada absorvedora do dispositivo. QDs de CIGSe são promissores absorvedores de luz para a fabricação desses dispositivos, pois possuem um grande raio de Bohr do éxciton (10,6 nm) e energia de *bandgap* mínima de 1,04 eV [29] que permite a extensão do limite de absorção até a região do infravermelho próximo [64]. Porém, as mesmas dificuldades apresentadas aqui para a fabricação de células solares de CIGSe nanoestruturadas de altas eficiências são encontradas para os dispositivos de QDs de CIGSe, onde poucos métodos de produção das nanoestruturas utilizando técnicas de vácuo foram empregados. Assim como no caso dos NWs, diversos métodos de produção de nanodots (NDs) usando soluções químicas foram demonstrados [64-71]. Entretanto, a indústria dos dispositivos PV de alta performance ainda não

investe nessa linha de produção, devido a uma combinação de escassez de estudos e incompatibilidade dos processos de solução químicas com as tecnologias utilizadas atualmente pela indústria.

McDaniel et al. produziram células com QDs de  $\text{CuInSe}_{1-x}\text{S}_x$  com eficiências de conversão de 5,5 % [72] e recentemente Yang et al. [73] produziram dispositivos com 8,1 % de eficiência de conversão, otimizando a deposição da camada passivadora de ZnS nesse tipo de dispositivo. Du et al. [64], produziu células solares sensibilizadas por QDs, utilizando pontos quânticos coloidais de  $(\text{CuInSe}_2)_x(\text{ZnSe})_{1-x}$  com eficiência de conversão recorde (11,6 % certificada). Neste trabalho, mostrou-se que a introdução do ZnSe na estrutura dos pontos quânticos aumentou a região espectral de absorção do dispositivo, incluindo a janela do infravermelho próximo, aumentou a taxa de transferência de elétrons no eletrodo de  $\text{TiO}_2$  do dispositivo e diminuiu a taxa de recombinação dos portadores na interface entre as nanoestruturas e o eletrólito de  $\text{S}+\text{Na}_2\text{S}$  aquoso.

A performance observada para as células solares de pontos quânticos está limitada drasticamente por níveis de defeitos nessas nanoestruturas, que funcionam como centros de recombinação para os portadores e assim deterioram as propriedades dos dispositivos [72,74-77]. Esses defeitos podem ser evitados (ou reduzidos) utilizando técnicas de deposição em vácuo que são capazes de produzir cristais de alta qualidade cristalina e com materiais precursores de alta pureza, assim como as técnicas de coevaporação utilizadas para produção dos dispositivos que apresentam eficiência recorde, garantindo compatibilidade entre a produção das nanoestruturas e da matriz absorvedora.

Os estudos apresentados aqui sobre as nanoestruturas de CISE tem como objetivo produzir NWS e NDs autocatalisados, por coevaporação sob substratos de Si e investigar suas propriedades cristalinas e optoeletrônicas, com fins para aplicação em dispositivos PV. A condição de vácuo da técnica de coevaporação permitirá que o material CISE mantenha suas propriedades adequadas para os dispositivos PV enquanto que, a utilização de substratos de Si permite a integração das diversas tecnologias associadas ao Si, abrindo portas para o uso das nanoestruturas em dispositivos com arquiteturas avançadas e com grande aplicabilidade para produção em larga escala. Os resultados obtidos sobre o crescimento e caracterização óptica, química e estrutural das nanoestruturas de CISE fabricadas por coevaporação, em ambiente de UHV, estão reunidos em forma de publicações científicas [78, 79] e serão apresentados na íntegra no Capítulo 3 deste trabalho.

## 1.2 Filmes finos de $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$

O alto custo de In devido à sua escassez na crosta terrestre junto com a competição com a indústria de displays planos, podem ser um fator limitante da aplicabilidade em larga escala das células solares baseadas nas tecnologias CISE e CIGSe. Células solares utilizando camadas absorvedoras de calcogenetos de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS), atingiram recentemente eficiências de 12,6 % [80]. Isso, associado à abundância na crosta terrestre de Sn (2,2 ppm), aproximadamente 45 vezes maior que de In (0,049 ppm), faz com que as tecnologias baseadas nos calcogenetos de estanho sejam fortes candidatas para a produção de módulos solares de grandes áreas com baixo custo.

As kesteritas de estrutura  $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$  (com  $\text{X}=\text{Se}, \text{S}$ ) derivadas da estrutura blenda de zinco são similares às estruturas monoclinicas  $\text{Cu}_2\text{SnX}_3$ , sendo assim, essas kesteritas podem ser consideradas como uma mistura das fases  $\text{ZnX}$  e  $\text{Cu}_2\text{SnX}_3$  em uma rede blenda de zinco. Devido a essa semelhança, os padrões de difração de raios-x para  $\text{ZnX}$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnX}_3$  e  $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$  são praticamente idênticos [81], impossibilitando a identificação dessas fases secundárias em uma amostra de kesterita  $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ . Para o  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe), a formação da fase  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (CTSe) é favorecida quando o filme é crescido em condições ricas em Cu ( $\text{Cu}/\text{Zn}>2$ ). Isso ocorre porque o CTSe é formado substituindo três átomos de Zn por dois átomos de Cu em um átomo de Sn no composto CZTSe, portanto, condições ricas em Cu (em relação ao Zn) favorecerão essas substituições, formando um cristal de CTSe na estrutura do CZTSe [82]. O impacto da presença de cristais de CTSe nessas amostras pode ser visto na dependência da energia do *bandgap* do material com a razão Cu/Zn. Como o *bandgap* do material CTSe é consideravelmente menor que o *bandgap* do CZTSe [83-88], o *bandgap* aparente da camada de CZTSe diminui ao aumentar a razão Cu/Zn. Portanto para interpretar corretamente as propriedades optoeletrônicas desses filmes é necessário levar em consideração a formação de fases secundárias como CTSe [82].

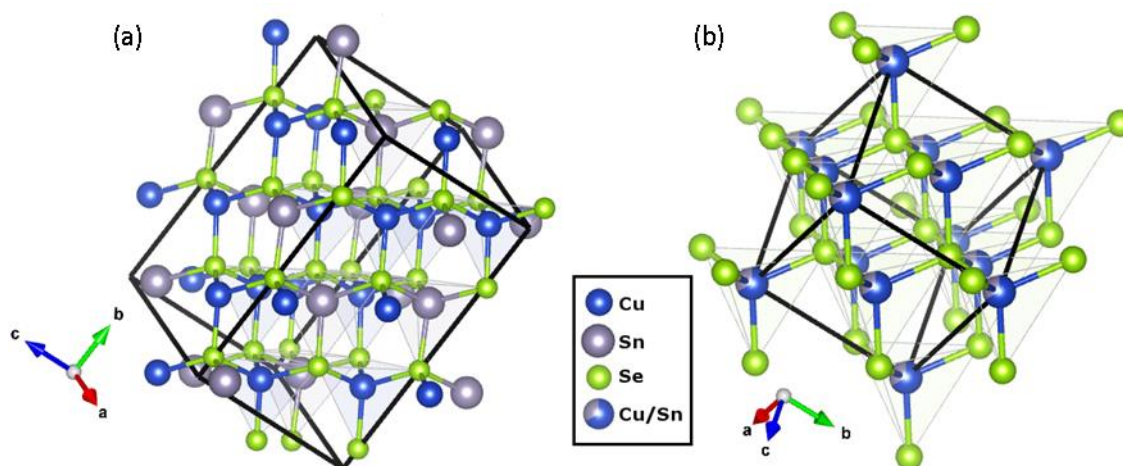


Fig. 10: Estruturas cristalinas do  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . A célula unitária está representada pela linha preta. Em (a) estrutura monoclinica com grupo espacial  $C1c1$ . Em (b) a estrutura cúbica de blenda de zinco do grupo espacial  $F-43m$ , nessa estrutura a ocupação de Cu ou Sn no sítio atômico é fracionária (2/3 por 1/3, respectivamente).

Além de constituir fases secundárias importantes no CZTSe, o sistema ternário calcogeneto de cobre e estanho Cu-Sn-Se (com  $\text{X}=\text{Cu}, \text{Ag}$ ) tem atraído muita atenção recentemente, pois tem grande potencial para aplicações em fotovoltaicos e para ótica não linear [89]. O material CTSe é um semiconductor tipo p com *bandgap* de 0,4 - 1,7 eV, possui um coeficiente de absorção óptica da ordem de  $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$  e possui mobilidade de buracos relativamente elevada [82-90]. O composto se forma em pelo menos três estruturas cristalinas distintas: monoclinica [89], cúbica (blenda de zinco) [91] e hexagonal (wurtzita). As duas primeiras possuem *bandgap* em torno de 0,4 eV [89,91] e a última possui *bandgap* em torno de 1,7 eV [92]. As primeiras são as mais comuns e suas estruturas cristalinas estão representadas esquematicamente na Fig. 10.

Suas propriedades de transporte elétrico foram extensivamente estudadas. Marcano et al. [93] encontraram que em baixas temperaturas (abaixo de 110 K) as propriedades de transporte são dominadas por condução por banda de impureza e a mobilidade aumenta exponencialmente com a temperatura devido à ativação de processos de *hopping*. Em temperaturas acima de 140 K, a condutividade é dominada por defeito aceitador, causado por Se intersticial e com energia de ativação em torno de 70 meV. Em [94], Kuo et al. produziram filmes por DC *Sputtering* não dopados e encontraram valores de condutividade elétrica de  $8,33 \text{ S cm}^{-1}$ , concentração de buracos de  $1,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  e mobilidade de portadores de  $2,9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e, em [90], produziram pela mesma técnica filmes de CTSe dopados com Mg e obtiveram uma transição na condutividade  $p \rightarrow n$ , ao aumentar a concentração de Mg acima de 7,5 %. Kim et al. [95] produziram filmes por coevaporação e encontraram valores de  $10^{17} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  para a concentração de buracos e  $6,3 - 14 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para a mobilidade de portadores, respectivamente.

As fases cristalinas monoclinica (Fig. 10 a) e cúbica do CTSe (Fig. 10 b) podem ser derivadas da estrutura blenda de zinco, sendo apenas o arranjo dos cátions diferente entre elas. A fase monoclinica pode ser vista como uma superestrutura da fase blenda de zinco, onde os átomos de Cu e Sn ocupam sítios tetraédricos separadamente, como mostrado na Fig. 10, e a fase cúbica é formada pelos átomos de Cu e Sn com ocupação de sítio atômico fracionária ( $2/3$  e  $1/3$ , respectivamente). Dessa forma, ambas estruturas apresentam propriedades quase idênticas, com espectro Raman e difratogramas de raios-x similares [82], como pode ser visto na Fig. 11 a seguir. Como o CZTSe também possui estrutura cristalina derivada da blenda de zinco, isso faz com que a identificação da presença dessas fases cristalinas em células solares de filmes finos de CZTSe não possa ser facilmente realizada por técnicas de difração de raios-x, pois a separação entre os picos de Bragg, como mostrado na Fig. 11 é muito pequena para ser detectada mesmo com o uso de difratômetros de alta definição e grandes tempos de integração.

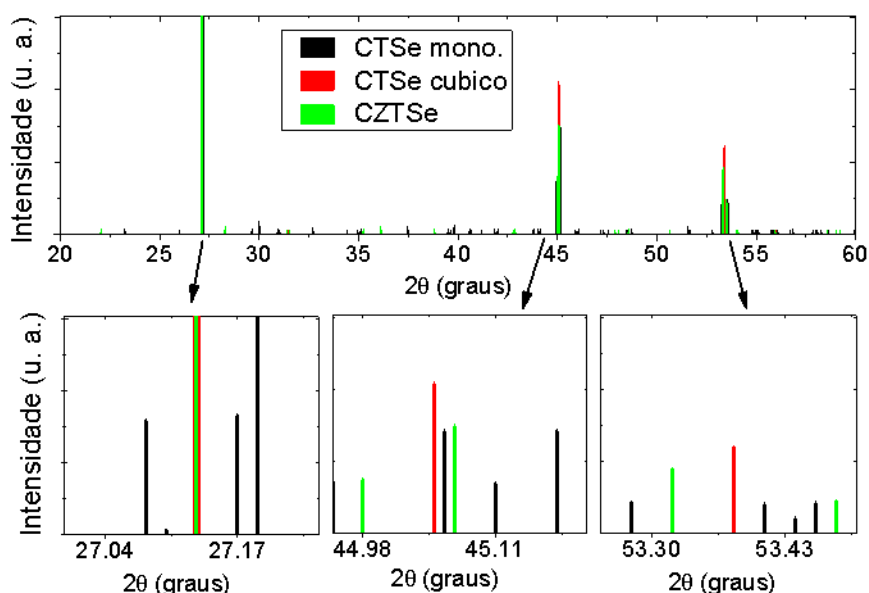


Fig. 11: Difratogramas de referência para as fases CTSe cúbica e monoclinica e CZTSe extraídos da base de dados ICSD [97]. As ampliações das regiões indicadas mostram a dificuldade de identificação das fases devido à proximidade dos picos de Bragg.

Além disso, cálculos de primeiros princípios indicam que a estrutura eletrônica do CTSe é praticamente insensível à configuração do cátion, portanto, as propriedades óticas das duas fases cristalinas deveriam ser similares [81]. Entretanto, em [82] e [96], as propriedades de filmes de CTSe são analisadas por Elipsometria espectroscópica (SE) e duas distintas parametrizações para a função dielétrica dos materiais são apresentadas. Em [82], filmes de CZTSe são analisadas através de SE levando em consideração a formação de CTSe como fase secundária nos filmes. Filmes CZTSe e CTSe de 20 nm a 1  $\mu\text{m}$  de espessura foram preparados por coevaporação em substratos de vidro e Si, usando baixas temperaturas de substrato. As amostras de CTSe produzidas nesse trabalho são de fase cristalina cúbica, possuem condutividade tipo p e concentração de portadores da ordem de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Na análise de SE, Hirate et al. apresentam uma proposta de parametrização composta por 6 osciladores do tipo Tauc-Lorentz para a função dielétrica dos filmes estudados, obtendo uma energia de *bandgap* de 0,387 eV.

Em [96], as propriedades óticas do CTSe de fase monoclinica são também investigadas por SE. Um filme policristalino de CTSe com espessura de 2,6  $\mu\text{m}$  foi depositado em um substrato de SLG com superfície rugosa, de forma que as reflexões de luz na interface substrato/filme fossem atenuadas e o filme de CTSe se comportasse como material *bulk* para os experimentos de SE (essa abordagem é chamada de *pseudo-bulk*). A melhor parametrização para a função dielétrica do material obtida neste trabalho é composta de 9 osciladores de Tauc-Lorentz, com valor de *bandgap* de 0,49 eV. Esse resultado é bem distinto do apresentado por Hirate et al. (cuja parametrização usa apenas 6 osciladores) e contradiz os resultados de [81], onde Zhai et al. encontraram, através de cálculos de primeiros princípios, um *bandgap* de 0,39 eV e que as propriedades óticas do CTSe devem independender da fase cristalina.

Um dos objetivos desse trabalho é produzir amostras de filmes finos de CTSe por coevaporação e obter uma parametrização para a função dielétrica do material depositado utilizando a técnica de elipsometria espectroscópica de ângulo variável (VASE). Com essa parametrização, seria possível utilizar a técnica de VASE, que é rápida, de fácil implementação e não destrutível, para identificar a presença das fases ternárias de CTSe em filmes finos de CZTSe. Os detalhes da técnica de VASE serão apresentados no Capítulo 2, e as propriedades óticas de filmes finos de CTSe monoclinico depositados por coevaporação em ambiente de UHV serão analisadas através da técnica de SE no Capítulo 4 deste trabalho, baseadas na parametrização proposta por Hirate et al.

# Capítulo 2:

## Técnicas Experimentais

Aqui apresentaremos uma breve descrição das técnicas experimentais utilizadas nesse trabalho. Nas primeiras seções serão apresentados alguns aspectos das técnicas de deposição por coevaporação de nanoestruturas e filmes finos de CISE e CTSe, utilizadas para fabricar as amostras estudadas nesse trabalho. A seguir, na seção 2.2, serão apresentadas, de forma simples, as técnicas de microscopia eletrônica utilizadas para a caracterização de filmes finos e nanoestruturas cristalinas auto-organizadas. Na seção 2.3 é apresentado um resumo das técnicas de difração de raios-x, seguido por uma descrição da técnica de elipsometria espectroscópica. Na seção 2.5 a técnica de espectroscopia de fotoluminescência é descrita brevemente.

## 2.1 - Crescimento de CTSe e CISE por coevaporação

### 2.1.1-Coevaporação

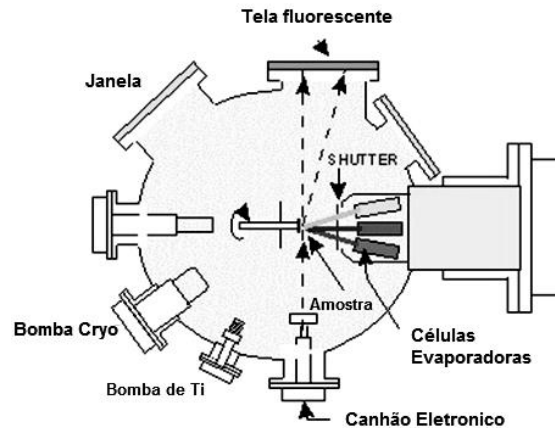


Fig. 12: Diagrama esquemático da câmara de crescimento de um reator de MBE.

A técnica de coevaporação foi desenvolvida para deposição de materiais compostos através da evaporação de seus elementos constituintes em ambiente de alto vácuo, produzindo filmes espessos de boa qualidade cristalina. Utilizando a técnica, é possível evitar processos metalúrgicos que usualmente são extremamente demorados e caros, pois são utilizados fornos sofisticados de altas temperaturas [115]. Para realizar uma deposição por coevaporação são necessários uma câmara de vácuo com o bombeamento apropriado, fornos de evaporação adequados para cada elemento a ser evaporado e um porta-substratos que permita aquecimento do mesmo. Portanto, um reator de Epitaxia por Feixes Moleculares (MBE), como mostrado na Fig. 12, é ideal para a implementação de técnicas de coevaporação, permitindo ainda o crescimento de filmes com baixa incorporação de impurezas não intencionais, devido ao ambiente de ultra-alto vácuo (UHV).

O equipamento para MBE é basicamente uma câmara de aço-inox de diâmetro entre 360 a 450 mm, com uma pressão interna residual da ordem de  $10^{-10}$  torr. Para atingir a condição de UHV, geralmente são utilizados uma bomba mecânica acoplada a uma bomba turbo-molecular para obter-se o vácuo inicial (até  $10^{-6}$  torr) e em seguida uma bomba iônica associada a uma bomba de sublimação de titânio. Painéis criogênicos são utilizados para obter a condição de UHV, mesmo durante os processos de deposição, e evitar contaminação cruzada a partir da reevaporação de material das paredes da câmara. Cada elemento a ser evaporado é introduzido no sistema através de células de efusão isoladas termicamente por painéis criogênicos, cuja temperatura de efusão é controlada com precisão superior a  $1^\circ\text{C}$ .

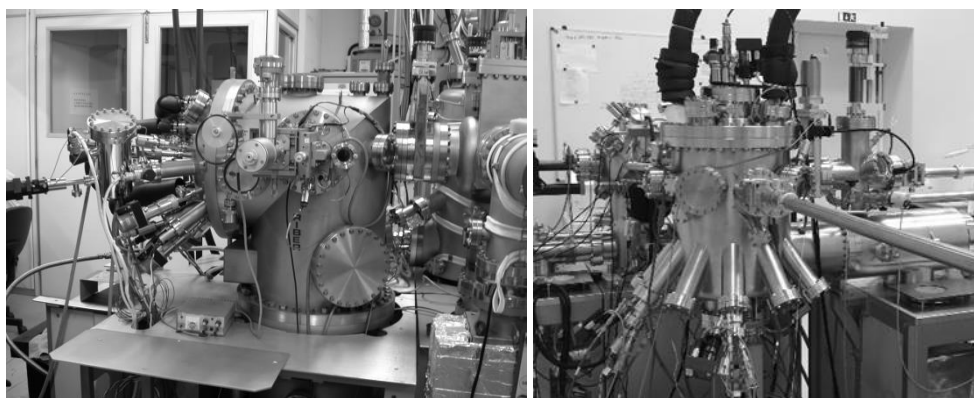


Fig. 13: Fotos das câmaras de crescimento dos reatores de MBE do Laboratório de Epitaxia por Feixe Molecular do Departamento de Física – ICEx/UFMG (à esquerda) e do reator do Laboratory for Nanostructured Solar Cells instalado no INL em Portugal.

### 2.1.2-Coevaporação de CTSe

O reator de MBE utilizado para deposição dos filmes de CTSe por coevaporação é modelo Riber 2300 R&D e pode ser visto na Fig. 13 à esquerda. Atualmente consta com quatro câmaras de vácuo: uma câmara de introdução de amostras, uma câmara de armazenamento das amostras, uma câmara de crescimento de semicondutores III-V e uma câmara de análises adaptada para deposição de metais e calcogênios. Todas as câmaras estão interconectadas e separadas por válvulas de gaveta, de forma que as amostras podem ser transferidas em UHV de uma câmara a outra. Antes de serem introduzidas na câmara de crescimento, as amostras recebem tratamento térmico na câmara de armazenamento, para desorção de impurezas residuais presentes na superfície do substrato. A câmara utilizada para a deposição dos filmes de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  conta com células de efusão tipo Knudsen para Cu, Sn, Zn e Se, todas carregadas com material de altíssima pureza (99,999 % puro).

Por coevaporação, assim como pela técnica de MBE, uma grande variedade de materiais pode ser obtida com bom controle da homogeneidade e estequiometria ao longo do filme. Porém, diferente do crescimento bidimensional da técnica de MBE, um filme depositado por coevaporação cresce de forma tridimensional devido às pressões de fluxo elevadas e a utilização de substratos não cristalinos, como o vidro. Isso resulta em altas taxas de deposição, maior rugosidade da superfície e menor qualidade cristalina do filme comparado à deposição por MBE.

Neste trabalho, foram depositadas 8 amostras policristalinas de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  sobre substratos de vidro e Si cristalino com orientação (100). Antes de serem introduzidos na câmara de crescimento, os substratos foram aquecidos a temperaturas de 400 °C em UHV para desorção de impurezas superficiais. Na câmara de crescimento, a pressão residual durante a deposição foi mantida em torno de  $10^{-9}$  torr, pelo bombeamento ativo com bomba turbo molecular, com alta capacidade de sorção, e pela circulação de  $\text{N}_2$  líquido em armadilhas criogênicas instaladas na câmara de deposição. O tempo de deposição foi fixado em 180 min e as temperaturas de evaporação de Cu, Sn e Se fixadas em  $T_{\text{Cu}} = 1000$  °C,  $T_{\text{Sn}} = 941$  °C e  $T_{\text{Se}} = 180$  °C, respectivamente, mantendo uma relação de pressão equivalente de fluxo (BEP) de 2:1:10 (a deposição de calcoge-

netos geralmente é realizada com excesso de pressão de Se, devido a sua baixa temperatura de reevaporação [78]. Nessas temperaturas, as pressões de vapor para Cu, Sn e Se são, respectivamente,  $1,1 \times 10^{-4}$ ,  $5,0 \times 10^{-5}$  e  $5,1 \times 10^{-4}$  Torr. A Fig. 14, a seguir, mostra as curvas de pressão de vapor (a) e as taxas de deposição elemental de Sn e Cu (b). As curvas de pressão de vapor estão disponíveis em [116,117] e os valores de taxa de deposição foram obtidos determinando a massa de material depositado sob um substrato de Si (de área superficial conhecida), mantido à temperatura ambiente durante a deposição (para evitar reevaporação de material). Dessa forma temos uma estimativa da taxa de deposição real de cada elemento no substrato. Adicionalmente uma balança de cristal de quartzo posicionada ao lado do substrato foi utilizada para conferência dos valores obtidos.

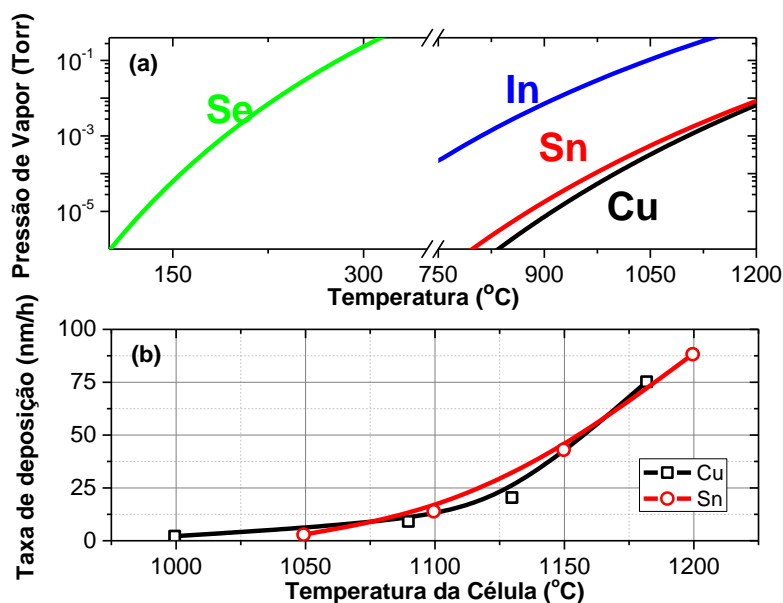


Fig. 14: Curvas de calibração para o sistema de MBE Riber 2300 R&D. Em (a) pressões de vapor para os elementos Se, In, Sn e Cu [116,117]. Em (b) Taxas de deposição a temperatura ambiente para os elementos Cu e Sn.

A temperatura de crescimento foi variada de  $T_G = 400 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $T_G = 530 \text{ }^\circ\text{C}$  a fim de produzir amostras com espessuras distintas. As amostras foram resfriadas até a temperatura do substrato atingir  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  sob fluxo reduzido de Se, para evitar a perda superficial de Se durante o processo de resfriamento. Os resultados obtidos na caracterização dessas amostras podem ser encontrados no Capítulo 4: Estudo dos filmes finos de CTSe.

### 2.1.3-Coevaporação de ClSe

As amostras nanoestruturadas de ClSe foram crescidas no sistema de MBE Omicron EVO 50, instalado no *International Iberian Nanotechnology Laboratory* - INL. Como pode ser visto na Fig. 13 à direita, o sistema é composto por duas câmaras, uma de introdução e uma de crescimento. Na câmara de introdução é possível realizar tratamento térmico das amostras sob alto vácuo. Após atingir a condição de UHV na câmara de introdução, a amostra é transferida para a câmara de crescimento onde recebe novo tratamento térmico para desorção de impurezas superficiais por 15 min à temperatura

de 600 °C. O aquecimento é feito lentamente de forma que a condição de UHV não seja quebrada durante o processo. A câmara conta com 3 células de evaporação do tipo *Knudsen Hot-Lip*, para evaporação dos elementos sólidos de alta pureza Cu, In e Ga; e conta com uma célula *cracker* valvulada, para evaporação de Se. Além de produzir um feixe de Se altamente reativo, esse tipo de célula de evaporação permite a mudança do fluxo de material rapidamente, através do controle de abertura da válvula instalada no corpo da célula. O porta-amostras é montado no topo da câmara, com a superfície do substrato a ser depositada voltada para baixo. O aquecimento do substrato é feito de forma radiativa, por uma resistência de Ta e um difusor de PBN, suportando temperaturas aproximadamente até 700 °C para *wafers* de Si. A temperatura do substrato é controlada por um termopar instalado no conjunto e pode ser aferida por um pirômetro óptico de dois canais, instalado em uma janela no fundo da câmara e voltada para a face do substrato.

Antes da introdução no sistema de MBE, substratos de Si (100) tipo p, dopados com B, foram limpos de acordo com os métodos de limpeza padrão RCA [118]. Para produzir amostras de referência, além do processo de limpeza RCA, alguns substratos de Si foram submetidos a corrosão química para remoção da camada de óxido nativo. O procedimento de remoção de óxido realizado foi baseado no apresentado em [119], utilizando uma solução tamponada de HF e solução piranha básica. Nesse procedimento as amostras são, primeiramente, imersas em solução piranha básica H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5:1) por 10 min, para limpeza da superfície, enxaguadas em água DI e em seguida, são imersas por 1 min em solução tamponada de HF. As amostras são novamente submergidas em solução piranha básica por 5 min e enxaguadas com água DI. A camada de óxido formada nessa etapa é menos rugosa que a original e ao removê-la com novo banho de solução tamponada de HF, obtém-se uma superfície atômica plana de Si passivada com H. A passivação da superfície é evidenciada pelo comportamento hidrofóbico das amostras após o processo. Os processos de corrosão química foram realizados nas capelas disponíveis na sala limpa do INL. As amostras foram transportadas em água DI até o laboratório de MBE, onde foram secadas com N<sub>2</sub> seco gasoso e introduzidas imediatamente no sistema de deposição.

Durante o crescimento das amostras, a pressão residual na câmara foi mantida na ordem de 10<sup>-7</sup> Torr. O bombeamento foi realizado por uma bomba turbomolecular, com capacidade de sorção de 250 l/s e uma bomba iônica, associada a uma bomba de sublimação de Ti. As taxas de evaporação dos elementos constituintes foram determinadas através de uma balança de cristal de quartzo como aproximadamente  $r_{Cu} = 1 \text{ \AA}/\text{min}$  para Cu e  $r_{In} = 2-7 \text{ \AA}/\text{min}$  para In. Selênio elemental foi evaporado em excesso estimado de pelo menos 30 vezes as taxas de deposição de Cu e In. A taxa de deposição total do sistema foi determinada através de deposição de camadas de espessuras da ordem de 100 nm a 400 nm (determinadas através da medida de um degrau nas amostras utilizando um perfilômetro de contato) com o substrato aquecido à temperatura de 530 °C. As temperaturas de evaporação de In e Cu foram ajustadas para depositar filmes de ClSe com razão Cu/In < 1 (determinado por espectroscopia de raios-x por dispersão em energia), como mostrado na Fig. 15 (a).

A taxa de evaporação dos precursores metálicos  $J(T)$  deve seguir uma relação com a temperatura da célula de evaporação  $T$  da forma [116]:

$$J(T) \propto T^{-1/2} 10^{A-B/T}, \quad (1)$$

com os parâmetros A e B distintos para cada elemento. Tabelas com os valores de A e B para diversos materiais podem ser encontradas em [117]. Na Fig. 15 (b) podemos ver

que ao fixar a temperatura da célula de Cu e Se, e a temperatura de crescimento, a taxa de deposição é definida unicamente pela taxa de evaporação de In e obedece o comportamento previsto em (1).

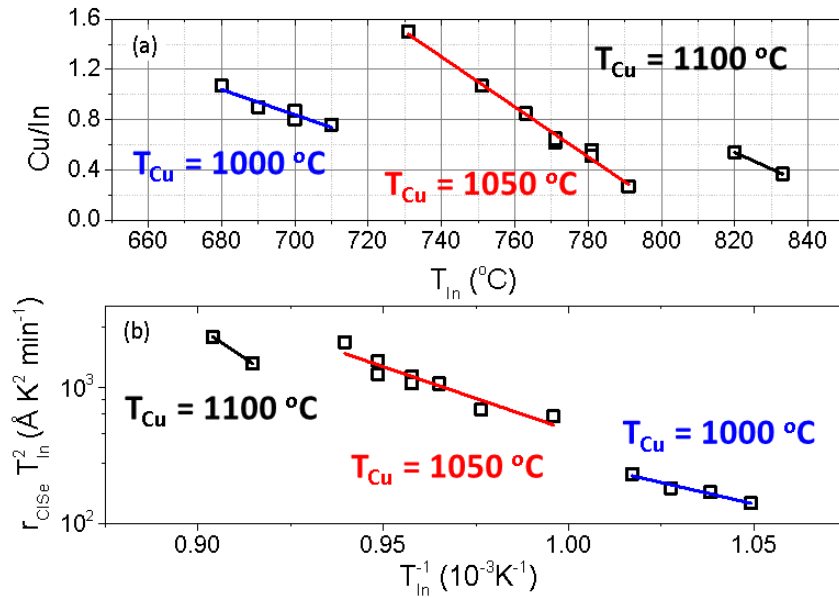


Fig. 15: Curvas de calibração para o sistema de MBE Omicron EVO 50. Razão de concentração de metais Cu/In determinada por EDS em (a) e taxa de deposição total  $r_{CuSe}$  multiplicada por  $T_{In}^{1/2}$  contra  $T_{In}^{-1}$ , mostrando a dependência linear da quantidade como esperado em (1).

Para tornar a deposição homogênea no substrato, o porta-amostras é girado com taxa de 10 rpm e para evitar a perda de Se da amostra após o crescimento, a temperatura do substrato é reduzida com taxa de 10 °C/min, sob fluxo de Se até atingir a marca de 300 °C. Após essa temperatura a taxa de diminuição da  $T_G$  é reduzida para 5 °C/min e o fluxo de Se é encerrado. Esse procedimento é importante para evitar a perda de Se das camadas superficiais da amostra [78]. As temperaturas da célula de Se e da região de crack foram mantidas à  $T_{Se} = 300$  °C e  $T_{ckr} = 900$  °C, respectivamente, enquanto que as temperaturas das células de Cu e In foram mantidas à  $T_{Cu} = 1000$  °C e  $T_{In} = 700$  °C, para os crescimentos de NDs de CISE e em  $T_{Cu} = 1000$  °C e  $T_{In} = 680-725$  °C, para os crescimentos de NWs de CISE. O tempo de deposição para as amostras de nanodots de CISE foi de 5 min, enquanto que para produzir amostras de NWs de CISE, o tempo de deposição foi de 8 h. As amostras produzidas pela técnica de coevaporação no reator de MBE do INL foram analisadas usando diversas técnicas de caracterização estrutural, morfológica e optoeletrônica. A descrição e análise dos dados obtidos para a caracterização das nanoestruturas de CISE estão apresentados no Capítulo 3: Estudo das nanoestruturas auto-organizadas de CISE.

## 2.2 Microscopia Eletrônica

Essa seção trataremos de introduzir brevemente as ferramentas que foram utilizadas na análise das amostras produzidas nesse trabalho. O leitor que desejar mais detalhes na descrição das técnicas de microscopia eletrônica pode procurar livros texto sobre microscopia eletrônica [120-122], para uma descrição mais completa.

### 2.2.1 SEM (*Scanning Electron Microscopy*)

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) é amplamente utilizada para análise da morfologia de amostras de filmes finos semicondutores, sendo uma técnica não destrutiva na maioria dos casos e capaz de analisar grandes áreas. A preparação de amostras geralmente é simples, sendo necessário algumas vezes a deposição de uma fina camada condutora sobre o espécime, caso a condutividade elétrica da superfície seja baixa.

Um microscópio eletrônico de varredura é composto por uma coluna eletrônica, um estágio de manipulação da amostra um sistema de vácuo e diversos detectores (o tipo de detector utilizado depende da aplicação desejada). Os detectores mais comuns encontrados nos microscópios eletrônicos comerciais são: Detector de elétrons secundários, detector de elétrons retroespalhados e detectores de raios-X. Na Fig. 16 está representado um diagrama esquemático de um microscópio de varredura comum.

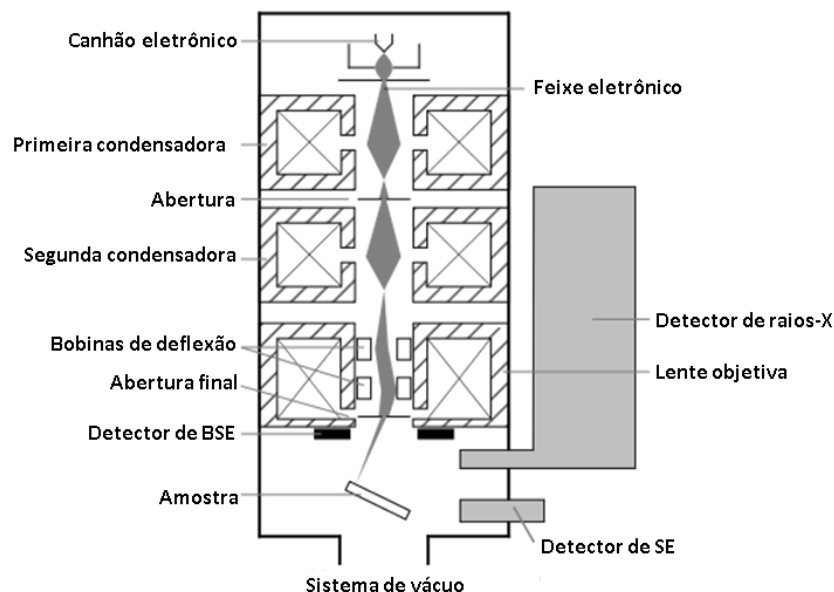


Fig. 16: Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de varredura. Adaptado de [123].

O canhão eletrônico é responsável por gerar os elétrons do feixe e, geralmente, é do tipo *Field Emission Gun* (FEG), onde o emissor é uma ponta extremamente fina (de W, por exemplo) mantida a um potencial extremamente alto (da ordem de kV) em relação a um eletrodo próximo, de forma que há emissão de elétrons por campo. As lentes condensadoras tem a função de reduzir o diâmetro do feixe de elétrons para valores da ordem de 0,5 a 5 nm. Esse feixe condensado passa pelos defletores, que realizam a varredura do feixe na região de interesse da amostra. O feixe é focalizado na amostra utilizando a lente objetiva, também indicada na Fig. 16. A imagem é formada

através da varredura do feixe eletrônico através da amostra usando as bobinas de deflexão. O feixe eletrônico deve possuir seção reta circular quando atingir a amostra, para evitar efeitos de astigmatismo. Para corrigir a forma elíptica do feixe, na lente objetiva há um corretor magnético de astigmatismo.

A interação do feixe com a amostra pode ser descrita de maneira simplificada através da Fig. 17 (a). Nela estão representados a geração de elétrons Auger (AE), os elétrons secundários (ES), os elétrons retroespalhados (BSE) e a emissão de radiação eletromagnética. A Fig. 17 (a) também indica o volume de interação do feixe com a amostra e a região desse volume de onde surge cada um desses sinais gerados que podem ser detectados.

Os processos de espalhamento eletrônico com ejeção de elétrons estão representados na Fig. 17 (b)-(d). Os AE, representados em (b) são gerados muito superficialmente e podem ser usados para determinar a composição química da superfície, pois sua energia cinética está relacionada com os níveis de transição eletrônicos do átomo que o gerou. Indicados em (c), os ES gerados pelo espalhamento de elétrons da camada k dos átomos da amostra, são detectados e utilizados para formação de imagem para análise topológica. Os ES possuem baixas energias e, portanto, somente aqueles gerados a poucos nm da superfície da amostra podem ser coletados. Assim, usando os elétrons secundários é possível gerar imagens com resolução de até 0,5 nm. Os BSE são elétrons de alta energia refletidos da amostra por espalhamento elástico pelos núcleos dos átomos. Quanto mais massivo for o núcleo atômico, maior a probabilidade de retroespalhamento, portando, um átomo mais pesado aparecerá com maior brilho que um átomo leve em uma imagem de BSE. Os BSE são espalhados em profundidades de centenas de nm na amostra e, conseqüentemente, não permitem a geração de imagens de alta resolução lateral.

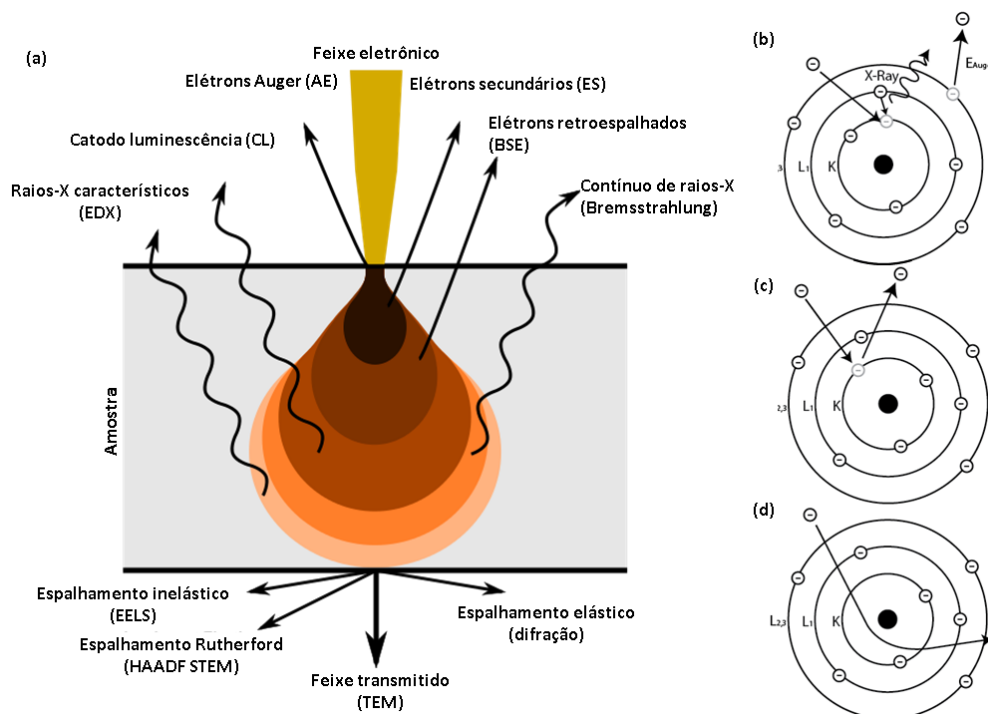


Fig. 17: Interação do feixe eletrônico com a matéria. Em (a), volume de interação do feixe eletrônico com a amostra. Em (b), diagrama esquemático do espalhamento Auger eletrônico. Em (c), processo de geração de elétrons secundários. Em (d) processo de geração de elétrons retroespalhados. Adaptado de [124].

O processo de emissão de radiação de raios-X característico está ilustrado na Fig. 17 (d), onde um elétron da camada  $L_1$  do átomo decai para a camada K, emitindo um fóton com energia igual a separação entre esses dois níveis. Esses fótons podem ser coletados por um detector de raios-X e fornecer informação da composição local da região da amostra que o gerou, dando origem a técnica de microanálise de Espectroscopia de Raios-X de Energia Dispersiva (EDS ou EDX). De forma similar aos BSE, o sinal de raios-x carrega informação química da amostra, mas apresenta uma baixa resolução lateral.

Para a caracterização da morfologia superficial das amostras nanoestruturadas de CSe foram utilizados os microscópios eletrônicos disponíveis nas instalações do INL: FEI Quanta 650 FEG SEM e FEI Dual-Beam Helios 450S, tanto para análise de varredura quanto para microanálise EDS. Para as amostras de filmes finos de CTSe foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura com sistema de nanofabricação FIB Quanta FEG 3D FEI, disponível nas instalações do Centro de Microscopia UFMG. Em nenhum dos casos foi necessário a preparação das amostras através de deposição de finas camadas condutoras na superfície, devido à alta condutividade das superfícies analisadas e ao uso de substratos dopados para as deposições.

### **2.2.2 TEM (*Transmission Electron Microscopy*)**

Diferentemente da técnica SEM, na microscopia eletrônica de transmissão (TEM) requer uma preparação mais cuidadosa e trabalhosa das amostras. Somente amostras finas o suficiente para permitir a transmissão de parte significativa do feixe eletrônico (o feixe transmitido está representado na Fig. 17 (a)) podem ser estudadas.

Na Fig. 18, estão representados os componentes principais de um TEM. O feixe eletrônico é gerado no topo da coluna eletrônica por um canhão eletrônico, nesse tipo de microscópio os elétrons são acelerados até atingirem energias da ordem de centenas de keV. O feixe eletrônico então passa por uma série de lentes condensadoras para produzir um feixe colimado com o diâmetro de seção reta desejado. Ao passar pelas lentes o feixe é modificado e podem ocorrer aberrações devido aos defeitos na fabricação das lentes ou devido às falhas no canhão eletrônico. A aberração esférica surge quando elétrons em trajetórias distantes do eixo ótico da lente são defletidos mais intensamente pelo campo magnético que os elétrons que passam próximos ao eixo ótico. Aberração cromática surge quando há flutuações de energia no feixe, geralmente originadas no canhão eletrônico. Para reduzir o efeito da aberração cromática são utilizados canhões eletrônicos do tipo FEG, que são capazes de gerar altas correntes eletrônicas com estabilidade energética da ordem de 0,3 eV. Também há microscópios que possuem correção de aberração esférica, cuja implementação requer a utilização de lentes de múltiplos polos (quadropolo/octapolo ou hexapolo) para induzir uma aberração esférica negativa para corrigir a aberração positiva produzida pelas lentes [125].

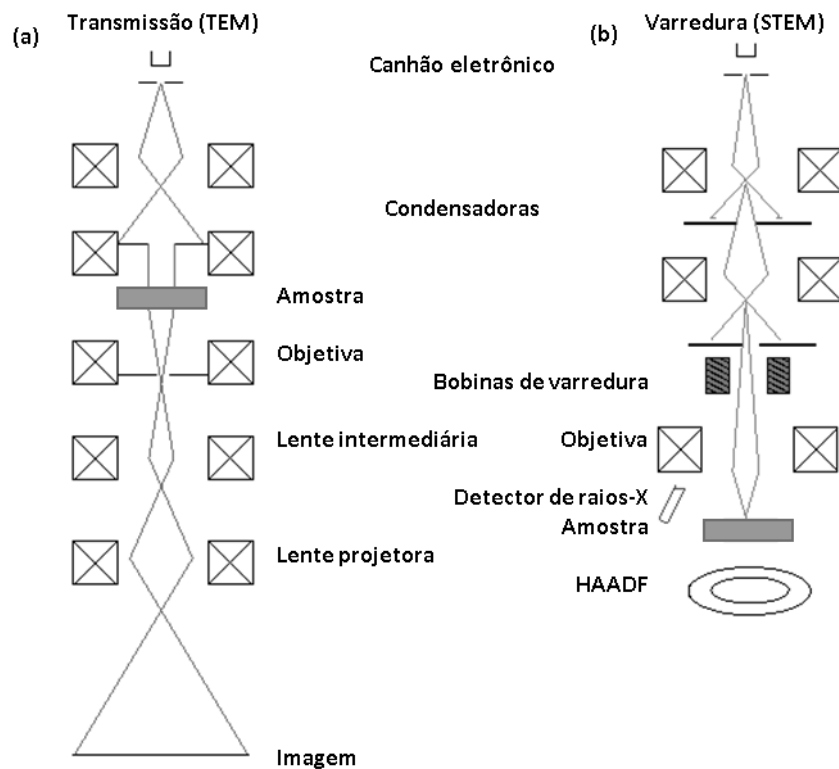


Fig. 18. Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de transmissão, operado no modo Transmissão (a) e no modo de varredura (b). Adaptada de [126]

O microscópio pode ser operado em dois modos de iluminação, como indicado na Fig. 18, dependendo do experimento que será realizado: feixe paralelo para TEM convencional e feixe convergente para varredura (STEM), análise de EDS e difração de elétrons em área selecionada (SAED). Como mostrado na Fig. 18 (a), no modo TEM convencional a imagem é projetada numa tela fosforescente, enquanto que no modo STEM o detector utilizado é o HAADF (*high angle annular dark field detector*), indicado na Fig. 18 (b). HAADF é um detector de elétrons espalhados a ângulos altos, da faixa de 50 a 110 mrad (esse valor depende do fabricante do equipamento). Nessa faixa angular, os elétrons coletados são provenientes de espalhamento incoerente de Rutherford, portanto, o contraste na imagem carrega informação do número atômico Z de cada coluna atômica provada pelo feixe. Na Fig. 19, ao passar o feixe eletrônico sobre a coluna de átomos leves em (a), pouco espalhamento a altos ângulos é observado, portanto, um sinal fraco será captado pelo HAADF. Porém, ao mover o feixe sobre a coluna de átomos pesados, uma grande quantidade de elétrons é espalhada e essa coluna atômica aparecerá na imagem mais clara. Dessa forma, a imagem de HAADF STEM pode ser analisada diretamente, onde regiões claras representam colunas atômicas. Fatores como variações de espessura ou densidade e a presença de regiões amorfas podem alterar o contraste da imagem obtida. Na Fig. 19 (c) também está ilustrado o efeito do aumento da espessura da amostra estudada. Regiões mais espessas irão espalhar mais eficientemente elétrons a altos ângulos e, devido à limitação da profundidade focal da sonda, irão contribuir para a perda de resolução da imagem ao aumentar a probabilidade de espalhamento eletrônico em colunas vizinhas.

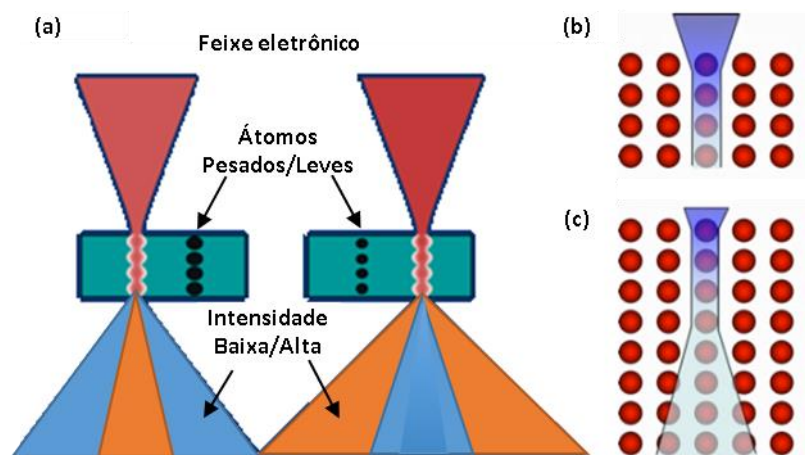


Fig. 19: Interação do feixe eletrônico com a amostra e a forma do feixe transmitido. Em (a) o feixe varre a amostra da esquerda para a direita e, ao passar sobre uma coluna atômica composta por átomos pesados, maior intensidade de sinal chega ao HAADF. Em (b) e (c) é ilustrado o efeito, no feixe eletrônico, do aumento da espessura da amostra. Adaptada de [127]

Para a análise das amostras de NWs de CISE produzidas por coevaporação, foi utilizado o microscópio FEI Titan ChemiSTEM 80-200 kV com correção de sonda. As amostras foram preparadas através da raspagem dos nanofios do substrato em solução de isopropanol e, posteriormente, pingando a solução em uma grade de transmissão *Lacey carbon* (grade de Au) ou *Holey carbon* (grade de Cu). Após a secagem, as amostras foram aquecidas em vácuo para eliminar contaminantes voláteis e transferida para o porta-amostras do microscópio. O microscópio foi operado a 200 kV no modo STEM para produzir imagens HAADF de alta resolução das regiões de interesse de NWs individuais. O microscópio está equipado com um *SuperX-Bruker silicon drift detector* para detecção do sinal de raios-x provenientes da interação do feixe eletrônico com a amostra. Assim foram realizados experimentos de EDS para determinar a composição química e homogeneidade da amostra. A estrutura cristalina dos NWs individuais foi investigada por SAED. As imagens de SAED e de alta resolução de HAADF STEM foram tratadas utilizando o *software* Gatan DigitalMicrograph.

Para análise das amostras de NDs de CISE foi utilizado o mesmo microscópio eletrônico de transmissão, FEI Titan ChemiSTEM 80-200 kV operado em 200 kV, porém a preparação das amostras foi realizada de forma distinta. As lamelas foram preparadas por *lift out* [128] realizado no microscópio de feixe de íons focalizado (FIB) FEI Dual-Beam Helios 450S. Para proteger a superfície dos NDs e melhorar a qualidade das imagens adquiridas, as amostras foram recobertas com uma fina camada amorfa de C e, posteriormente, uma bicamada de Pt, para proteger a região de interesse do feixe iônico. As trincheiras foram, então, escavadas na amostra e a lamela retirada com o auxílio de uma sonda nanomanipuladora (OmniProbe). Utilizando o feixe de íons, a lamela é então afinada até espessuras em que apresente transmissão considerável do feixe eletrônico e, em seguida, é polida utilizando baixas energias de feixe (1 keV) para reduzir os danos laterais causados pelo afinamento da lamela a altas energias.

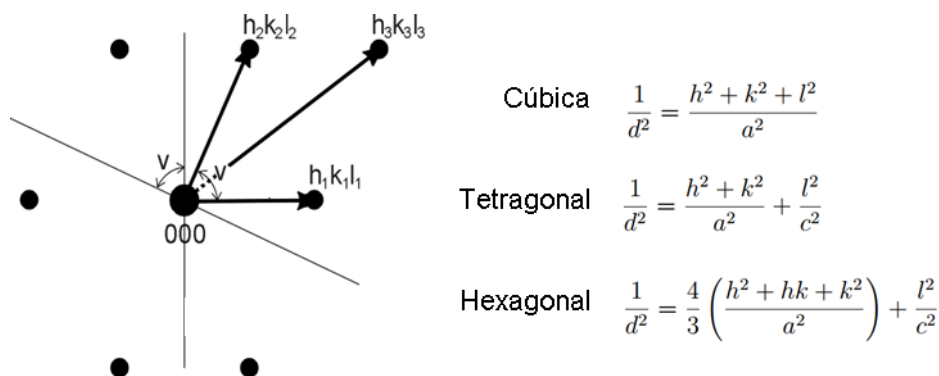


Fig. 20: Padrão de difração de elétrons (esquerda) e relação das distâncias interplanares e os índices de Miller para algumas redes cristalinas (direita).

Dos padrões de difração obtidos por SAED é possível determinar a estrutura cristalina da região analisada, obter a distância entre os planos atômicos do cristal e determinar a direção de crescimento do NW. O padrão de difração é obtido sob condições de iluminação por feixe eletrônico paralelo e uma abertura é usada para selecionar a região a ser estudada. O padrão de difração obtido é uma projeção da rede recíproca do cristal, onde cada ponto de difração representa a projeção no plano de análise de um vetor recíproco  $g$ , como indicado na Fig. 20.

Cada vetor  $g$  é normal a uma família de planos atômico na rede cristalina e as distâncias de um ponto de difração ( $hkl$ ) até o centro do padrão de difração  $|g|$  estão relacionadas com a distância entre esses planos  $d_{hkl}$  da seguinte forma:

$$|g| = \frac{1}{d_{hkl}}, \quad (2)$$

onde  $d_{hkl}$  se relaciona com os índices de Miller de forma diferente para cada rede de Bravais, como, por exemplo, pode ser visto na Fig. 20 para as redes cúbica, tetragonal e hexagonal, por exemplo. Para realizar a identificação correta, deve-se comparar as distâncias e os ângulos interplanares para o padrão de difração obtido e para a estrutura cristalina candidata. Esses dados de estrutura cristalina estão contidos nos arquivos CIF (*crystalographic information file*), que podem ser obtidos em diversos banco de dados cristalográficos [129].

Das imagens de HAADF STEM é possível determinar as distâncias interplanares: pode-se medir a distância interplanar diretamente na imagem ou aplicando uma transformada de Fourier rápida (FFT) à imagem de resolução atômica. Através da FFT é possível obter um padrão semelhante ao de SAED, que contém informação estatística da estrutura cristalina da região analisada. Com imagens de resolução atômica, também é possível observar a morfologia das fronteiras das nanoestruturas e ainda observar defeitos cristalinos, como *twins* e falhas de empilhamento. Depois de identificada a estrutura cristalina, as imagens de HAADF podem ser comparadas com uma reconstrução da estrutura cristalina, realizada a partir do CIF. O software livre VESTA [130] é utilizado para obter a representação bidimensional da estrutura cristalina no devido eixo de zona e o software livre GIMP [131] é utilizado para superpor esse resultado à imagem de HAADF. Dessa forma é possível determinar se há efeito de *drift* térmico durante a aquisição das imagens de STEM e a possível presença de tensão de compressão ou tração na amostra.

## 2.3 Difração de raios-X

Difração de raios-x (XRD) é uma técnica de caracterização rápida e não destrutiva usada principalmente para identificação da estrutura cristalina de um material. Além da identificação do material, também pode fornecer informações sobre *microstrain*, composição e tamanho de grãos.

A técnica é baseada na interferência construtiva de radiação monocromática incidida sobre uma amostra cristalina.

Os raios-x são gerados num tubo de raios-x, através do aquecimento de um filamento para produzir elétrons, que são acelerados contra um alvo através da aplicação de uma tensão. Quando os elétrons acelerados possuem energia suficiente para arrancar elétrons das camadas atômicas mais internas dos átomos do alvo, o espectro de raios-x característico do alvo será emitido com o decaimento dos elétrons das camadas mais externas preenchendo as vacâncias eletrônicas que foram criadas. Essa radiação característica possui várias componentes, como  $K\alpha$  e  $K\beta$ , e precisa ser filtrada para produzir radiação monocromática, geralmente por cristais monocromadores de Ge, Si, entre outros. A radiação é então colimada e direcionada para amostra através do uso de espelhos e *slits*. Alvos de Cobre são os mais utilizados para gerar raios-x, produzindo radiação com comprimento de onda  $Cu_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ .

Na Fig. 21, o feixe incidente com ângulo  $\theta$  e comprimento de onda  $\lambda$ , espalha na rede cristalina com planos atômicos separados por uma distância  $d_{hkl}$ . As ondas espalhadas irão interferir construtivamente se a diferença entre as distâncias percorridas for igual a inteiros de comprimento de onda:  $2d\text{sen}(\theta) = n\lambda$  (lei de Bragg).

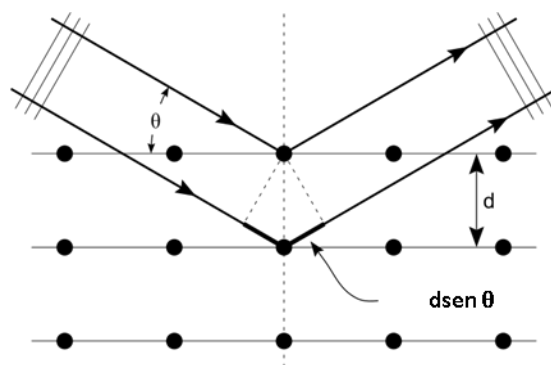


Fig. 21: Geometria para difração de raios-X. O feixe de raios-x incide com ângulo  $\theta$  em relação aos planos cristalinos (separados por uma distância  $d$ ) da amostra.

A geometria de um difratômetro de raios-x é tal que a amostra gira lentamente em relação ao feixe incidente e o detector de raios-x é posicionado num braço móvel num ângulo  $2\theta$ . Essa configuração é conhecida como Bragg-Brentano  $\theta - 2\theta$ . A conversão do ângulo de difração para distâncias interplanares permite a identificação do material, quando comparamos essas informações com as contidas no respectivo CIF.

Em um cristal perfeito, com incidência de radiação monocromática, a condição de Bragg é satisfeita apenas para ângulos  $\theta$  bem definidos, produzindo assim um padrão de difração composto por linhas finas. Porém, para aplicações reais, os padrões de difração são compostos por picos de Bragg largos, que surgem devido ao alargamento associado à instrumentação, presença de *microstrain* e presença de grãos cristalinos de tamanho finito. O alargamento instrumental deve ser determinado utilizando-

se uma amostra padrão e, posteriormente, deve ser deconvoluído dos difratogramas das amostras. A equação de Scherrer relaciona o tamanho médio  $D$  de cristalitos sub-micrométricos presentes na amostra com o alargamento do pico de difração  $\beta_D$  da seguinte forma:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_D \cos(\theta)}, \quad (3)$$

onde  $k$  é uma constante que depende da forma geométrica do cristalito. Essa expressão é derivada da determinação analítica da intensidade do padrão de difração para um cristal composto de cristalitos livres de *strain* e defeitos [132].

Na Fig. 22 (a) está representado o caso, onde o grão está completamente deformado, resultando em um deslocamento do pico de Bragg. Entretanto, se a deformação não é homogênea, os deslocamentos do ângulo  $2\theta$  serão variáveis, provocando um alargamento do pico de Bragg. Como ilustrado em (b), esse alargamento pode ser induzido por defeitos estruturais, como interstícios, vacâncias, discordâncias e falhas de empilhamento. Uma expressão aproximada pode ser derivada da lei de Bragg, para relacionar a tensão local (*microstrain*) com o alargamento  $\beta_\epsilon$  produzido. Considerando a tensão local linearmente proporcional a razão entre a deformação e a distância interplanar relaxada  $\delta d/d$ , com constante de proporcionalidade  $C_\epsilon$  (coeficiente de *microstrain*):

$$\beta_\epsilon = C_\epsilon \tan \theta. \quad (4)$$

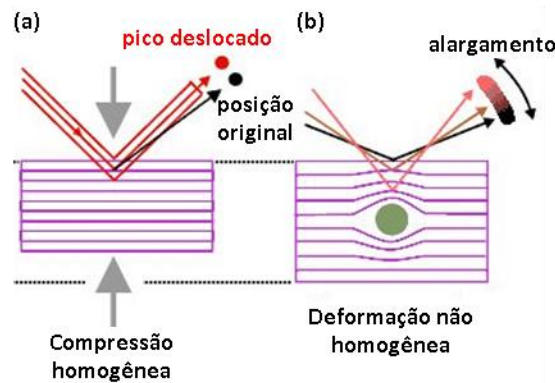


Fig. 22: Deslocamento e alargamento dos picos de XRD por *strain*. Em (a), origem do deslocamento dos picos de difração devido à *strain* homogênea, em B o alargamento dos picos de difração devido à *strain* não homogênea causado por um defeito no cristalito. Adaptado de [133]

G.K.Williamson e W.H.Hall [134] juntaram essas duas contribuições (3) e (4) para o alargamento dos picos, a partir da suposição de que a convolução dos dois efeitos é simplesmente a soma ou a soma dos quadrados. A expressão que descreve o alargamento observado  $\beta$  devido à *microstrain* e de grãos toma a simples forma:

$$\beta \cos(\theta) = C_\epsilon \sin(\theta) + \frac{k\lambda}{D}, \quad (5)$$

Com a expressão (5) e utilizando os valores de ângulos  $\theta$  e largura a meia altura  $\beta$ , para pelo menos dois picos de Bragg de uma estrutura cristalina, é possível obter simultaneamente o tamanho médio de cristalitos  $D$  e o *microstrain*  $C_\epsilon$ , a partir da solução desse sistema linear de duas equações e duas incógnitas. A técnica de XRD foi utilizada para o estudo das propriedades cristalinas e identificação das estruturas

crystalinas das diversas amostras produzidas nesse trabalho e os resultados obtidos serão apresentados nos capítulos a seguir.

## 2.4 Elipsometria Espectroscópica

Elipsometria espectroscópica é uma técnica ótica caracterização de materiais dielétricos capaz de determinar a função dielétrica de um material através da incidência de luz polarizada sobre a superfície da amostra. A técnica é baseada na medida da mudança do estado de luz polarizada ao se propagar e ser refletida por uma camada de material dielétrico [135]. Um esquema básico do experimento está ilustrado na Fig. 23 (a), onde dois polarizadores (polarizador e compensador) são utilizados para gerar luz polarizada com estado de polarização conhecido. A luz é refletida pela amostra e um analisador é usado para detectar a mudança em seu estado de polarização. Através da comparação do estado de polarização inicial (conhecido) e final (medido) da luz é possível determinar a função dielétrica da amostra refletora a partir de um modelo de camadas. Um elipsômetro espectrométrico de ângulo variável J.A. Woollam M-2000 pode ser visto em Fig. 23 (b). O instrumento possui dois braços móveis que permitem a mudança do ângulo de incidência e detecção da luz. Cada um dos braços do elipsômetro possui seu conjunto de polarizadores para gerar um estado de polarização conhecido ou analisar o estado de polarização refletido pela amostra.

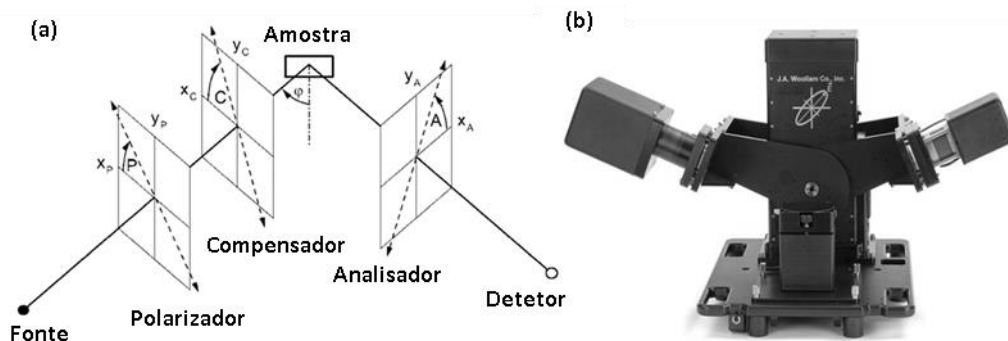


Fig. 23: Diagrama esquemático para Elipsometria espectroscópica (a) e imagem de um elipsômetro espectroscópico de ângulo variável da J.A. Woolam (b). Adaptado de [136].

A expressão para o campo elétrico propagante  $E(t)$  de uma onda eletromagnética polarizada que se propaga na direção  $z$  pode ser escrita da seguinte forma matricial:

$$\vec{E}(t) = \begin{bmatrix} E_x(t) \\ E_y(t) \end{bmatrix} = Re \left\{ \begin{bmatrix} X e^{i\delta} \\ Y \end{bmatrix} e^{i\omega(t-t_0)} \right\}, \quad (6)$$

onde  $X$  e  $Y$  são as amplitudes de oscilação nas direções  $x$  e  $y$ ,  $\omega$  é a frequência angular da radiação,  $\delta$  é uma fase e  $t_0$  é o instante de tempo que foi gerado a onda. Essa decomposição é muito útil para a derivação das expressões elipsométricas e está representada no diagrama polar da Fig. 24.

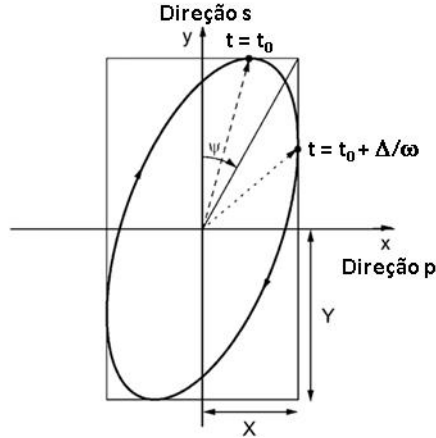


Fig. 24: Decomposição polar do campo elétrico perpendicular à direção de propagação da onda eletromagnética. Os ângulos  $\Psi$  e  $\Delta$  são conhecidos como ângulos elipsométricos. Adaptado de [135].

Conhecendo a representação matricial dos elementos óticos do elipsômetro, a expressão para o campo elétrico incidente no detector pode ser determinada da seguinte forma:

$$E_D = [Analisador][Amostra][Polarizador][Feixe incidente]. \quad (7)$$

Por simplicidade, vamos considerar na Fig. 23 (a) o compensador alinhado com o polarizador. Nessa configuração, o feixe incidente na amostra pode ser escrito matricialmente na base descrita pela Eq. (6) na forma:

$$\begin{bmatrix} \cos P & -\sin P \\ \sin P & \cos P \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (8)$$

onde  $P$  é o ângulo do eixo ótico do polarizador indicado na Fig. 23 (a). A matriz para representar a amostra será dada pela matriz de Jones:

$$\begin{bmatrix} \tilde{R}_p & 0 \\ 0 & \tilde{R}_s \end{bmatrix}, \quad (9)$$

em que  $\tilde{R}_p$  e  $\tilde{R}_s$  são os coeficientes de reflexão de Fresnel complexos nas direções  $s$  e  $p$ , indicadas na Fig. 24. A matriz que representa o analisador pode ser escrita na forma:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos A & \sin A \\ -\sin A & \cos A \end{bmatrix}, \quad (10)$$

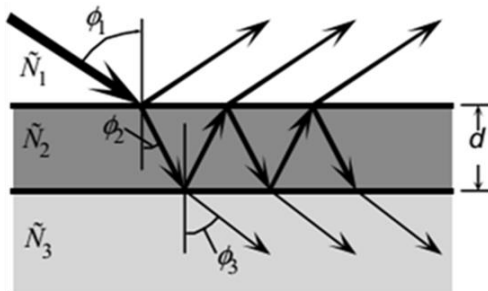


Fig. 25: Reflexão e refração da luz em uma amostra de filme fino com uma camada de material com espessura  $d$  sob substrato infinito.

onde  $A$  é o ângulo do eixo ótico do analisador, indicado Fig. 23 (a). Inserindo as equações (8-10) na expressão (7) e realizando os produtos matriciais, obtemos:

$$E_D = \begin{bmatrix} \tilde{R}_p \cos P \cos A + \tilde{R}_s \sin P \sin A \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (11)$$

A intensidade luminosa no detector  $I_D$  é proporcional ao quadrado da amplitude do campo elétrico e será dada por:

$$I_D \propto 1 + \frac{\left| \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} \right|^2 - \tan^2 P}{\left| \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} \right|^2 + \tan^2 P} \cos(2A) + \frac{2 \operatorname{Re} \left( \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} \right) \tan P}{\left| \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} \right|^2 + \tan^2 P} \sin(2A). \quad (12)$$

A expressão (12) pode ser reescrita utilizando os ângulos elipsométricos  $\Psi$  e  $\Delta$ , definidos pela expressão  $\tan \Psi \exp(i\Delta) = \tilde{R}_p / \tilde{R}_s$ , da seguinte forma:

$$I_D \propto 1 + \frac{\tan^2 \Psi - \tan^2 P}{\tan^2 \Psi + \tan^2 P} \cos(2A) + \frac{2 \tan \Psi \cos \Delta \tan P}{\tan^2 \Psi + \tan^2 P} \sin(2A). \quad (13)$$

Se observarmos com atenção a expressão (13), vemos que se trata de uma série de Fourier  $I_D \propto 1 + \alpha \cos(2A) + \beta \sin(2A)$  com os respectivos coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$ . Dessa forma, os ângulos elipsométricos ficam convenientemente escritos da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \tan \Psi &= \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} |\tan P| \\ \cos \Delta &= \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}} \frac{\tan P}{|\tan P|} \end{aligned} \quad (14)$$

Assim, para obter os ângulos elipsométricos, basta medir a intensidade luminosa que chega ao detector ao mudar-se o ângulo  $A$  de forma periódica e tomar a transformada de Fourier do sinal obtido, assim determinando os coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$ . Por definição, os ângulos elipsométricos  $\Psi$  e  $\Delta$  se relacionam com a mudança absoluta e com a mudança de fase dos coeficientes de reflexão de Fresnel da amostra, respectivamente. E com a utilização de um modelo de camadas, podemos encontrar uma relação entre os coeficientes de reflexão com o índice de refração do material a ser investigado.

Para uma amostra como a ilustrada na Fig. 25, composta por um filme fino com espessura  $d$ , de material dielétrico com índice de refração  $\tilde{N}_2$  e depositado sobre um substrato infinito de índice de refração  $\tilde{N}_3$ , iluminada por radiação com comprimento de onda  $\lambda$ , os coeficientes de Fresnel complexos serão dados por [137]:

$$\begin{aligned} \tilde{R}_P &= \frac{r_{12}^p + r_{23}^p \exp(-j2B)}{1 + r_{12}^p r_{23}^p \exp(-j2B)} \\ \tilde{R}_S &= \frac{r_{12}^s + r_{23}^s \exp(-j2B)}{1 + r_{12}^s r_{23}^s \exp(-j2B)} \end{aligned}, \quad (15)$$

$$\text{com } B = 2\pi \frac{d}{\lambda} n_2 \cos(\phi_2), \quad r_{12}^p = \frac{n_2 \cos(\phi_1) - n_1 \cos(\phi_2)}{n_2 \cos(\phi_1) + n_1 \cos(\phi_2)} \text{ e } r_{12}^s = \frac{n_1 \cos(\phi_1) - n_2 \cos(\phi_2)}{n_1 \cos(\phi_1) + n_2 \cos(\phi_2)}.$$

A dependência com o comprimento de onda da radiação está contida no termo  $B$  e a dependência com o ângulo de incidência  $\phi_1$  está contida nos termos  $r_{12}^p$  e  $r_{12}^s$ . Em princípio o experimento de elipsometria poderia ser executado, tanto variando o ângulo de incidência da luz polarizada, quanto modificando o comprimento de onda da

luz incidente, porém a precisão na medida dos ângulos num elipsômetro é bem inferior que a precisão na determinação da frequência da luz por um espectrômetro. Para obter medidas mais precisas, opta-se por manter o ângulo fixo a cada medida espectroscópica de elipsometria. Após o término de um ciclo de medidas, o ângulo de incidência é modificado e a medida espectroscópica é realizada novamente. Esse procedimento de medida é conhecido como elipsometria espectroscópica de ângulo variável (VASE).

Para obter a função dielétrica do material de interesse (filme fino) é necessária a utilização de um modelo de camadas, como o da Fig. 25, onde cada camada compreendida no modelo deve possuir os parâmetros espessura e índice de refração. Geralmente, os parâmetros para o substrato são conhecidos e são introduzidos no modelo inicialmente; enquanto que os parâmetros desconhecidos do filme fino podem ser ajustados no modelo para coincidir com os dados obtidos experimentalmente.

A função dielétrica pode ser parametrizada de diversas formas em função de parâmetros de relevância física, tais como: resistividade de folha, mobilidade de portadores de carga, energia do gap do material, entre outros. Algumas das parametrizações (osciladores) mais utilizadas são as de Lorentz, Drude, Sellmeier, Cauchy e Tauc [135]. A parametrização de Lorentz é resultado de um modelo de interação núcleo-elétron do tipo massa-mola amortecido, onde a polarização nesse sistema obedece uma equação diferencial de segunda ordem e a função dielétrica  $\epsilon$  pode ser escrita em função da frequência  $\omega$  como:

$$\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0} = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\omega\gamma}, \quad (16)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade dielétrica do vácuo,  $\omega_p$  é a frequência de plasma e  $\omega_0$  é a frequência de oscilação natural do sistema massa-mola. O gráfico das partes real  $\epsilon_1$  e imaginária  $\epsilon_2$  da expressão (16) em função de  $\hbar\omega$ , pode ser visto na Fig. 26 (a) a seguir. A frequência  $\omega_0$  está associada à posição central do pico em  $\epsilon_2$ , enquanto  $\gamma$  está associado ao alargamento do mesmo. Para ajustar a função dielétrica de materiais reais, mais de um oscilador de Lorentz são necessários. A contribuição de cada oscilador será somada e a função dielétrica parametrizada tomará a forma:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \sum_i \frac{b_i \omega_{pi}^2}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 + j\omega\gamma_i}. \quad (17)$$

O modelo de Lorentz descreve bem a absorção de radiação devida às transições interbandas, porém falha em descrever as propriedades óticas de materiais amorfos e a presença do *bandgap* de energia em semicondutores; por isso modificações empíricas no modelo foram propostas em diversos trabalhos [135,138,139].

O oscilador de Drude, descreve os efeitos de portadores de carga livres em metais e semicondutores dopados, porém falha em descrever a forma do espectro de absorção para altas frequências. A expressão analítica para o oscilador de Drude é equivalente a fazer  $\omega_{0i} = 0$  em (17). O oscilador de Tauc-Lorentz é uma parametrização da função dielétrica proposta por Jellison [138] que usa a função de densidade conjunta de estados de Tauc e o modelo de Lorentz para descrever mais precisamente as transições interbandas acima do *band edge*. A parte imaginária da função dielétrica é dada pelo produto da parte imaginária da função proposta por Lorentz com a parte imaginária da proposta por Tauc [139]. Dessa forma,  $\epsilon_2$  do modelo de Tauc-Lorentz pode ser escrita como:

$$\epsilon_2(E) = \frac{A(E-E_g)^2}{(E^2-E_0^2)^2+\Gamma^2} \frac{\Theta(E-E_g)}{E}, \quad (18)$$

onde  $E$  é a energia do fóton ( $\hbar\omega$ ),  $A$  é amplitude do oscilador,  $E_g$  é a energia do *bandgap* do material,  $\Theta$  é a função de Heaviside,  $E_0$  está associada com a posição central do oscilador e  $\Gamma$  com a sua largura. A parte real da função dielétrica é encontrada integrando diretamente (18) a partir das relações de Kramers-Kronig. A forma de um oscilador de Tauc-Lorentz está representada na Fig. 26 (b). Essa parametrização descreve bem as propriedades óticas de materiais amorfos, assim como o comportamento do coeficiente de extinção para altas energias e para energias menores que o *bandgap* de materiais semicondutores. Porém, o modelo não permite transições intrabandas, pois exige  $\epsilon_2 = 0$  para  $E < E_g$ .

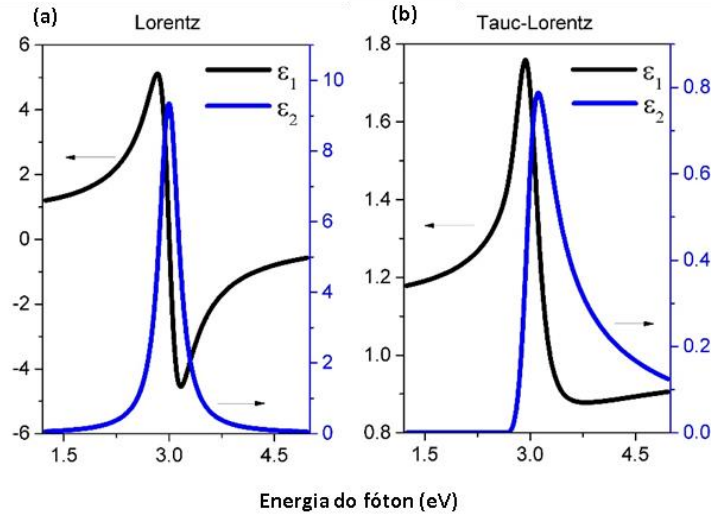


Fig. 26: Função dielétrica para os modelos de Lorentz e Tauc-Lorentz, para um oscilador. Para ilustrar as diferenças entre os modelos, ambos osciladores estão centrados em 3,0 eV e possuem fator de alargamento de 300 meV. O valor do *bandgap*, para o oscilador de Tauc-Lorentz foi escolhido como 2,9 eV.

Para determinar a funções dielétricas das amostras de filmes finos de CTSe produzidos nesse trabalho, foi utilizado um elipsômetro espectroscópico de ângulo variável J.A. Woollam M-2000 RCE com faixa espectral de 245 nm a 1690 nm (de 0,73 eV a 5,06 eV) e faixa angular de 45° a 80°. As amostras foram analisadas a temperatura ambiente expostas à atmosfera. A suíte CompleteEASE da J.A. Woollam foi utilizada para aquisição, ajuste dos modelos e tratamento dos dados. Os resultados dessas análises estão apresentados no Capítulo 4: Estudo dos filmes finos de CTSe.

## 2.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

Fotoluminescência é um fenômeno de emissão de radiação eletromagnética por um material semiconductor devido à excitação por luz (UV, IR ou visível), em que o material absorve a radiação incidente e reemite fótons. Nesse caso, os fótons que promovem a excitação devem possuir energia maior que o *bandgap* do material [140]. Há

dois processos de relaxação radiativos na fotoluminescência [141]: a fluorescência e a fosforescência. No primeiro processo, o elétron excitado pelo fóton incidente relaxa diretamente para o estado fundamental emitindo fluorescência, processo que tem duração de até algumas dezenas de ns, enquanto que, na fosforescência, o elétron excitado passa por um estado intermediário de maior multiplicidade de spin (um tripleto, por exemplo) [141]. Para o último, a transição para o estado fundamental ainda ocorrerá, mas com tempo de duração bem maior. Isso permite que a luminescência persista mesmo após o término da excitação.

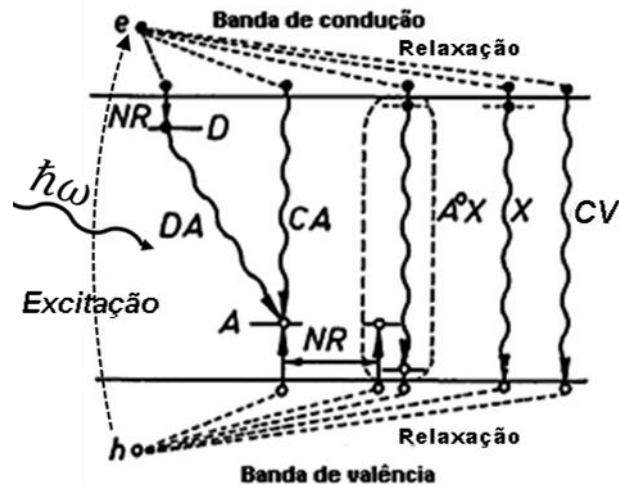


Fig. 27: Mecanismos de recombinação comuns em um semicondutor *bulk*. As transições radiativas indicadas são: DA é uma transição doador-aceitador, CA é uma transição da banda de condução para o aceitador,  $A^{\circ}X$  é uma transição de um nível excitônico para um aceitador neutro, X é a recombinação de éxciton livres e C-V é a transição da banda de condução para valência (*gap*). Os processos não radiativos estão indicados por NR. Adaptada de [142].

Nos materiais semicondutores usualmente os elétrons (buracos) excitados não permanecem nos seus estados excitados iniciais por muito tempo, rapidamente relaxam para os estados de menor energia da banda de condução (banda de valência) de forma não radiativa. O par elétron-buraco pode então recombinar radiativamente, emitindo um fóton com energia similar ao bandgap do material (CV), ou não radiativamente (NR), transferindo a energia do sistema para impurezas, defeitos no material, estados de superfície, entre outros [142]. Alguns processos de excitação e de recombinação radiativa estão representados de forma simples na Fig. 27, onde  $\hbar\omega$  é a energia da radiação incidente. Outros mecanismos de recombinação importantes envolvem elétrons ligados aos níveis doadores (D) e buracos ligados a níveis aceitadores (A), que, dependendo da concentração dessas impurezas, podem dominar as características de emissão da amostra [143]. À temperatura ambiente a recombinação DA tem baixa eficiência, porém a baixas temperaturas todos os portadores estão congelados ou são rapidamente capturados por doadores ou aceitadores, de forma que restam apenas alguns poucos portadores de carga livres. Assim, as transições DA têm pouca concorrência e tornam-se mais significativas [142]. Transições envolvendo éxcitons (X e AX) também tornam-se mais significativas a baixas temperaturas, quando éxcitons e portadores de

carga são capturados, principalmente, por centros radiativos. Em temperaturas suficientemente grandes, os mecanismos de recombinação não radiativos são ativados, diminuindo a probabilidade de uma recombinação radiativa de éxcitons livres ou ligados, que resulta na diminuição da intensidade da luminescência [142]. Os mecanismos de recombinação por defeitos envolvem transições com energias menores que o *bandgap* do material e, portanto, são importantes para explicar as emissões no espectro de PL de materiais reais, que geralmente apresentam bandas de emissão devido à presença de defeitos na estrutura do material [142,143].

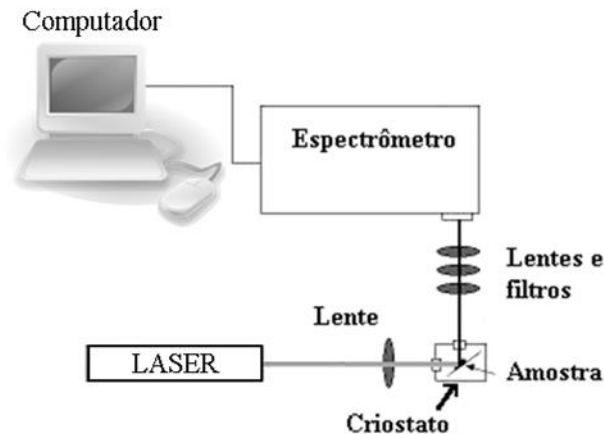


Fig. 28: Diagrama esquemático de uma montagem experimental para espectroscopia de PL. Um laser é focado sobre a amostra para excitar os portadores de carga que, ao recombinarem radiativamente emitem luminescência. A luz emitida pela amostra é analisada utilizando um espectrômetro ligado a um computador.

A fotoluminescência é, em geral, uma técnica muito conveniente para a caracterização óptica de materiais semicondutores *bulk*, necessitando apenas de uma fonte de radiação adequada para excitar o material, um espectrômetro e um detector adequado para a radiação emitida pela amostra [144]. O diagrama esquemático de um experimento de fotoluminescência é mostrado na Fig. 28. Lentes são utilizadas para focalizar o laser na superfície da amostra e para coletar a luminescência [145] e um filtro na entrada do espectrômetro é utilizado para eliminar a fração do feixe do laser refletido pela amostra.

Diferente do caso *bulk*, onde os elétrons movem-se livremente pelo material, para nanoestruturas surgem efeitos de confinamento quântico que podem ser observados através do espectro de PL. No caso de uma nanoestrutura 1D com seção reta retangular, como uma nanofita de largura  $d_x$  e espessura  $d_y$ , os elétrons movem-se livremente ao longo do comprimento da nanoestrutura (direção  $\hat{z}$ ), enquanto que no plano  $xy$  são confinados espacialmente. O potencial  $U(x, y)$  dependente da posição do elétron para esse sistema pode ser descrito como:

$$U(x, y) = \begin{cases} 0, & \text{para } x, y < d_{x,y}, \\ \infty, & \text{para } x, y \geq d_{x,y}. \end{cases} \quad (19)$$

A equação de Schrödinger independente do tempo nesse caso é separável e as partes ao longo do eixo de crescimento e no plano  $xy$  podem ser resolvidas independentemente. A contribuição para a energia do sistema da parte axial da equação de

Schrödinger é dada por  $\hbar^2 k_z^2 / 2m_e$ , que é o termo de energia cinética do sistema, dependente do momento do elétron na direção axial  $k_z$  e da massa efetiva do elétron na nanoestrutura  $m_e$ . A contribuição para a energia do sistema da parte confinada é encontrada utilizando funções de onda da tipo  $\text{sen}(n\pi x/d_x)$ . Dessa forma a energia total do sistema será dada por:

$$E_T = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} \left( \frac{n_x^2}{d_x^2} + \frac{n_y^2}{d_y^2} \right), \quad n_x, n_y = 1, 2, 3 \dots \quad (20)$$

A energia de separação entre o estado fundamental para elétrons e o estado fundamental para os buracos será dado por:

$$E_{NW} = E_g + E(k) + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \left( \frac{1}{d_x^2} + \frac{1}{d_y^2} \right), \quad (21)$$

com  $E(k)$  é a contribuição do termo cinético e  $m_h$  é a massa efetiva dos buracos na nanoestrutura. O menor valor energia de transição possível para esse sistema, (i.e. quando  $E(k) \rightarrow 0$ ) será maior que o *bandgap* do material *bulk*. O espectro de PL esperado para nanoestruturas 1D de seção reta retangular deverá apresentar emissões com energia superior ao *bandgap* do material *bulk*, definidas pela forma da nanoestrutura.

De forma similar, para o caso onde o confinamento dos portadores de carga é apenas em uma direção cristalina (poço quântico bidimensional, QW), pode-se mostrar que para um QW de largura de  $L$  e com barreira de potencial infinito, a energia de transição do primeiro estado excitado para o QW pode ser escrita da seguinte forma [146]:

$$E_{QW} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2L^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{E_0}{\left[ 1 - \frac{e^{-L/2a_0}}{2} \right]}, \quad (22)$$

onde  $E_g$  é o *bandgap* do CISe *bulk*,  $h$  é a constante de Plank,  $m_e$  é a massa efetiva dos elétrons,  $m_h$  é a massa efetiva dos buracos,  $e$  é a carga eletrônica fundamental,  $\epsilon$  é a constante dielétrica para CISe,  $E_0$  é o Rydberg efetivo e  $a_0$  é o raio de Bohr efetivo para o éxciton 3D no material, esses últimos podem ser obtidos utilizando os valores de  $m_e$ ,  $m_h$  e  $\epsilon$ .

Pontos quânticos são cristais nanométricos de material semiconductor, onde os portadores de carga são confinados nas três dimensões espaciais e distribuídos em estados discretos de energia. A forma mais simples de descrever esse problema é utilizando o modelo de poço quântico de paredes infinitas. O potencial pode ser escrito como:

$$V(r) = \begin{cases} 0, & \text{para } r < R, \\ \infty, & \text{para } r \geq R. \end{cases} \quad (23)$$

Os elétrons confinados na nanoestrutura 0D irão ser distribuídos em níveis de energia permitidos, obtidos a partir da solução da equação de Schrödinger para um elétron confinado nesse potencial que, nesse caso, são dados por [147]:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mR^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (24)$$

Como pode ser visto analisando a expressão (24), a separação entre os níveis de energia permitido dependem do raio  $R$  da nanoestrutura e o *bandgap*, definido

como a separação entre o estado fundamental para os elétrons e o estado fundamental para os buracos, será aumentado em relação ao material *bulk* da seguinte forma:

$$E_{QD} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right). \quad (25)$$

A estrutura de níveis permitidos esperados para a nanoestrutura estão mostrados na Fig. 29, a seguir. O aumento do *bandgap* com a diminuição do raio da nanoestrutura, aumentando o efeito do confinamento quântico dos portadores de carga segundo a expressão (24) também está representado. Dessa forma, as nanoestruturas 0D são atrativas devido à possibilidade de controle do *bandgap* através da manipulação do tamanho das nanoestruturas.

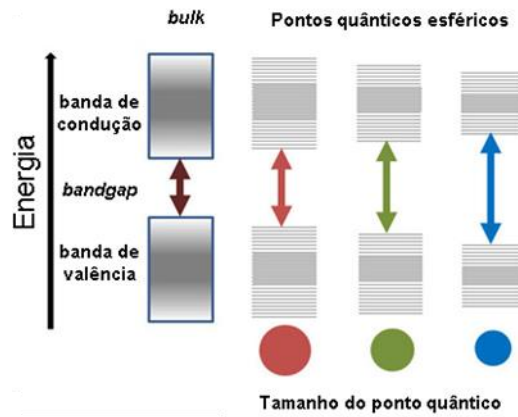


Fig. 29: Níveis de energia permitidos para os pontos quânticos. Em (a) a forma do potencial do poço quântico de paredes infinitas  $V(r_i)$  está representado em vermelho e os níveis de energia do sistema estão representados em azul. Em (b) são comparados os valores de *bandgap* para o material *bulk* e para pontos quânticos de tamanhos diferentes. Adaptado de [148].

A expressão (25) não leva em consideração a interação Coulombiana entre o par elétron-buraco, que devido às pequenas dimensões da nanoestrutura, não pode ser desprezada. Essa interação forma um éxciton ligado ao QD e a equação de Schrödinger tridimensional independente do tempo para um par elétron-buraco confinados em um QD esférico de raio  $R$  pode ser escrita na forma:

$$\left[ \frac{p_e^2}{2m_e} + \frac{p_h^2}{2m_h} - \frac{e^2}{\epsilon|r_e-r_h|} + V(r_e, r_h) \right] \psi = E\psi, \quad (26)$$

Em (26),  $\epsilon$  é a constante dielétrica do material. Para resolver a equação (26) com o potencial mostrado em (23), vamos considerar as funções  $\psi$  da forma:

$$\psi = \frac{C}{r_e r_h} \text{sen} \left( \frac{\pi r_e}{R} \right) \text{sen} \left( \frac{\pi r_h}{R} \right), \quad (27)$$

com  $r_e$  e  $r_h$ , respectivamente, a posição do elétron e buraco e  $C$  uma constante. O termo cinético do Hamiltoniano  $T$  junto com o potencial  $V(r_i)$  leva aos valores de energia já conhecidos, mostrados em (24).

Ao calcular os valores esperados do termo de interação Coulombiana utilizando as funções  $\psi$  em (27), surgem funções Seno Integrais [149] que devem ser resolvidas numericamente. O valor do *bandgap* do QD, incluindo o termo de correção devido à formação do éxciton, será dado por [150, 151]:

$$E_{QD} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,786e^2}{\epsilon R}. \quad (28)$$

Na expressão acima, o valor 1,786 vem da resolução numérica das funções integrais seno com as condições de contorno do problema. Dessa forma, o espectro de emissão de uma amostra com nanoestruturas uniformes e de mesmo raio R será similar aos espectros mostrado na Fig. 30 (a) [152], com um pico de emissão fino, simétrico e com posição espectral definida pelo diâmetro do QD. Para amostras reais, em que as nanoestruturas apresentem uma distribuição de tamanhos e formas, o espectro de emissão será deformado de acordo com as características específicas dessas distribuições. Na Fig. 30 (b) está mostrado um espectro para uma amostra com QDs de  $\text{CuInS}_2\text{-ZnS}$  (*core-shell*) [153] com distribuição de tamanhos de 1 nm até 6 nm, conforme indicado em (c). Em (b) nota-se uma assimetria na região de grandes comprimentos de onda (menores energias), devido ao fato da distribuição de tamanhos em (c) se estender para a região de maiores diâmetros de nanoestruturas.

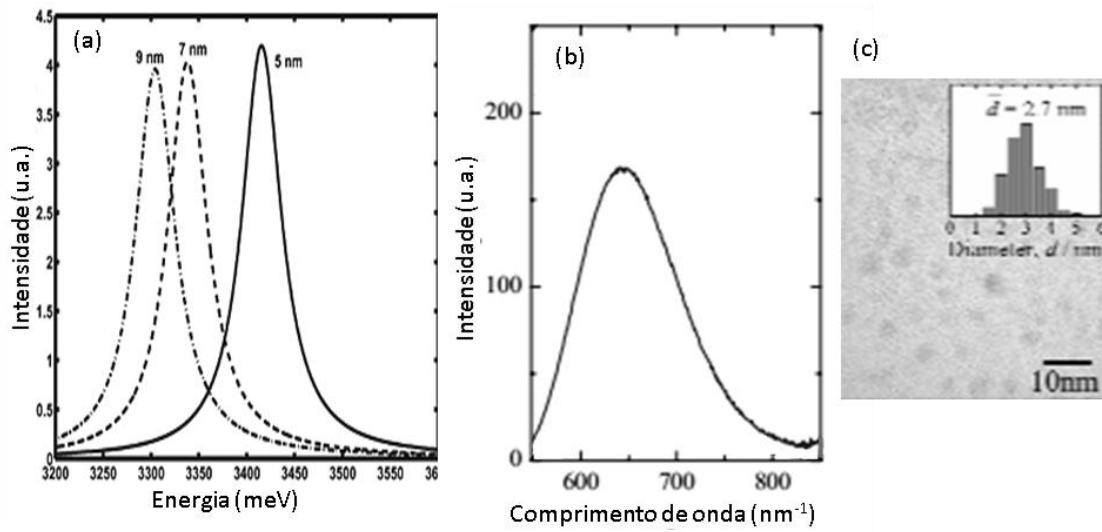


Fig. 30: Espectro de PL para QDs. Em (a) cada curva representa o espectro simulado em [152] para QDs com diâmetros de 5-9 nm. Em (b) espectro de PL para amostra de QDs de  $\text{CuInS}_2\text{-ZnS}$ , com distribuição de tamanhos mostrada em (c). Adaptado de [152, 153].

A técnica de PL foi utilizada para estudo das propriedades óticas das amostras de CISE nanoestruturadas. Para as amostras de NWs os espectros foram adquiridos a temperaturas de 5 K, em um criostato de fluxo de He líquido, usando espectrômetro Bruker IFS 66v FTIR com detector de Ge resfriado a  $\text{N}_2$  líquido (com faixa espectral de 0,7 a 1,55 eV). A fonte de excitação foi a linha de 514,5 nm do laser  $\text{Ar}^+$ , com ponto focal de cerca de 1 mm de diâmetro e potência de 5 mW (medida em frente ao criostato). As propriedades de emissão das amostras de NWs de CISE foram comparadas às amostras de referência sob as mesmas condições de medida e os resultados estão apresentados na seção 3.1 do Capítulo 3. A mesma montagem experimental foi utilizada para as amostras de NDs de CISE. Essas amostras foram mantidas a temperatura de 7 K e a excitação foi realizada com a linha de 514,5 nm do laser de  $\text{Ar}^+$  com potências variando de 10 mW a 220 mW.

# Capítulo 3:

## Estudo das nanoestruturas auto-organizadas de CISE

Os resultados apresentados nesse capítulo foram obtidos durante a realização do estágio doutorado-sanduíche no *International Iberian Nanotechnology Laboratory* - INL em Braga - Portugal, durante o ano de 2014. Os resultados apresentados aqui para as amostras de NWs de CISE estão publicados em [78] e para as amostras de NDs de CISE, estão reunidos em [79] e aguardam revisão para publicação. Ambos trabalhos podem ser encontrados na íntegra no apêndice B desta Tese de Doutorado.

### 3.1 Nanofios (NWs) de ClSe

Nanofios de ClSe foram crescidos sob substratos de Si (100) por coevaporação em um reator de MBE Omicron EVO 50, como descrito na seção 2.1 do Capítulo 2. Os parâmetros de crescimento foram variados extensivamente para obter amostras com diferentes concentrações de NWs e diferentes razões  $[Cu]/[In]$  e estão resumidos na tabela I, a seguir. Após a remoção das amostras do sistema de MBE, notou-se um aspecto não especular para todas, com coloração preta para amostras crescidas com  $[Cu]/[In] < 1$  e  $[Cu]/[In] \approx 1$ , enquanto para as amostras com  $[Cu]/[In] > 1$  foi observado uma coloração azulada. Os valores da razão  $[Cu]/[In]$  e taxa de deposição R, indicados na tabela I foram obtidos por EDS, como descrito na seção 2.2.1 do Capítulo 2.

Apesar dos filmes finos de ClSe ricos em cobre ( $[Cu]/[In] > 1$ ) apresentarem menor densidade de defeitos, maiores mobilidades de portadores, menor grau de compensação e menor taxa de recombinação no *bulk* quando comparados aos filmes pobres em cobre ( $[Cu]/[In] < 1$ ), os filmes pobres em Cu são amplamente utilizados para fabricação de células PV. Isso é devido aos filmes com  $[Cu]/[In] < 1$  apresentarem taxas de recombinação reduzida nas interfaces com as outras camadas do dispositivo [31]. Ao remover fases cristalinas indesejadas ou passivar a superfície de um filme de ClSe (através da deposição de CdS, por exemplo) espera-se que a corrente de curto circuito do dispositivo seja aumentada, no entanto, para os filmes ricos em Cu isso não acontece enquanto que para os filmes pobres em Cu o ganho é expressivo [31]. Seguindo essa tendência da indústria dos módulos PV, ajustamos as condições de crescimento para produzir a maioria das amostras pobres em Cu, como pode ser visto na Tabela I.

Tabela I. Parâmetros de crescimento das amostras de NWs de ClSe. O tempo de deposição foi de 8 h para todas amostras.

Processo	$T_G$ (°C)	$T_{In}$ (°C)	$T_{Cu}$ (°C)	$T_{Se}$ (°C)	$[Cu]/[In]$	$\rho$ ( $\mu\text{m}^{-2}$ )	R ( $\mu\text{m}/\text{h}$ )
A	530	700	1000	300	0,8	0,5	0,04
B	530	680	1000	300	1,1	0,33	0,03
C	555	700	1000	300	0,8	0,14	0,03
D	555	725	1000	300	0,5	0,23	0,03
E	580	700	1000	300	0,8	0,13	0,03

A Fig. 31 mostra algumas imagens de SEM obtidas para a amostra crescida no processo A da Tabela I. A formação dos NWs se dá no topo de uma camada de filme policristalino de ClSe somente nas deposições realizadas sob substratos de Si (100) que não tiveram a camada de óxido nativa removida como mostrado em (a). Em (b) e (c) podem ser vistos dois nanofios isolados, com as duas morfologias presentes na amostra: NWs em forma de lâminas serrilhadas e com seção reta retangular. Imagens como essas foram utilizadas para análise estatística da densidade de NWs  $\rho$  em cada amostra (apresentada na Tabela I), dos comprimentos L, larguras w e espessuras t de aproximadamente 400 NWs para a amostra A. Os filmes depositados sobre substratos cristalinos de Si (100) que tiveram a camada de  $\text{SiO}_x$  nativo removida e passivados com H, são policristalinos, bastante rugosos e sem a formação de NWs, como mostrado em (d).

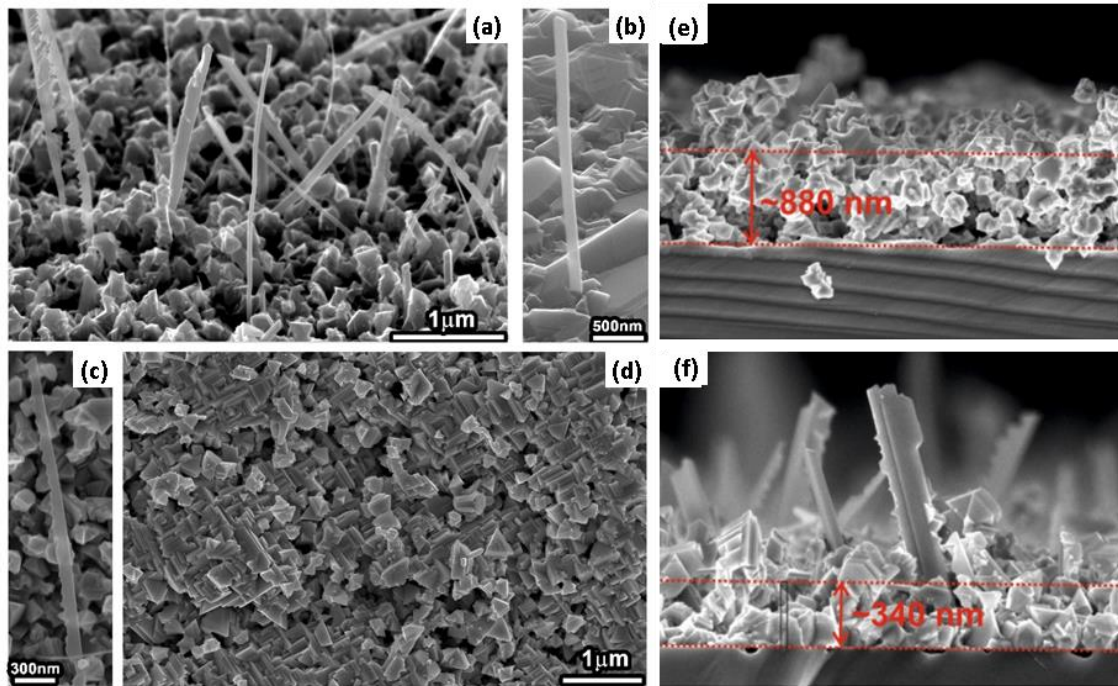


Fig. 31: Caracterização das amostras do processo A por SEM. Em (a), visão inclinada dos nanofios crescidos sobre a camada policristalina de CISe. Duas morfologias de crescimento podem ser observadas, em (b) é visto um NW isolado com seção reta retangular e faces laterais lisas e em (c), um NW laminar serrilhado em um dos lados. Em (d) é vista por cima a amostra de referência, sem a formação de NWs. Em (e) e (f), comparação em seção reta entre a amostra de NW com a respectiva referência.

Os NWs crescem distribuídos aleatoriamente sobre toda a superfície da amostra e ao analisar as distribuições de tamanhos e ângulos para as amostras A, obtêm-se distribuições Gaussianas centradas em  $\langle L \rangle = (1,72 \pm 0,70) \mu\text{m}$  para o comprimento dos NWs, uma espessura média de  $\langle t \rangle = (46 \pm 17) \text{ nm}$  e uma largura média de  $\langle w \rangle = (94 \pm 46) \text{ nm}$ , como mostrado na Fig. 32. Para determinar o ângulo que o eixo da nanoestrutura faz com o plano do substrato, é utilizada a geometria de seção reta no microscópio eletrônico de varredura e é necessário alinhar a nanoestrutura no plano correto para medir o ângulo corretamente. Portanto, poucos NWs foram analisados por esse método devido às dificuldades de alinhamento e, a distribuição de ângulos indica apenas a direção vertical preferencial do crescimento. O comprimento médio dos nanofios indica que o crescimento das nanoestruturas tem taxa de crescimento aproximadamente 3 vezes maior que do filme policristalino de CISe, considerando a amostra A e sua respectiva amostra de referência. Uma comparação entre essas duas amostras em geometria de seção reta pode ser vista na Fig. 31 (e) e (f).

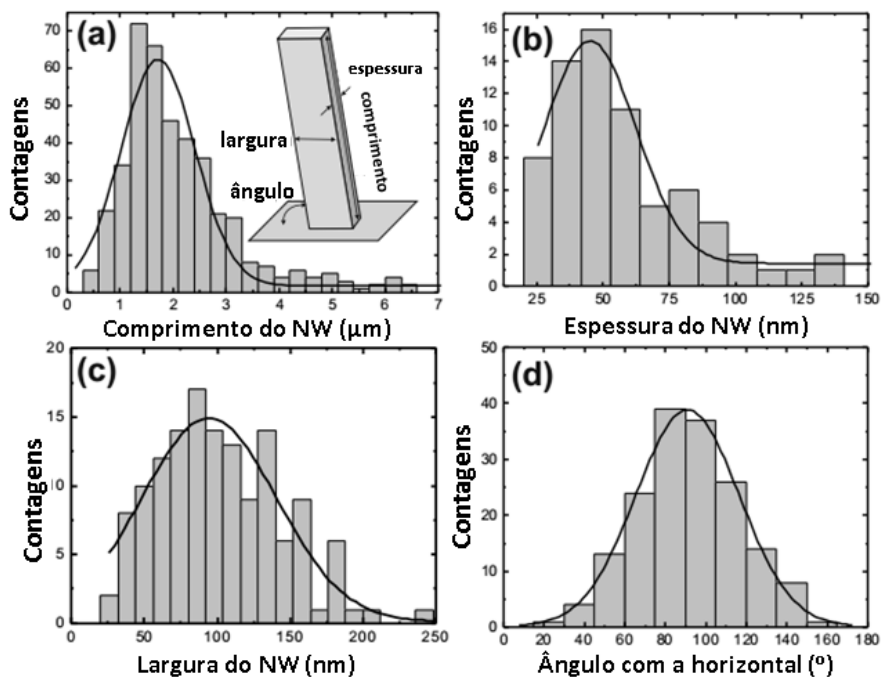


Fig. 32: Histogramas de comprimento  $L$  (a), espessura  $t$  (b) e largura  $w$  (c) dos nanofios para as amostras do processo A. Em (d) está representado o histograma do ângulo que o eixo de crescimento dos NWs formam com a direção horizontal, conforme indicado em (a).

Experimentos de difração de raios-x foram realizados para determinar as estruturas cristalinas presentes na camada policristalina sob os nanofios. Na Fig. 33 podem ser vistos os difratogramas para a amostra A (NWs) e sua respectiva amostra de referência (sem NWs). Os picos de difração foram identificados utilizando os CIFs indicados na figura, obtidos em [129].

Além da fase cristalina principal  $\text{CuInSe}_2$ , no difratograma pode ser identificada a presença das fases cristalinas minoritárias  $\text{CuSe}_2$  e  $\text{CuO}_3\text{Se}$ . A fase de seleneto de cobre é uma fase de impureza bem conhecida por se formar em filmes de  $\text{CuInSe}_2$  e  $\text{CuIn}_2\text{Se}_3$  crescidos em condições próximas da estequiometria para a fase  $\text{CuInSe}_2$  e em regimes ricos em cobre e podem ser eliminadas por tratamento químico corrosivo seletivo [78,154-156]. A presença da fase  $\text{CuO}_3\text{Se}$  é atribuída a oxidação da superfície da amostra devido à exposição à atmosfera após remoção da amostra do sistema de vácuo para aquisição do difratograma e realização dos demais experimentos. Os picos de difração indexados 112, 103, 121, 204, 116, 206, 127, 411 e 109 para  $\text{CuInSe}_2$  tetragonal são vistos claramente em ambos difratogramas nas posições  $2\theta = 26,67^\circ, 27,75^\circ, 35,59^\circ, 44,24^\circ, 52,44^\circ, 57,27^\circ, 67,07^\circ, 67,29^\circ$  e  $76,35^\circ$ . Esses valores estão em concordância com a posição esperada para a fase  $\text{CuInSe}_2$  tetragonal [157].

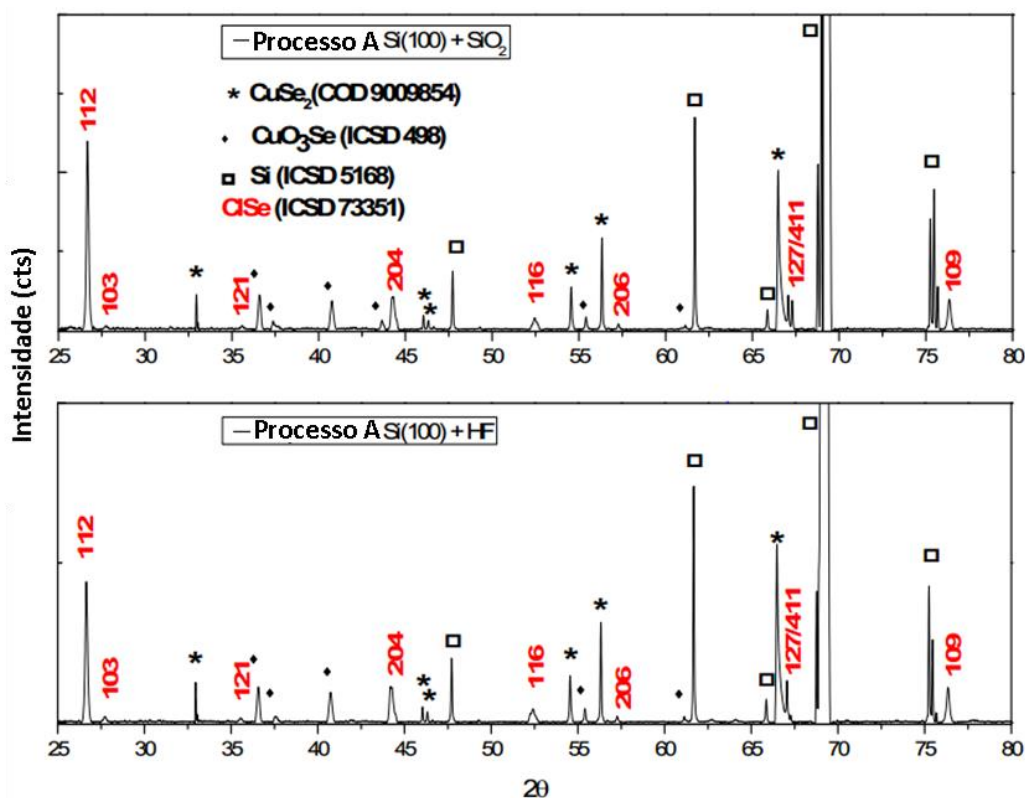


Fig. 33: Difractogramas de raios-x das amostras de NWs e de referência do processo A. Os índices de Miller dos picos de Bragg para CISE estão indicados em vermelho. As fases minoritárias presentes estão indicadas pelos símbolos \* para  $\text{CuSe}_2$ , ♦ para  $\text{CuO}_2\text{Se}$  e □ para o substrato de Si.

Após confirmar a estrutura cristalina da camada policristalina de base através do XRD, iniciamos a caracterização estrutural dos NWs. As amostras foram preparadas para a análise das nanoestruturas individuais no microscópio eletrônico de transmissão como descrito no final da seção 2.2.2 do Capítulo 2. Foram produzidas imagens de resolução atômica no modo HAADF STEM e padrões de difração SAED. Na Fig. 34 podem ser vistas uma imagem de alta resolução em (a), o padrão de difração SAED (b) para área indicada na figura e a imagem de resolução atômica junto com a simulação da estrutura cristalina para CISE [157], obtidas para a amostra A. O eixo de zona utilizado para a aquisição das imagens na Fig. 34 foi o [110]. Em (b) o padrão de SAED foi identificado de acordo com [157] com o auxílio de simulações do padrão de difração de elétrons para diversos eixos de zona para essa estrutura cristalina. A simulação é facilmente realizada utilizando o programa WebPDF-4+ da ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). Os valores de distância interplanar  $d$ , obtidos através dos padrões de SAED e FFT das imagens de resolução atômica, estão resumidos na Tabela II a seguir. Os valores obtidos estão em concordância com os valores conhecidos para CISE tetragonal, identificando inequivocamente a estrutura cristalina dos NWs nas amostras. Todos os nanofios analisados possuem direção cristalina de crescimento, determinada pelos padrões de SAED, compatíveis com as direções [111] ou [112].

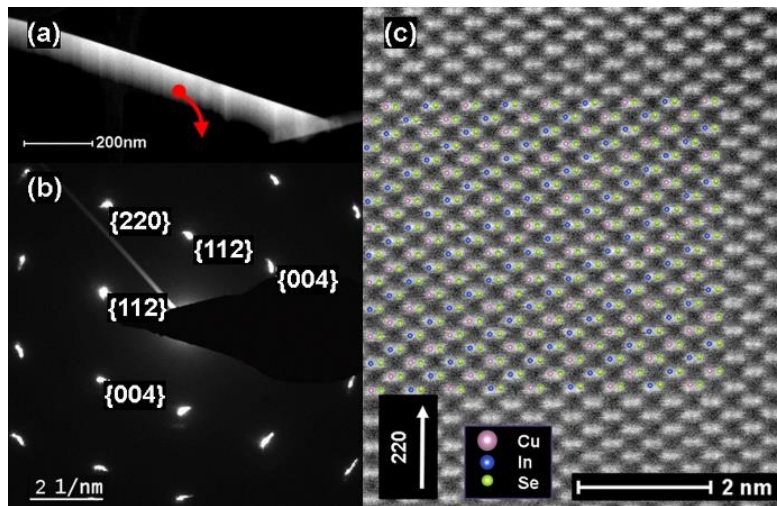


Fig. 34: STEM para NWs as amostras do processo A. (a) imagem de HAADF para NW da amostra do processo A, em (b) padrão de SAED para a região indicada e em (c) imagem de resolução atômica de HAADF no eixo de zona [110] com a respectiva reconstrução da estrutura cristalina do CISe superposta.

Tabela II: Distâncias interplanares extraídas das imagens de resolução atômica (FFT) e para os padrões de SAED mostrados na Fig. 34.

Amostra	Eixo de zona	hkl	d- SAED (Å)	d-FFT (Å)	d-CIF (Å)
A	[110]	220	2,0	2,13	2,05
		112	3,4	3,46	3,35
		004	2,9	3,09	2,91
B	$[\bar{2}21]$	204	2,1	2,03	2,05
		220	2,1	2,25	2,05
E	$[\bar{1}30]$	004	2,9	2,62	2,91
		312	1,8	1,86	1,74

Para obter as imagens de resolução atômica, os NWs foram girados para alinhar eixo do par atômico com a direção de varredura rápida (horizontal, no caso) do microscópio, para evitar efeitos significativos de *drift* da amostra nessa direção, assim tornando possível determinar com melhor precisão essa distância interplanar. A superposição da simulação da estrutura cristalina, como descrita na seção 2.2.2, mostra que na direção rápida de varredura, o desvio das posições das colunas atômicas é menor que 1 %, enquanto que na direção lenta de varredura o desvio é aproximadamente 3 %. Esse desvio é atribuído ao *drift* e a deformação da amostra durante a aquisição da imagem. Na Fig. 35 são mostrados NWs da amostra B e E, nos quais foi possível observar outros dois eixos de zona:  $[\bar{2}21]$  para a amostra B em (a) e  $[\bar{1}30]$  para a amostra E em (b). Para o NW da imagem (a), a deformação apresentada é de apenas 2 % na direção de varredura lenta, porém em (b), a reconstrução da estrutura cristalina indica uma deformação grande, de aproximadamente 7 %, o que poderia indicar a presença de *stress* na nanoestrutura. Porém, o padrão de SAED indica que a estrutura está relaxada e possui os parâmetros da rede do CISe tetragonal sem grandes desvios.

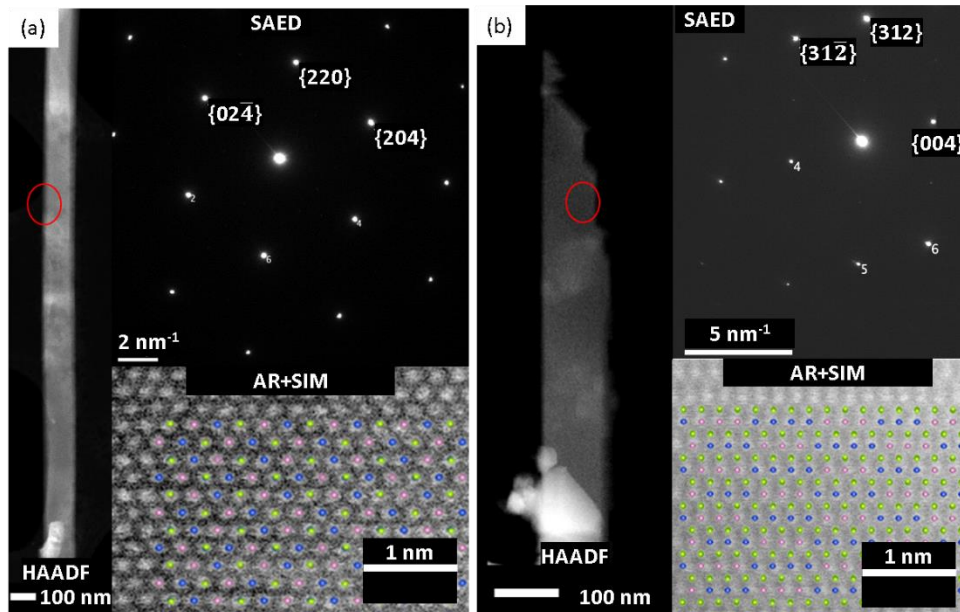


Fig. 35: STEM para amostras dos processos B e E. Imagem de HAADF, SAED e simulação da estrutura cristalina para dois NWs, da amostra B em (a) e para a amostra E em (b). Para A, foi observado o eixo de zona  $[\bar{2}21]$  e, em (b), o  $[\bar{1}30]$ . As imagens de HAADF foram giradas em relação ao padrão de SAED para a confecção da figura.

A análise dos mapas de EDS nas Fig. 36 e 37, para dois NWs de morfologias distintas (liso e serrilhado) mostra uma distribuição homogênea dos elementos Cu, In e Se ao longo de todo NW. A quantificação *standard-less*, de cada espectro de EDS adquirido, também está indicada em cada figura. Os valores obtidos para as concentrações atômicas estão de acordo com a estequiometria 1:1:2 esperada para CISe. Todos os NWs analisados, independentemente da morfologia, apresentam essas mesmas características. Na Fig. 36 podem ser notados os picos de emissão de raios-x relacionados as linhas de emissão M do Au. Esse sinal é proveniente da grade de Au de suporte utilizada para a preparação da amostra. Na Fig. 37, onde uma grade de Cu foi utilizada para a preparação da amostra, não há sinal de Au presente no espectro. Porém, um excesso de Cu pode ser notado no espectro de EDS da Fig. 37, devido à grade. Esse excesso foi corrigido nos valores apresentados na figura, quantificando a concentração atômica de Cu de uma região adjacente ao NW e subtraindo-a do valor obtido para a medida no NW.

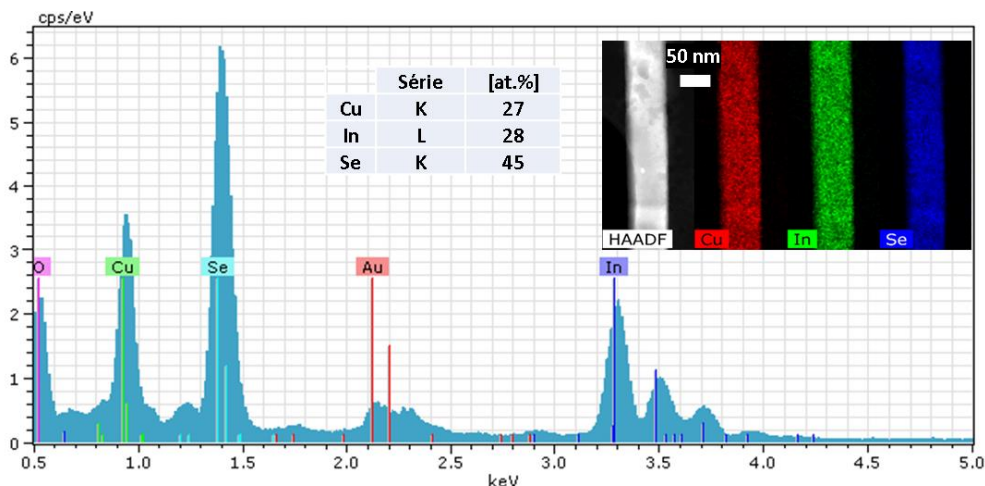


Fig. 36: EDS, espectro e mapa para NWs de morfologia lisa da amostra A.

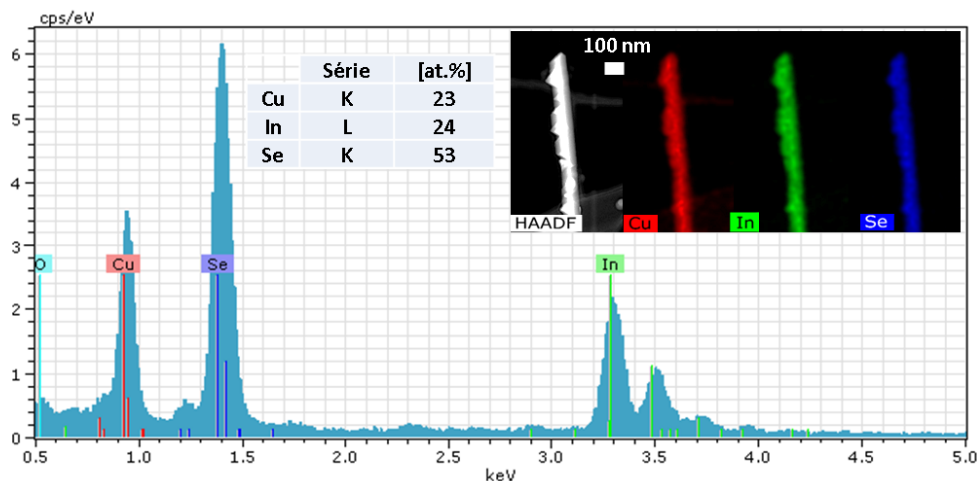


Fig. 37: EDS, espectro e mapa para NWs de morfologia serrilhada da amostra A.

Os parâmetros de crescimento foram variados para investigar os detalhes do mecanismo de crescimento dos NWs, como pode ser visto na tabela I. A temperatura de crescimento foi variada entre  $T_G = 530$  °C e 580 °C, enquanto que a temperatura de efusão de In entre  $T_{In} = 680$  °C e 725 °C. A densidade  $\rho$  de NWs em cada amostra é mostrada em função de  $T_G$  na Fig. 38 (a). Ao aumentar a  $T_G$ , a densidade de NWs diminui na amostra. Ao se comparar os processos A-B e C-D, vemos que ao aumentar a  $T_{In}$  a densidade de NWs na amostra aumenta, porém, o aumento na taxa de evaporação de In também altera a composição do material (vide coluna [Cu]/[In] na tabela I).

Na maioria dos estudos publicados sobre crescimento de NWs, as nanoestruturas são crescidas diretamente sobre o substrato, depositando antes do crescimento nanopartículas de metal catalisador no substrato ou induzindo o crescimento da nanoestrutura por criação de padrões no substrato. Porém esse não é o presente caso, nenhum catalisador ou padrão foi utilizado, tornando o crescimento de NWs apresentado nesse trabalho único. Como não foram utilizados catalisadores metálicos e nenhuma evidência foi encontrada para a presença de gotícula de material no topo dos nanofios, sugerimos que o crescimento ocorre por mecanismo VLS autocatalisado.

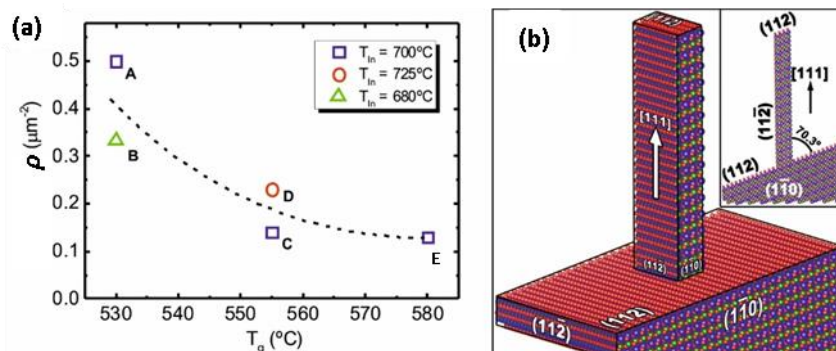


Fig. 38: Densidade de NWs em cada amostra e facetas cristalinas. Em (a), densidade de NWs em função da  $T_G$ , em B reconstrução do NW, indicando as possíveis direções cristalinas das facetas.

O excesso de pressão de Se utilizado para os crescimentos não é compatível com a hipótese de formação de gotas metálicas de Cu ou In na superfície da amostra durante o crescimento. Ainda, para a faixa de temperatura utilizada nos crescimentos,

superiores a 530 °C, tanto Cu-Se e In-Se podem coexistir em estado líquido na superfície [158,159]. Porém, como foi observada uma variação da densidade de NWs com a variação do fluxo de In, propomos que o crescimento é catalisado por gotículas de In-Se distribuídas aleatoriamente na superfície do substrato. Durante o crescimento da camada policristalina de CISE, gotículas de In-Se se formam na superfície e, se o tamanho da gota atinge um tamanho crítico, um NW começa a crescer. As direções cristalinhas de crescimento [111] ou [112], obtidas pela análise de TEM, são compatíveis com a estabilidade das facetas das calcopiritas de Cu, onde as facetas [112] são as mais estáveis [160]. Porém, considerando a seção reta do NW (retangular), a direção de crescimento mais provável é a [111]. Assim, identificamos as faces dos NWs conforme indicado na Fig. 38 (b). O serrilhado observado para alguns NWs é devido à transição da faceta [110] em [112], como já observado anteriormente para superfícies de filmes finos [161] e é compatível com os ângulos observados nas imagens de SEM.

Também foi observada a formação dos NWs nos substratos de Si (111), porém, nenhuma propriedade distinta das descritas anteriormente foi observada para essas amostras. A formação dos NWs nos substratos de Si com óxido nativo está relacionada com a presença da camada policristalina de CISE, que, provavelmente, propicia o surgimento de gotas de In-Se nas facetas adequadas para a formação dos NWs. Até o momento, não possuímos uma ideia clara de como o mecanismo funciona, porém especulamos que a presença do óxido nativo propicia o surgimento dessas facetas na superfície da camada policristalina de CISE levando a formação de gotículas de In-Se e ao crescimento dos NWs.

As propriedades óticas das amostras foram investigadas através de experimentos de fotoluminescência (PL) e por reflexão ótica. Os detalhes experimentais dessas medidas podem ser vistos em [78]. A Fig. 39 mostra os espectros de PL normalizados obtidos para a amostra A e sua referência sob as mesmas condições de medida. Como pode ser visto na Fig. 31 (e)-(f), as espessuras das camadas policristalinas são distintas para as duas amostras e, para remover a influência dessa diferença nas espessuras, os espectros foram normalizados pelo sinal de Si do substrato em cada espectro.

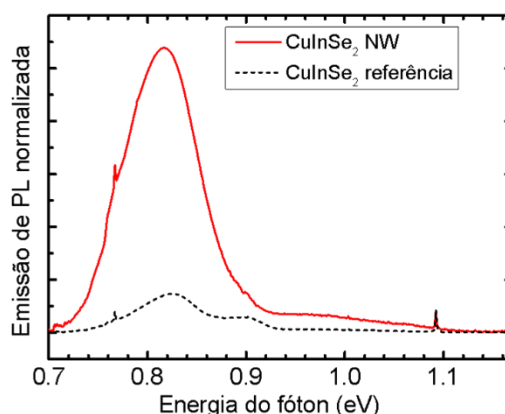


Fig. 39: Espectros de PL para amostra de NWs e para amostra de referência.

Ambos espectros apresentam uma emissão forte e larga em energias abaixo do *bandgap* do CISE (1,05 eV). Os espectros apresentados são característicos de filmes policristalinos de CISE pobre em Cu, em que a posição da emissão pode variar significativamente com a composição das amostras [160]. As emissões finas em 0,767 eV e

1,092 eV são atribuídas ao substrato de Si [161-164]. Como pode ser visto na Fig. 39, a principal diferença entre os espectros da amostra com NWs e a amostra de referência é a intensidade da emissão, cerca de 7 vezes mais intensa na amostra de NWs. A amostra de referência apresenta um ombro centrado aproximadamente em 0,9 eV que pode ser associado com transições doador-aceitador [163-167], porém, considerando a natureza assimétrica dos espectros e o desvio da estequiometria das amostras (pobres em Cu), flutuações de potencial devem desempenhar papel importante nas propriedades óticas dessas amostras, criando diversos canais de recombinação radiativa [168,169].

Na Fig. 40 estão comparados os espectros de refletância para amostras de NWs do processo A, sua respectiva referência de filme fino policristalino, substrato de Si limpo, um filme fino epitaxial de CInSe<sub>2</sub> crescido sobre substrato de Si e uma amostra de CIGSe comercial, produzida por coevaporação de três estágios [170]. Como pode ser visto na figura, a amostra de NWs reflete significativamente menos para todos comprimentos de onda observados que qualquer outra das amostras. Os valores baixos de refletividade encontrados são benéficos para a fabricação de dispositivos fotovoltaicos.

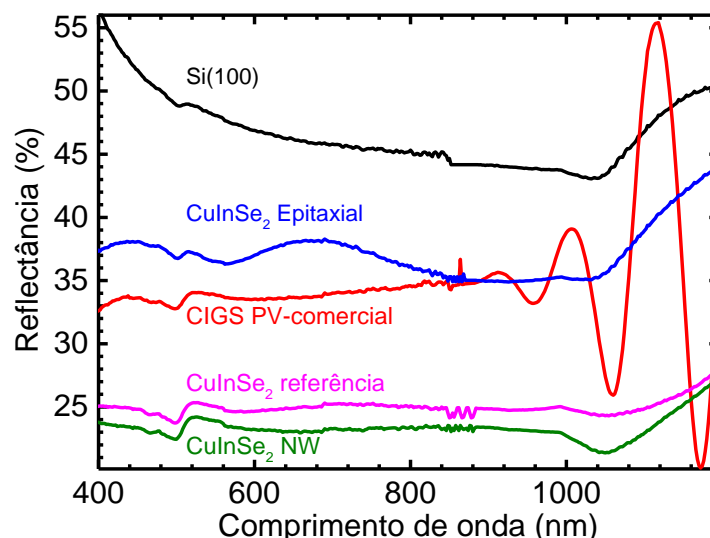


Fig. 40: Espectros de refletância para amostras de NWs de CInSe, amostra de referência (processo A), amostra de CIGS comercial, amostra de CInSe<sub>2</sub> epitaxial depositada em substrato de Si e para substrato de Si.

### 3.2 Nanodots (NDs) de CInSe

Nanodots (NDs) de CInSe foram crescidos sob substratos de Si (100) por coevaporação em um reator de MBE Omicron EVO 50, como descrito na seção 2.1 do Capítulo 2. Os parâmetros de crescimento foram variados para obter amostras com diferentes densidades e tamanhos de NDs. Foram depositadas 3 amostras sobre substratos de Si (100) com camada de SiO<sub>2</sub> de aproximadamente 1,6 nm. As amostras foram depositadas usando as mesmas condições de crescimento,  $T_{In}=700$  °C,  $T_{Cu}=1000$  °C,  $T_{Se}=300$  °C, mudando apenas a temperatura de crescimento  $T_G=490, 530$  e  $580$  °C. Para a menor temperatura de crescimento utilizada, a Fig. 41 (a) evidencia a presença

de nanoestruturas separadas formadas na superfície e ao aumentar a temperatura em (b), as estruturas tornam-se maiores e mais separadas, o que fica evidente em (c), onde  $T_G = 580 \text{ }^\circ\text{C}$ . Como pode ser visto na figura, todas amostras apresentam grande quantidade de NDs facetados com forma triangular.

Diversas imagens de SEM, como as mostradas em (a)-(c), foram analisadas usando as ferramentas de análise de grãos do programa ImageJ [171], para obter o número total de NDs em cada imagem e a área individual de cada nanoestrutura. Na Fig. 41 (d)-(f), são apresentadas as distribuições de tamanho equivalente de base circular para cada amostra. Para construir esses histogramas, foram medidos cerca de 7300 NDs, mostrando uma distribuição de tamanhos larga e assimétrica, com o raio médio dos NDs  $R_c$  (definido como o raio da área da base circular equivalente mais provável) desviando para valores maiores com o aumento de  $T_G$ . A densidade de NDs  $\rho$  diminui quase uma ordem de grandeza ao aumentar a temperatura de 490 a 580  $^\circ\text{C}$ .

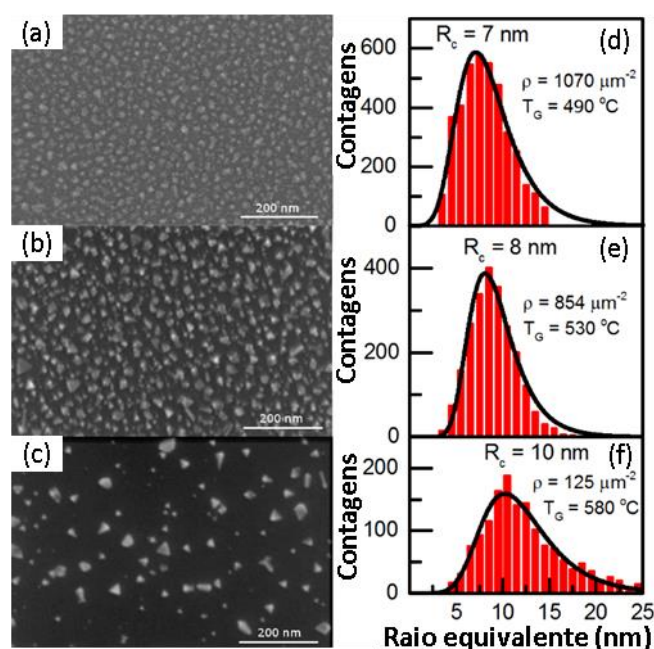


Fig. 41: SEM e histogramas de tamanho dos NDs. (a)-(c), imagens de SEM de vista superior das amostras crescidas a  $T_G = 490, 530$  e  $580 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. (d)-(e) histogramas de raio de base circular equivalente para cada amostra.

A estrutura cristalina dos NDs foi determinada por STEM. Uma lamela da amostra crescida a  $T_G = 530 \text{ }^\circ\text{C}$  foi preparada no FIB (*Focused Ion Beam Microscope*) seguindo os procedimentos padrão de preparação de amostras para TEM. A Fig. 42 (a) mostra uma imagem de HAADF da seção reta de um ND de ClSe. Devido à grande densidade de nanoestruturas na amostra, há uma superposição de pelo menos outros dois NDs vizinhos (à direita e à esquerda). A camada amorfa de  $\text{SiO}_2$ , com aproximadamente 1,6 nm, também pode ser vista na imagem separando o ND do substrato de Si. Aplicando a FFT à imagem de alta resolução, obtemos o padrão mostrado na Fig. 42 (b), e em (c) pode ser vista a simulação dos padrões de difração para o Si e ClSe, no eixo de zona [110]. Da Fig. 42 (b) podemos extrair as distâncias interplanares de 0,322 nm, 0,185 nm e 0,322 nm, a partir dos pontos  $(\bar{1}22)$ ,  $(\bar{2}20)$  e  $(\bar{1}\bar{1}\bar{2})$ . Os valores das

distâncias interplanares para essas famílias de planos são respectivamente, 0,335 nm, 0,205 nm e 0,335 nm. Os desvios dos valores observados aqui para as distâncias interplanares são atribuídos a efeito de *drift* durante a varredura do feixe eletrônico. Como mostramos para o caso dos NWs na seção anterior, nas imagens de varredura podem haver discrepâncias próximas de 10 % nas posições atômicas observadas, devido aos efeitos de *drift* e deformação da amostra durante a aquisição da imagem. Por isso, as distâncias interplanares não podem ser determinadas com precisão para a estrutura cristalina dos NDs. Porém, os ângulos e as distâncias extraídos da Fig. 42 (b) estão em concordância com o esperado para  $\text{CuInSe}_2$  com estrutura tetragonal, considerando a precisão da medida. É importante ressaltar que, apesar de haver apenas uma pequena rotação entre os cristais de Si e  $\text{CuInSe}_2$ , uma relação epitaxial entre o ND e o substrato não é esperada, pois as nanoestruturas não crescem diretamente no substrato, mas sobre a camada amorfa de  $\text{SiO}_2$ , como mostrado em (a).

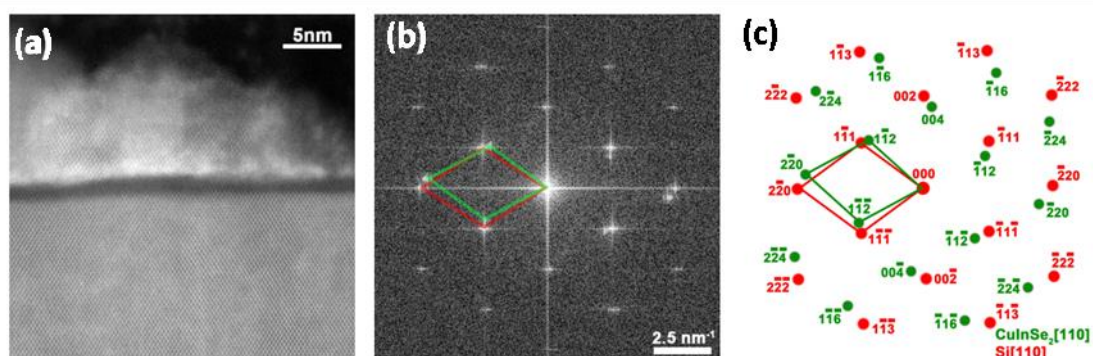


Fig. 42: TEM para região com NDs da amostra crescida a 530 °C. Imagem de seção reta HAADF da região com NDs, em A e FFT em B. Em (c) estão os padrões de difração esperados para  $\text{CuInSe}_2$  e Si, no eixo de zona [110], para comparação com o padrão obtido em B.

Mapas de EDS foram tomados para a amostra crescida a 530 °C, para determinar as composições químicas das estruturas presentes na amostra. A Fig. 43 (a) mostra uma imagem de baixa resolução de HAADF STEM em geometria de seção reta de uma região da amostra onde podem ser vistos alguns NDs. Os mapas de composição química em (b)-(f), mostram que os NDs crescem sobre uma camada de  $\text{SiO}_2$ , como pode ser visto em (f), onde uma camada contendo O é vista separando os NDs do substrato de Si. Também pode ser vista uma fina camada de material contendo Cu, In e Se de espessura ( $1,3 \pm 0,3$ ) nm formada na região entre a camada amorfa de  $\text{SiO}_2$  e os NDs. A presença dessa camada fica evidente nas Fig. 43 (g) e (h), onde estão mostrados o perfil de intensidade da imagem de HAADF STEM e um perfil de varredura EDS realizado sobre as regiões indicadas em (a). Essa camada provavelmente surge nos primeiros passos do crescimento como uma *wetting layer* (WL) 2D e converte-se em um crescimento 3D a medida que o crescimento avança. Da quantificação de vários espectros de EDS a composição química dos NDs pode ser estimada como:  $[\text{Cu}]/[\text{In}] = (1,05 \pm 0,13)$  e  $[\text{Se}]/([\text{Cu}]+[\text{In}]) = (0,83 \pm 0,14)$ , compatível com a estequiometria esperada 1:1:2 para  $\text{CuInSe}_2$ . A composição aproximada da WL pode ser obtida tomando como referência a composição média dos NDs e usando o método de Cliff-Lorimer [172] para comparar as razões de intensidades de emissão de raios-x para obter as frações atômicas de cada elemento na WL. Dessa forma, a WL possui composição aproximada

$[Cu]/[In] = (0,5 \pm 0,1)$  e  $[Se]/([Cu]+[In]) = (0,9 \pm 0,1)$ , compatível com a composição química do composto  $Cu_2In_4Se_7$ . Esse composto é conhecido como uma fase de defeitos ordenados do sistema Cu-In-Se que se forma em próximo da fronteira que separa os sistemas binários  $(Cu_2Se)_x-(In_2Se_3)_{1-x}$  [160,173], com *bandgap* de aproximadamente 1,02 eV [174]. Entretanto, devido à dificuldade de realizar quantificações químicas e estruturais confiáveis nessa camada fina, mais estudos serão necessários para entender profundamente a estrutura, composição química e o mecanismo de formação dessa camada, assim como a possível transição de crescimento 2D-3D que leva a formação dos NDs.

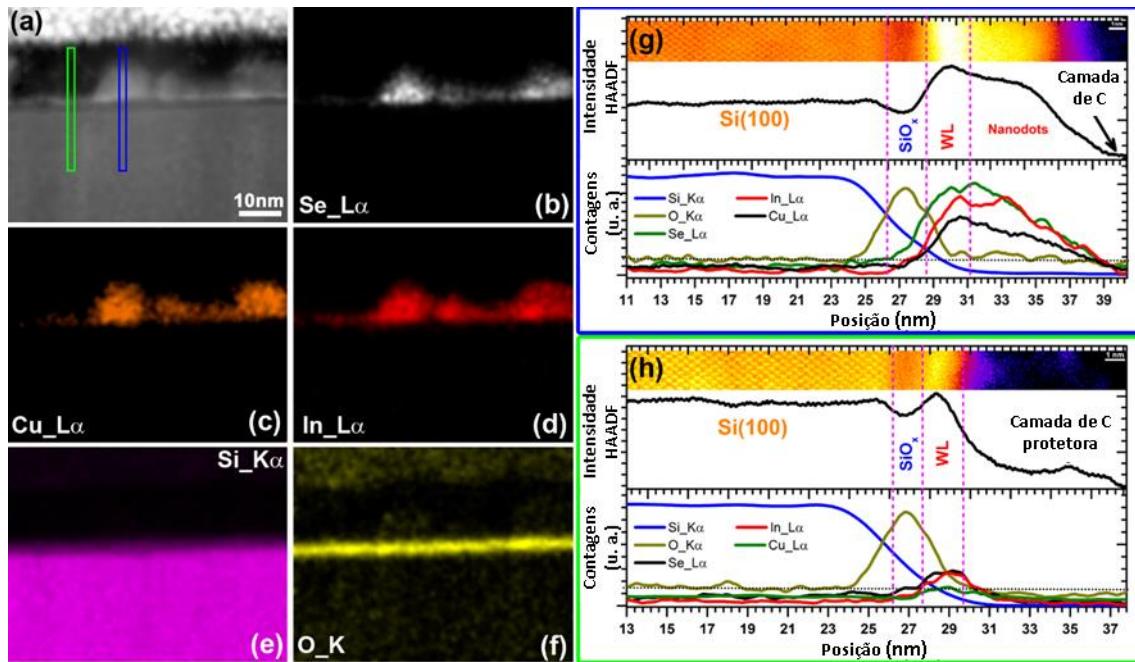


Fig. 43: Análise química da amostra de NDs crescida a 530 °C. (a) Imagem de baixa resolução de HAADF STEM. (b)-(f) Mapas de EDS para os elementos Se, Cu, In, Si, e O, respectivamente. (g) Perfil de linha de EDS em região com ND, retângulo azul indicado em (a). (h) perfil de linha de EDS na região sem ND, retângulo verde indicado em (a).

Para estudar as propriedades optoeletrônicas dos NDs de ClSe, experimentos de PL foram realizados sob as mesmas condições experimentais em substratos limpos de Si, nas amostras de NDs como crescidas e nas amostras de NDs após serem cobertas com CdS. Os espectros foram adquiridos em um criostato de fluxo de He líquido com a amostra mantida a 7K, usando espectrômetro Bruker IFS 66v FTIR com detector de Ge resfriado a  $N_2$  líquido. A fonte de excitação foi a linha de 514,5 nm do laser  $Ar^+$ , com ponto focal de cerca de 1 mm de diâmetro e com potências variando de 10 mW a 220 mW. Na Fig. 44 são mostrados os espectros adquiridos. Os detalhes experimentais dessas medidas podem ser encontrados em [79]. Os espectros para o substrato limpo e a amostra de NDs de ClSe como crescida, mostram apenas as transições finas comuns para um substrato de Si dopado com B [163]. Essas linhas observadas correspondem as recombinações radiativas de éxciton livre (FE), éxciton ligado a defeito de B (b), as respectivas réplicas fonônicas (TA, TO e  $TO+O^{\Gamma}$ ) e a linha não-fonônica de éxciton ligado a defeito de B ( $B^{NP}$ ), indicadas na Fig. 44 (a).

A PL das amostras cobertas com CdS mostradas na Fig. 44 (b)-(e) apresenta uma banda larga entre 0,8 e 1,2 eV superposta com as emissões finas do substrato de Si para todas amostras. A camada de CdS age como passivadora dos estados de superfície dos NDs, influenciando a PL das amostras. Os efeitos da passivação de estados de superfície, usando uma camada de CdS depositada sobre CIGS, são bem conhecidos [174], assim como a passivação dos estados de nanodots tendem a aumentar a intensidade do sinal de PL [175, 176].

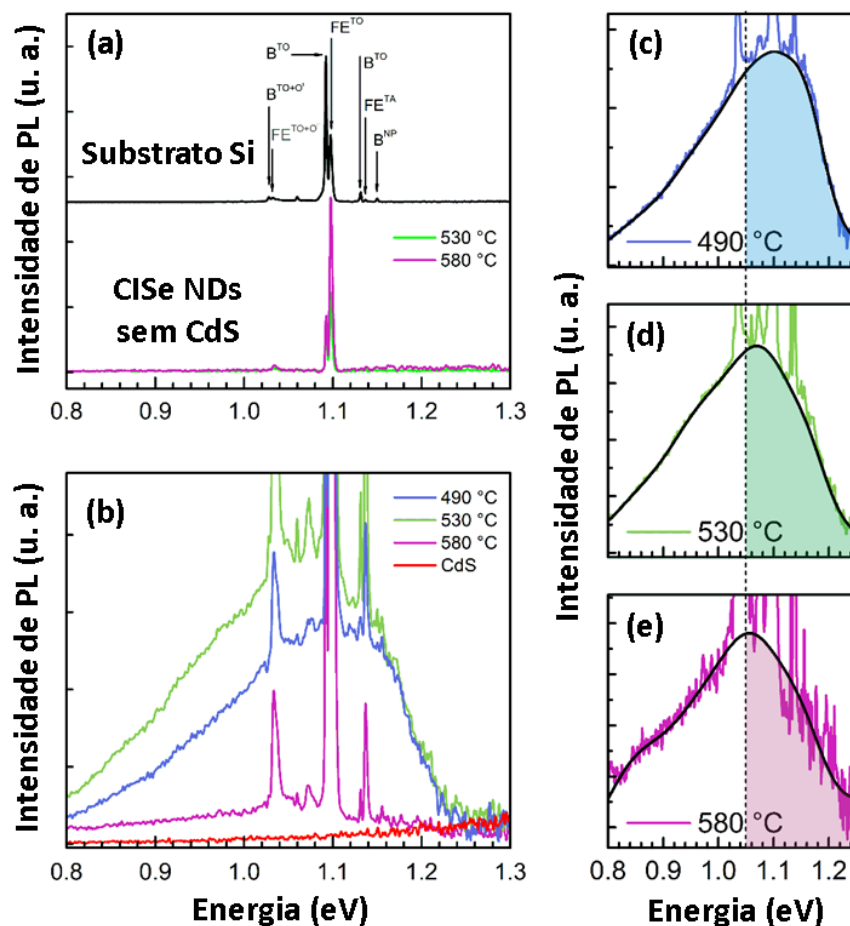


Fig. 44: Espectros de PL para as amostras de NDs estudadas. (a) Espectros de PL medidos a 7 K com potência de excitação de 104 mW para o substrato de Si e para as amostras de NDs de CIGS sem cobertura de CdS. (b) Espectros de PL para as amostras de NDs de CIGS cobertas com CdS, adquiridos nas mesmas condições experimentais que em (a). Um espectro de PL para uma camada de CdS, depositada sobre substrato de Si é mostrada para comparação. Em (c-e) são mostrados os espectros normalizados das amostras de NDs, a linha pontilhada indica o *bandgap* a baixas temperaturas do CIGS.

Para obter uma estimativa da posição de máximo de emissão dessa banda, o espectro foi ajustado com duas componentes gaussianas (ignorando a contribuição das linhas de emissão do substrato), mostradas em (c-e). Para a amostra crescida a  $T_G = 490 \text{ }^\circ\text{C}$ , o máximo de emissão está em  $(1,10 \pm 0,02) \text{ eV}$ ; para  $T_G = 530 \text{ }^\circ\text{C}$  em  $(1,069 \pm 0,015) \text{ eV}$  e para  $T_G = 580 \text{ }^\circ\text{C}$  em  $(1,05 \pm 0,02) \text{ eV}$ . Todas as emissões estão significativamente desviadas para o azul em relação à emissão excitônica e ao *bandgap* do CIGS *bulk* a baixas temperaturas [29, 162], indicando um possível efeito de confinamento quântico nos NDs. Um desvio para o vermelho consistente pode ser observado

na posição de máximo de emissão obtida com o aumento da temperatura de crescimento da amostra. Esse efeito de confinamento quântico está em boa concordância com os pequenos tamanhos dos NDs apresentados na Fig. 41, e com o fato de ao aumentar a temperatura de crescimento o tamanho médio dos NDs também aumenta, reduzindo o efeito de confinamento e, assim, desviando a emissão para o vermelho. Além disso, uma grande assimetria é observada nas emissões, com um aumento lento da intensidade para baixas energias e uma rápida queda da intensidade após o máximo de emissão, em concordância com a forma das distribuições de tamanho dos NDs apresentadas na Fig. 41 (menor população de NDs pequenos e maior população de NDs grandes).

Junto com o espectro de emissão dos NDs, mostrado expressão (26) da seção 2.5 do Capítulo 2, poderíamos esperar observar a emissão proveniente da WL. Considerando que essa camada se comporta como um poço quântico 2D (QW) de largura de  $L$  e com barreira de potencial infinito, a energia de transição do primeiro estado excitado será dada pela expressão (22) da seção 2.5. Os valores encontrados na literatura para os parâmetros presentes nas expressões (22,26) para o CISe estão apresentados na Tabela III.

Tabela III: Parâmetros conhecidos para CISe *bulk* utilizados nas expressões (25-26).

Parâmetro	Valor	Referências
$E_g$	1,04 - 1,05 eV	[177, 161]
$m_e$	0,09 $m_0$	[178]
$m_h$	0,23 - 0,73 $m_0$	[179-182]
$\epsilon$	8,1 - 16 $\epsilon_0$	[179, 183]

Na faixa de composição das nossas amostras, i.e. pobres em Cu, os materiais Cu-In-Se tetragonais são capazes de manter a sua estrutura cristalina tetragonal, assim como, suas propriedades optoeletrônicas quase inalteradas [172]. Portanto, ao calcular as energias de transição para a camada WL, utilizamos os parâmetros iguais aos encontrados na literatura para CISe [161,177-183]. Para comparar os valores obtidos experimentalmente com o modelo de confinamento quântico 0D, a Fig. 45 mostra a menor energia de transição para um QD de CISe esférico, em função de seu raio  $R$ . Uma banda de valores é mostrada, devido à variação de valores obtidos na literatura para o CISe, como mostrado na tabela III. Os valores de energia de emissão 1,10, 1,069 e 1,05 eV, determinados experimentalmente estão mostrados em azul. Os valores obtidos experimentalmente estão em concordância com a faixa de energias esperadas para a emissão dos elétrons confinados nos NDs de CISe.

Para uma fina camada de CISe, com espessura de 1,3 nm, a emissão esperada utilizando a expressão (22) está entre 3,77 - 4,78 eV e cai para 2,18 - 2,49 eV para um QW com 2 nm de largura. Mesmo considerando as incertezas na determinação da espessura da WL para as nossas amostras, a energia de emissão esperada para o QW está significativamente acima da região observada nos espectros de PL e, portanto, mesmo considerando a simplicidade do modelo, a emissão observada não pode ser proveniente da camada WL. A concordância dos dados experimentais com o modelo de confinamento quântico 0D, junto com a alta energia esperada para a emissão do QW, corroboram a interpretação da banda de emissão larga e assimétrica observada nos espectros de PL como sendo originada do confinamento quântico dos portadores de carga nos NDs.

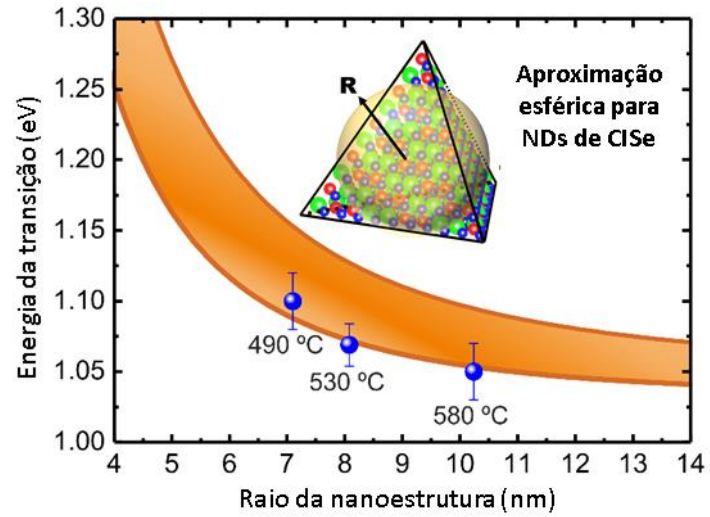


Fig. 45: Simulação da primeira energia de transição em função do tamanho dos NDs. A função (26) é mostrada para os parâmetros apresentados na tabela III. A região sombreada é devido à variação de valores para esses parâmetros presentes na literatura. Os valores de pico de emissão determinados experimentalmente para as amostras de NDs cobertos com CdS estão representados pelos pontos azuis.

### 3.3 Conclusões dos estudos das nanoestruturas de CISE

Foi desenvolvido um processo de deposição por coevaporação de nanoestruturas de CISE em substratos de Si. NWs e NDs de  $\text{CuInSe}_2$  tetragonal foram produzidos e caracterizados utilizando técnicas de microscopia eletrônica, difração de raios-X, fotoluminescência e espectroscopia de reflexão. No caso dos NWs, a mudança das condições de crescimento permite o controle da densidade de estruturas presentes na amostra, sem alterar a estrutura ou a qualidade cristalina do NWs. O potencial de aplicação em PV dessas amostras foi demonstrado através dos experimentos de PL e espectroscopia de refletividade, que mostram uma intensidade de emissão cerca de sete vezes maior e uma refletividade significativamente menor para a amostra com NWs, quando comparada à amostra de filme fino de referência. Adicionalmente, foi mostrado que o crescimento dos NWs é autocatalisado, não necessitando a introdução de uma nanopartícula externa (que pode ser prejudicial às propriedades optoeletrônicas do CISE) ou a fabricação de padrões no substrato, que aumentaria o custo e o tempo de produção de um dispositivo PV.

Para os NDs, foi observada uma dependência do tamanho médio e da densidade das nanoestruturas com a mudança da temperatura de crescimento. Foi observada a formação de uma WL pobre em Cu separando os NDs da camada amorfa de  $\text{SiO}_2$  do substrato. As emissões de PL observadas, em conjunto com os resultados do modelo teórico de confinamento quântico, mostram que as nanoestruturas possuem confinamento quântico e a posição de máximo de emissão da banda de NDs pode ser ajustada mudando a temperatura de crescimento da amostra (assim modificando o tamanho médio dos NDs). Essas amostras possuem potencial de aplicação em células PV de banda intermediária, onde seria possível ajustar o tamanho das nanoestruturas para construir um dispositivo com espectro de absorção mais adequado ao espectro de emissão solar.

Os processos apresentados nesse capítulo integram a tecnologia PV do CISE com os processos da indústria do Si, sem a utilização de técnicas como *wafer bonding*. Esse também é um importante passo para reduzir os custos de fabricação das células solares, que atualmente precisam da instalação de plantas completas e específicas para processamento da tecnologia a ser utilizada (CISE, CIGS, CdTe, etc.). Porém, ainda são necessários mais estudos para determinar com confiança o mecanismo de crescimento dos NWs de CISE autocatalisados, as propriedades da mudança no mecanismo de crescimento 2D-3D que ocorre no crescimento dos NDs e a influência da WL formada nas propriedades dos NDs.

# Capítulo 4:

## **Estudo dos filmes finos de CTSe.**

As amostras e os resultados apresentados neste capítulo foram obtidos no ano de 2015, utilizando as dependências do Departamento de Física - ICEX/UFMG. Esses resultados aguardam revisão e serão reunidos em forma de publicação científica.

#### 4.1 Crescimento e Morfologia.

Filmes finos policristalinos de  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  foram depositados sobre substratos de Si (100) cristalino por coevaporação dos elementos precursores Cu, Sn e Se em ambiente de UHV. Conforme descrito na seção 2.1.2, as amostras foram depositadas por 180 min a temperaturas de crescimento  $T_G$  variadas entre 400 °C e 530 °C. As temperaturas de efusão de cada célula foram mantidas constantes durante todo processo de crescimento, com as respectivas temperaturas indicadas na Tabela IV.

Tabela IV: Parâmetros de crescimento para as amostras de CTSe.

Amostra	$T_G$ (°C)	$T_{\text{Sn}}$ (°C)	$T_{\text{Cu}}$ (°C)	$T_{\text{Se}}$ (°C)
CTSe400	400	941	1000	180
CTSe450	450	941	1000	180
CTSe500	500	941	1000	180
CTSe530	530	941	1000	180

Após o crescimento as amostras foram removidas do sistema de deposição e apresentaram superfície homogênea, não especular e com coloração acinzentada. As amostras foram levadas ao Centro de Microscopia - UFMG para análise no microscópio eletrônico de varredura. Algumas imagens de SEM representativas para as amostras depositadas estão reunidas na Fig. 46, a seguir.

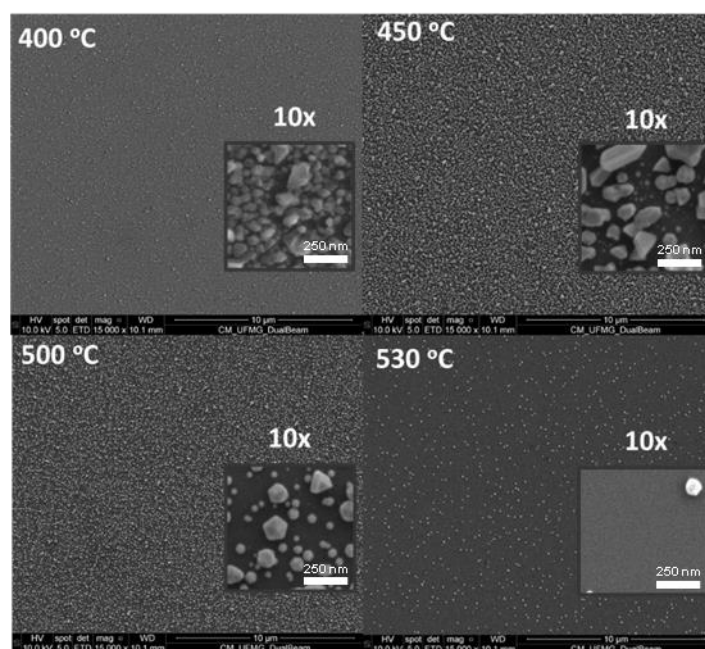


Fig. 46: Imagens de SEM para as amostras de CTSe crescidas com  $T_G = 400$  °C até 530 °C. O *insert* nas figuras representa ampliação de 10x das imagens.

Os filmes finos depositados apresentam cobertura homogênea da superfície do substrato. As amostras são policristalinas, com aspecto superficial rugoso, como pode ser visto nas imagens de SEM mostradas na Fig. 46. A superfície das amostras se torna rugosa a medida que  $T_G$  diminui, com a presença de grãos maiores. O aumento da rugosidade superficial é provavelmente devido à mudança na composição da superfície, com o surgimento de fases secundárias de  $\text{Cu}_x\text{Se}_y$ , que são conhecidas por se

formar superficialmente em calcopiritas de Cu crescidas a baixas temperaturas e em regimes ricos em Cu ou próximos do regime estequiométrico [78, 153-155]. A presença dessas fases é constatada nos difratogramas de raios-x, adquiridos no laboratório de cristalografia (LabCri) do Departamento de Física - ICEX/UFMG.

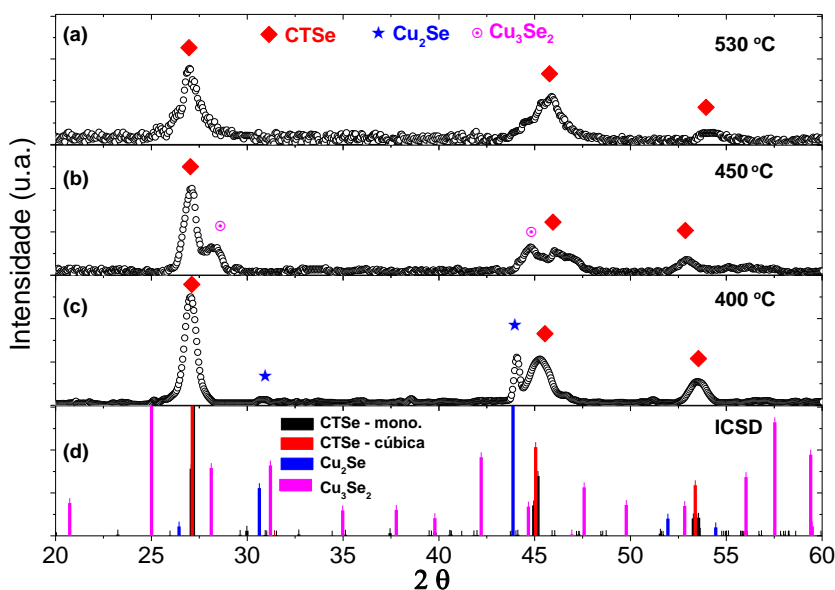


Fig. 47: Difratogramas de varredura  $2\theta$  para as amostras de CTSe, com ângulo de incidência fixo  $\theta_0 = 0,25^\circ$ . Em (a) difratograma para amostra CTSe530, (b) CTSe450 e em (c) CTSe400. Os difratogramas obtidos na base de dados ICSD [184-187] estão mostrados em (d).

Foram coletados difratogramas de raios-x a ângulos rasantes, onde a fonte é fixa em um ângulo  $\theta_0 = 0,25^\circ$  enquanto o detector é movimentado de 10 a  $90^\circ$ . A medida é realizada dessa forma, pois a incidência em ângulo rasante promove maior interação do feixe com a amostra de filme fino, aumentando a intensidade do sinal difratado pelo filme com respeito ao substrato. Os difratogramas obtidos para as amostras CTSe400-530 estão mostrados na Fig. 47 para região angular de interesse após remoção do ruído de fundo. Todas amostras apresentam os picos de Bragg para as fases  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , centrados nas posições indicadas na tabela V. Nessa tabela também estão indicadas as posições esperadas para a fase  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  monoclinica [184], para a fase cúbica [185] e para as fases secundárias de  $\text{Cu}_x\text{Se}_y$  [186,187] identificadas nos difratogramas, com seus respectivos índices de Miller [hkl].

Para análise do comportamento do tamanho médio de cristalitos e microstrain usando a expressão (5) (Capítulo 2), foram utilizadas as posições e larguras à meia altura (FWHM) dos picos de difração em  $2\theta = 27,04^\circ$  e  $53,6^\circ$ , devido à dificuldade em separar as contribuições das fases secundárias na região  $2\theta \approx 45,3^\circ$ . O alargamento instrumental dos picos de difração foi obtido através da coleção do difratograma de uma amostra padrão de Si utilizando as mesmas condições de medida utilizadas para cada amostra. Após a deconvolução do alargamento instrumental  $\beta_i$ , consideramos que o alargamento resultante  $\beta_r$  do pico de difração é devido à apenas ao tamanho finito dos cristalitos  $D$  e microstrain  $C_\epsilon$ .

Tabela V: Identificação dos picos de difração de Bragg mostrados na Fig. 47.

XRD	CTSe mono. [184]		CTSe cúbica [185]		Cu <sub>2</sub> Se [186]		Cu <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> [187]	
	2θ (graus)	hkl	2θ (graus)	hkl	2θ (graus)	hkl	2θ (graus)	hkl
27,04 ± 0,02 <sup>a</sup>	27,07	200	27,13	111				
	27,16	002						
	27,19	131						
28,32 ± 0,02 <sup>b</sup>						28,11	020	
30,87 ± 0,02 <sup>c</sup>					30,63	200		
44,55 ± 0,05 <sup>b</sup>					43,89	202		
45,3 ± 0,1 <sup>a</sup>	44,95	202	45,05	202				
	45,06	331						
	45,11	060						
	45,17	133						
46,11 ± 0,03 <sup>b</sup>	46,05	152						
46,8 ± 0,2 <sup>b</sup>						46,9	102	
53,01 ± 0,02 <sup>b</sup>						52,83	112	
53,6 ± 0,1 <sup>a</sup>	53,28	331	53,38	311				
	53,38	133						
	53,41	260						
	53,46	062						
	53,55	333						

<sup>a</sup> Valores médios de (a)-(c).

<sup>b</sup> Apenas em (b).

<sup>c</sup> Apenas em (c).

Aplicando a expressão (5) para esses picos de Bragg, em cada difratograma temos um sistema de duas equações lineares, que pode ser facilmente resolvido para as duas incógnitas  $D$  e  $C_\epsilon$ . Os valores de tamanho médio dos cristalitos obtidos resolvendo o sistema linear de equações para cada amostra estão mostrados na Tabela V. Os valores de desvio apresentados foram estimados utilizando as larguras dos picos de difração da amostra e do padrão de Si. A largura dos picos de Bragg para a fase CTSe aumenta à medida que a temperatura de crescimento diminui, indicando uma diminuição do tamanho médio dos cristalitos presentes na amostra enquanto o valor do coeficiente de *microstrain* obtido permanece constante. A análise do tamanho médio de cristalito para as fases secundárias de Cu<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>, não pode ser realizada de forma confiável, devido à superposição dos picos de difração, da largura desses picos ser similar ao alargamento instrumental e ao grande tamanho dos grãos observados nas Fig. 46 e 48 (em torno de 200 nm de diâmetro médio). A expressão (5) é uma aproximação empírica válida para tamanhos de cristalitos de até, aproximadamente, 100 nm [188].

Tabela VI: Tamanho médio de cristais e microstrain nas amostras de CTSe.

Amostra	θ (graus)	β <sub>r</sub> (graus)	D (nm)	C <sub>ε</sub> (%)
CTSe530	13,52	0,042	14 ± 3	12 ± 3
	27,11	0,078		
CTSe450	13,53	0,037	20 ± 4	12 ± 3
	26,49	0,070		
CTSe400	13,52	0,028	30 ± 6	10 ± 2
	26,76	0,054		

Tanto as imagens de SEM das amostras quanto as características dos difratogramas de raios-x, que sugerem cristaltos muito grandes para as fases secundárias, indicam que as amostras apresentam um filme fino de CTSe (compacto e formado por grãos e cristaltos pequenos) recoberto por grãos grandes das fases secundárias. Para confirmar essa hipótese as amostras foram levadas ao Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física - UFMG/ICEx para a realização de experimentos de microscopia por sonda. Pequenos pedaços foram colados em um porta-amostras condutor utilizando tinta prata, para possibilitar a realização do aterramento da amostra em relação a sonda condutora utilizada nos experimentos. O microscópio Bruker Veeco NanoScope IV foi utilizado para aquisição das imagens mostradas na Fig. 48. Para as imagens de microscopia de força atômica (AFM) foi utilizado o modo *tapping* e para as imagens de microscopia de força eletrostática (EFM), foi aplicado um potencial entre a sonda (aterrada) e a amostra (+3V) e mantida uma separação (*lift-height*) entre a superfície da amostra e a sonda de 50 nm. Nesse modo, a sonda primeiro obtém o perfil de alturas da amostra e numa segunda passagem usa esse perfil para manter a separação entre a sonda e a amostra. No modo EFM, o *cantilever* é posto a vibrar com frequência próxima a frequência de ressonância e, ao varrer a superfície, a interação entre a sonda condutora e a polarização da superfície altera a frequência de ressonância do sistema. O desvio em frequência, que é proporcional ao gradiente de força eletrostática, é coletado para formar a imagem de EFM [189]. A polarização da superfície gerada pela aplicação do potencial tem seu módulo dependente das propriedades de condução local da amostra. As regiões que são mais isolantes de carga devem apresentar uma polarização com resposta lenta a mudança de intensidade de campo elétrico, assim o desvio da frequência de oscilação deve ser maior para essas regiões. Essas regiões devem aparecer na imagem de EFM com contraste claro, enquanto que as regiões menos isolantes devem aparecer com contraste escuro na imagem [189].

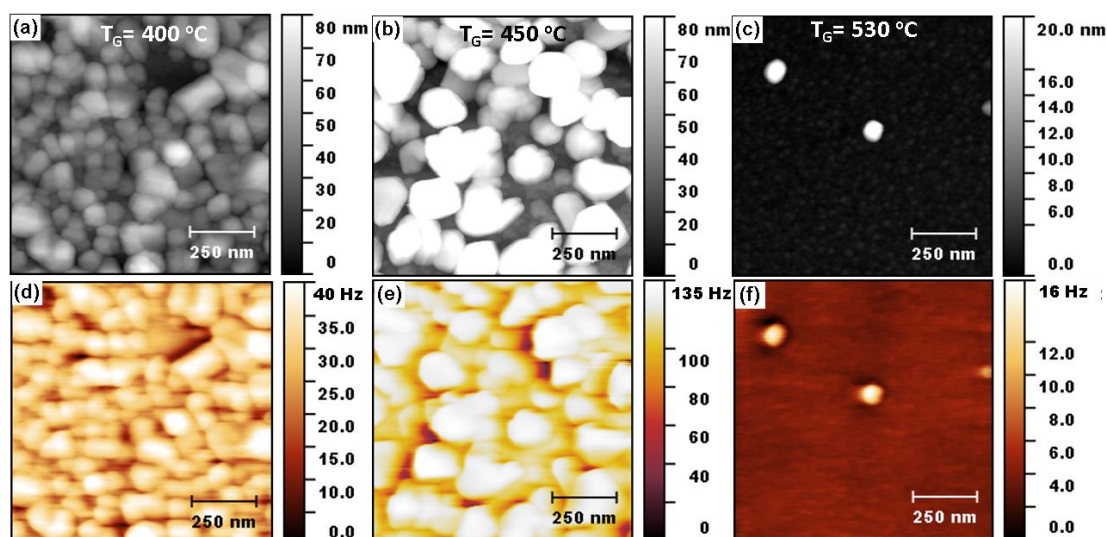


Fig. 48: Imagens de AFM e EFM para as amostras de filmes finos de CTSe. (a)-(c) Topologia em modo *tapping* para as amostras CTSe400, CTSe450 e CTSe 530, respectivamente. (d)-(f) Imagens de EFM para as amostras CTSe400, CTSe450 e CTSe 530, respectivamente.

Foram adquiridas imagens de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  com  $256 \times 256$  pontos, nos dois modos de varredura para regiões representativas das amostras CTSe400, CTSe450,

CTSe500 (não mostrada aqui) e CTSe 530. Na Fig. 48 (a)-(c) podemos observar a mudança da morfologia superficial das amostras a medida que a temperatura de crescimento aumenta, como observado por SEM. A amostra crescida a menor temperatura apresenta uma cobertura por grãos grandes sob uma camada rugosa de grãos pequenos, em (a). Porém, ao aumentar a temperatura de crescimento o número e tamanho dos grãos grandes da cobertura diminuem e a camada de grãos pequenos se torna menos rugosa, em (c). Ao comparar as imagens de AFM na Fig. 48 (a) com EFM, em (d), notamos que os grãos grandes em (a) também apresentam um sinal maior de EFM (40 Hz ou mais) em quanto que os grãos pequenos apresentam um sinal de EFM ~1.5x menor (~25 Hz). Com o aumento da temperatura de crescimento, o contraste entre a cobertura de grãos grandes e o filme de grãos pequenos fica mais evidente com um contraste de EFM maior, cerca de 2x, veja (c) e (f). As diferenças morfológicas e de contraste de EFM entre as duas estruturas (grãos grandes e grãos pequenos) é compatível com a interpretação da formação de um filme fino, compacto, e de pequenos grãos de CTSe (semicondutor de bandgap baixo, 0.4 eV [82]) coberto com grãos grandes de  $Cu_xSe_y$  (semicondutores mais isolantes com bandgap entre 1.4 e 2.4 eV [190, 191]).

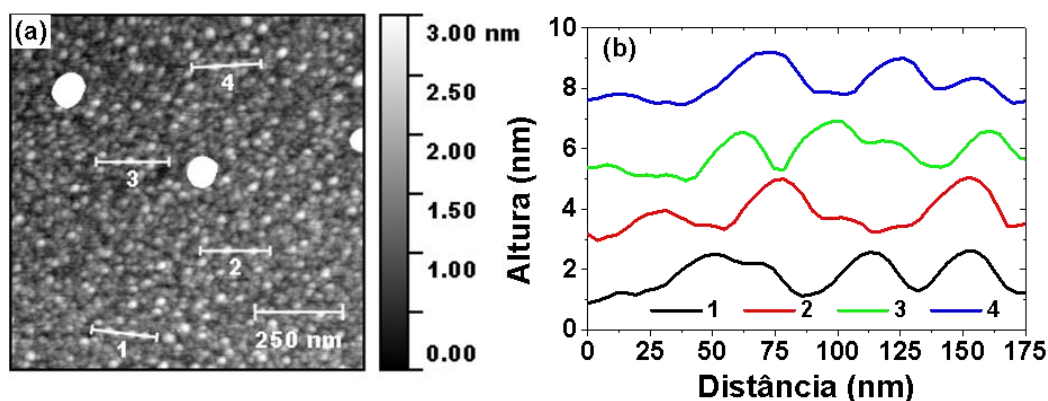


Fig. 49: Perfis de linha de AFM para a amostra CTSe530. Em (a) imagem de topologia com escala de cores ajustada para ressaltar a morfologia do filme fino de CTSe. Em (b) perfis de linha indicados em (a).

Na Fig. 49 (a), a escala de cores foi ajustada para mostrar a morfologia da superfície do filme fino. Os perfis de linha mostrados em (b), mostram um filme fino composto por pequenos cristais, com diâmetros inferiores a 50 nm, compatíveis com a análise de tamanho médio de cristais apresentada na tabela VI.

## 4.2 Análise por Elipsometria Espectroscópica

Como mostrado Fig. 11 da seção 1.2, os difratogramas de raios-x para as fases cúbica e monoclinica de CTSe e para o composto CZTSe são praticamente indistinguíveis, portanto o emprego de técnicas de difração para diferenciação e identificação dessas fases é impraticável em processos de produção, como por exemplo em uma linha de produção de dispositivos PV. A técnica de VASE é proposta para identificar a presença das fases ternárias de CTSe nesse tipo de amostras [82], já que é uma técnica rápida, de fácil implementação e não destrutiva, que pode inclusive ser implementada para monitoramento do crescimento dos filmes em tempo real. Para isso é necessário

obter uma parametrização confiável da função dielétrica do material, para ser implementada no modelo de camadas exigido para interpretação dos dados de VASE.

Em [82] amostras de CTSe de fase cristalina cúbica são investigadas por SE e uma proposta de parametrização para a função dielétrica, composta por de 6 osciladores do tipo Tauc-Lorentz é apresentada, obtendo uma energia de *bandgap* de 0,387 eV. Em [96], as propriedades óticas do CTSe de fase monoclinica são também investigadas por SE. A melhor parametrização para a função dielétrica do material obtida neste trabalho é composta de 9 osciladores de Tauc-Lorentz, com valor de *bandgap* de 0,49 eV. Esse resultado é bem distinto do apresentado por Hirate et al. [82] e contradiz os resultados de [81], onde Zhai et al. encontraram, através de cálculos de primeiros princípios, um *bandgap* de 0,39 eV e afirmam que as propriedades óticas do CTSe devem independe da fase cristalina. No presente estudo, escolhemos a parametrização proposta por Hirate et al. por produzir ajustes com valores menores de MSE para as nossas amostras e por possuir parâmetros como as energias  $E_0$  que são corroboradas por cálculos de primeiros princípios da estrutura eletrônica para o CTSe.

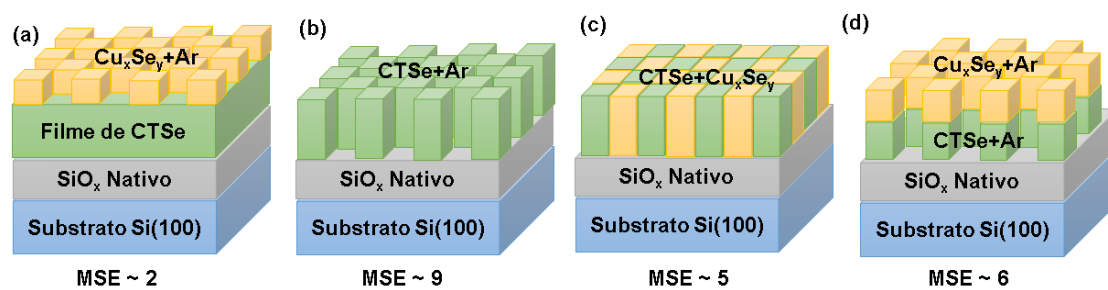


Fig. 50: Modelos de camadas testados para as amostras de filmes finos de CTSe. (a) Um filme fino de CTSe sobre substrato de Si é coberto por cristais de seleneto de cobre, (b) o filme de CTSe é poroso, (c) as duas fases cristalinas CTSe e  $\text{Cu}_x\text{Se}_y$  coexistem no filme fino depositado e (d) o filme de CTSe é poroso e está coberto por cristais de selenetos de cobre. O erro médio quadrático obtido está indicado abaixo de cada modelo.

Tabela VII: Parâmetros apresentados em [82], utilizados aqui como tentativa inicial para o ajuste do modelo nas amostras produzidas no presente trabalho.

$E_0$ (eV)	A (eV)	$\Gamma$ (eV)	$E_g$ (eV)
0,684	5,27	1,084	0,387
1,768	7,19	1,491	0,411
2,257	28,80	1,467	1,249
3,216	89,53	4,499	1,908
3,917	49,14	1,508	2,517
4,333	93,36	0,544	4,093

Na Fig. 50 estão indicados os modelos de camadas propostos para a interpretação dos dados de VASE. O substrato utilizado em todos modelos é representado por uma camada infinita de Si(100) coberta com uma fina camada de  $\text{SiO}_x$  nativo (de 1~2 nm de espessura). As parametrizações das funções dielétricas para essas camadas foram obtidas na base de dados do programa CompleteEASE [192]. Para o filme de CTSe foi utilizada a parametrização para a função dielétrica proposta por Hirate et al. [82], mostrada na tabela VII. Para a camada de rugosidade superficial, foi utilizada a

aproximação de Bruggeman de meio efetivo (EMA) [193,194], onde a camada é constituída de 50 % do material  $Cu_xSe_y$  e 50 % de ar. Para representar a função dielétrica do  $Cu_xSe_y$  foi utilizada como parâmetro de entrada uma parametrização para a fase  $CuO$ , semicondutora com *bandgap*  $\sim 1.3$  eV [195] (valor próximo ao esperado para as fases  $Cu_xSe_y$  observadas nos difratogramas de raios-x [190,191]), disponível na base de dados do programa e composta por um oscilador do tipo Tauc-Lorentz.

Os dados de VASE obtidos para a amostra CTSe530 foram ajustados usando os modelos de camadas na Fig. 50 (a)-(d) e o conjunto de osciladores proposto por Hirate et al. [82] como tentativa inicial para os ajustes. O modelo de camadas mostrado em (a) foi escolhido para ajustar os dados de VASE obtidos para todos os filmes finos depositados, pois apresenta menor valor de MSE para todas amostras (Tabela A-I no apêndice A), está de acordo com a morfologia das amostras observadas nas imagens de SEM, AFM e EFM (Fig. 46, 48-49) e, também, inclui a existência de fases secundárias superficiais de  $Cu_xSe_y$  em acordo com os resultados de XRD e EFM (Fig. 47 e 48). Entretanto, para confirmar a validade do modelo de camadas, serão necessários experimentos de TEM em seção transversal para comprovar a existência do filme fino contínuo de CTSe, sua composição química, assim como a composição química dos cristais superficiais. Os detalhes dos ajustes dos dados de VASE com os diferentes modelos podem ser encontrados no Apêndice A.

A função dielétrica parametrizada para a amostra CTSe530 foi obtida após iterar o modelo até a convergência matemática para um valor mínimo de desvio médio quadrático (MSE). Essa parametrização obtida foi então usada para ajustar os dados de  $\Psi$  e  $\Delta$  para as demais amostras, deixando livres como parâmetro de ajuste apenas a espessura de cada camada. Os parâmetros obtidos para a amostra CTSe530 estão mostrados na Tabela VII e apresentam pequenas diferenças entre os valores propostos por Hirate. As energias de *bandgap* foram usadas para relacionar os osciladores com os pontos críticos (CP) da estrutura eletrônica do material [82, 196] e também estão indicadas na tabela VIII.

Tabela VIII: Parâmetros obtidos para a parametrização da função dielétrica complexa para a amostra CTSe530.

	$E_0$ (eV)	A (eV)	$\Gamma$ (eV)	$E_g$ (eV)	CP
Osc. 1	0,684	1,22	0,397	0,387	Transições no ponto $\Gamma$ [196].
Osc. 2	1,742	13,03	1,372	0,411	
Osc. 3	4,219	11,87	0,452	1,08	$E_1$ [82].
Osc. 4	5,164	5,31	0,501	1,809	Transições no ponto M [196].
Osc. 5	3,339	106	0,343	2,463	Transições no ponto A [196].
Osc. 6	3,737	141	0,951	2,537	$E_2$ [82].

As energias  $E_g$  são estão relacionadas com os valores de energia para os quais a função densidade de estados (DOS) conjunta diverge ou é descontínua. Na Fig. 51 a seguir, está representada o diagrama de bandas para a estrutura eletrônica do CTSe junto com as transições identificadas na tabela VIII. Como pode ser visto comparando os valores apresentados nas tabelas VII e VIII e ao observar a Fig. 51, com poucas diferenças entre os valores apresentados por Hirate et al., nosso conjunto de parâmetros coincide com as energias esperadas para a separação das bandas ( $E_g$ ) nos pontos de alta simetria  $\Gamma$ , A, M e Z da estrutura eletrônica do CTSe.

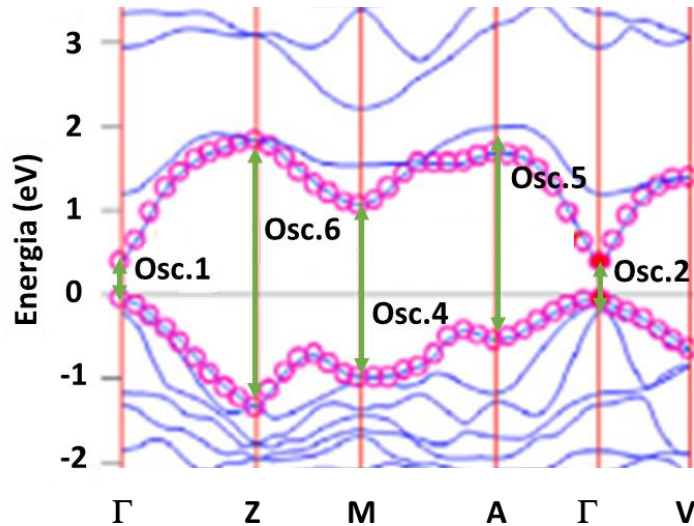


Fig. 51: Pontos críticos na estrutura eletrônica do CTSe. Diagrama da estrutura eletrônica para o CTSe obtida em [196] por cálculos de primeiros princípios. Na figura estão indicados os pontos críticos que correspondem aos osciladores da parametrização da função dielétrica, utilizada nesse trabalho. Adaptado de [196].

Na Fig. 52 estão representados os valores obtidos os ângulos elipsométricos  $\Psi$  e  $\Delta$  para a medida de VASE da amostra CTSe530. O ângulo de incidência da luz foi varrido com passo de  $5^\circ$ , de  $55^\circ$  a  $70^\circ$  e resolução espectral de  $\sim 6,5$  meV; essas condições experimentais foram mantidas para as demais amostras. Os valores de  $\Psi$  e  $\Delta$  ajustados a partir do modelo apresentado na tabela V com menor MSE está representado por linhas pretas. Uma excelente concordância ente medida experimental e modelo ajustado pode ser vista na figura para toda região espectral analisada.

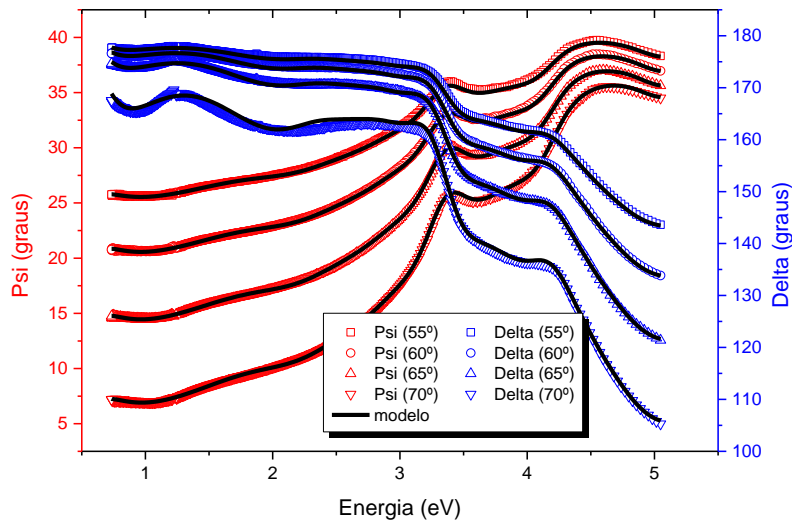


Fig. 52: Ajuste da variação dos ângulos elipsométricos  $\Psi$  e  $\Delta$  obtidos por VASE para a amostra CTSe530.

Para as amostras CTSe450 e CTSe400, a parametrização mostrada na tabela VII foi usada como tentativa inicial para os ajustes, tendo como parâmetros livres apenas a espessura das camadas: Óxido nativo  $\text{SiO}_x$  (entre 1 e 2 nm), Filme de CTSe

(entre 50 e 150 nm) e camada de  $\text{Cu}_x\text{Se}_y$  (entre 0 e 40 nm). Posteriormente, os parâmetros amplitude  $A$  e largura  $\Gamma$  dos osciladores foram ajustados para redução do MSE. A espessura da camada de óxido de Si nativo mostrou variação menor que 0,1 nm nos ajustes, mostrando a boa qualidade dos substratos de Si utilizados. Apesar de ser esperada uma variação do valor do *bandgap* do material depositado com a mudança da temperatura de crescimento, o valor de *bandgap* do filme de CTSe foi mantido fixo na parametrização. Para diversos materiais semicondutores crescidos por MBE, a relação entre a temperatura de crescimento e o valor de *bandgap* é bem conhecido [198]. Essa variação do *bandgap* aparente é usualmente atribuída à presença de defeitos cristalinos (substitucionais e vacâncias, por exemplo) [199, 200], à formação de fases cristalinas distintas [198, 201] ou aos mecanismos de relaxação de *strain* no filme [202]. Todos esses mecanismos devem atuar de forma distinta de acordo com a temperatura em que o filme é depositado [202, 203].

Para o sistema  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , cálculos de primeiros princípios de energia de formação das vacâncias  $V_{\text{Cu}}$ ,  $V_{\text{Sn}}$  e  $V_{\text{S}}$ , sugerem que a formação de  $V_{\text{S}}$  (que não introduz níveis eletrônicos de defeito dentro do *bandgap* do material) seria favorecida ao aumentar a temperatura de crescimento do filme em regimes ricos em Cu e S [204]. Portanto, uma variação na energia de *bandgap* ótico devido à mudança na concentração desses defeitos não é esperada. Além disso, a formação de  $V_{\text{Cu}}$  e  $V_{\text{Sn}}$  não afeta significativamente o *bandgap* do material [205]. Ainda, a análise dos difratogramas de raios-x mostrados na seção anterior mostra que os filmes depositados não apresentam variação expressiva no valor do coeficiente de *microstrain* (tabela VI) e a faixa de temperaturas utilizada não é suficientemente grande para a formação de fases cristalinas ternárias distintas do sistema Cu-Sn-Se [206]. Portanto, a possível variação do *bandgap* ótico dos filmes finos de CTSe depositados foi desconsiderada para a análise de VASE.

A tabela IX mostra os valores obtidos para as espessuras das camadas de CTSe e  $\text{Cu}_x\text{Se}_y+\text{Ar}$ , consideradas como parâmetros livres para serem ajustados, assim como o valor do MSE para cada amostra. Os valores apresentados para as incertezas de medida são os fornecidos pelo programa CompleteEASE após a convergência do modelo para o mínimo MSE.

Tabela IX: Espessuras das camadas de CTSe e  $\text{Cu}_x\text{Se}_y+\text{Ar}$  obtidas para os diferentes filmes finos de CTSe depositados.

Amostra	Espessura CTSe (nm)	Espessura $\text{Cu}_x\text{Se}_y+\text{Ar}$ (nm)	MSE
CTSe530	56,2±0,2	6,1±3	2,8
CTSe500	62,0±0,8	24±11	1,39
CTSe450	69±1	49±4	1,928
CTSe400	90±1	47±2	3,04

Os valores apresentados na tabela IX também estão mostrados graficamente na Fig. 53, onde pode-se notar um decaimento exponencial da espessura do filme com o aumento da temperatura de crescimento. Esse comportamento é esperado, já que, ao aumentar a temperatura de crescimento, a taxa de reevaporação das espécies moleculares na superfície em crescimento da amostra é aumentada [143]. No detalhe da figura também é mostrado como a espessura da camada rugosa de  $\text{Cu}_x\text{Se}_y+\text{Ar}$  diminui conforme  $T_G$  é aumentada, em concordância com o comportamento observado nas imagens de SEM e nos difratogramas de raios-x. Ao aumentar a temperatura uma menor quantidade de fases secundárias está presente na superfície da amostra, diminuindo a rugosidade superficial.

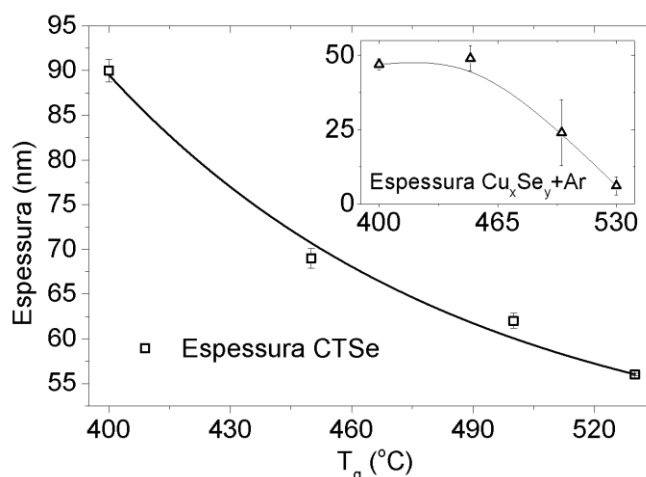


Fig. 53: Espessuras dos filmes finos de CTSe obtidas por VASE. A linha preta representa uma curva de decaimento exponencial para guiar os olhos. No detalhe da figura é mostrado o comportamento da rugosidade superficial do filme com a variação da temperatura.

Ao comparar as curvas para o coeficiente de extinção (parte imaginária da função dielétrica) para o CTSe e CZTSe, mostradas na Fig. 54 (a) e (b), respectivamente, notamos similaridades para as regiões de altas energias, porém uma diferença significativa é encontrada para a região abaixo de 1 eV. No CZTSe a absorção cai rapidamente para zero valores menores que o *bandgap* ótico do material (entre 1,0 e 1,5 eV [207]) enquanto que no CTSe há o surgimento de uma banda de absorção (osc1 mostrado em vermelho na Fig. 54 (a) que se estende além dos limites de detecção do elipsômetro utilizado. Essa banda é devida ao *bandgap* fundamental do material em torno de 0,39 eV [82,196,197] e poderia ser utilizada para identificação da presença das fases ternárias de CTSe em filmes finos de CZTSe. Ainda, como as propriedades de absorção de luz são comparáveis, com diferenças apenas na região de baixas energias, o controle da formação das fases ternárias em filmes finos de CZTSe poderia ser utilizado para engenharia de *bandgap* para produzir dispositivos PV de maior eficiência.

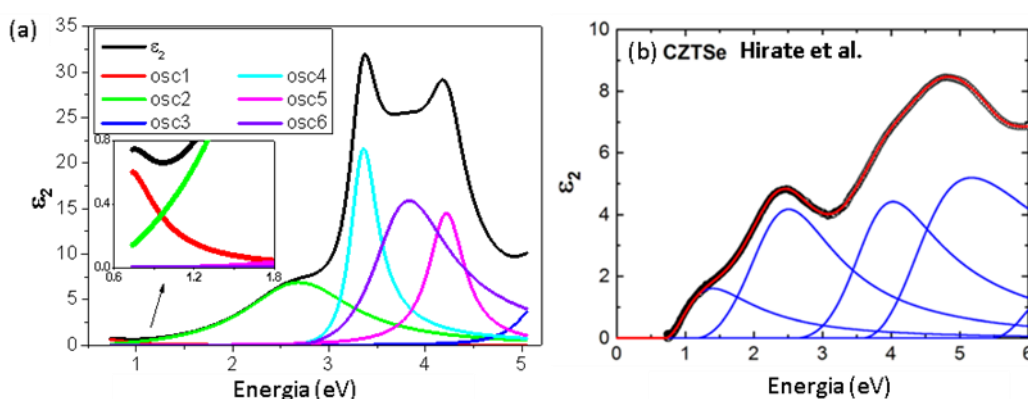


Fig. 54: Parte imaginária da função dielétrica  $\epsilon_2$  para a parametrização obtida para CTSe e CZTSe. Em (a) é mostrada  $\epsilon_2$  e sua parametrização para a amostra CTSe530 e em (b) é mostrada a parametrização obtida em [82] para CZTSe com 5 osciladores de Tauc-Lorentz.

### 4.3 Conclusões sobre os estudos dos filmes finos de CTSe

Filmes finos de CTSe foram obtidos por coevaporação em ambiente de UHV, utilizando substratos cristalinos de Si. A presença de fases cristalinas secundárias de  $\text{Cu}_x\text{Se}_y$  nas amostras crescidas a baixas temperaturas foi confirmada por experimentos de difração de raios-x. Essas fases podem ser reduzidas ou eliminadas através da deposição a temperaturas em torno de 530 °C. Alguns aspectos morfológicos da superfície foram determinados por microscopia eletrônica de varredura e utilizados para compor o modelo de camadas proposto para a análise por elipsometria espectroscópica. Utilizando diversos modelos de camadas e a parametrização proposta por Hirate et al. [82] como ponto inicial para os ajustes foi obtida uma parametrização para a função dielétrica que ajusta com precisão os valores obtidos por VASE e os osciladores presentes no modelo são consistentes com os pontos críticos da estrutura eletrônica do material obtidos por cálculos de primeiros princípios em [82,199-200].

A partir da medida de elipsometria espectroscópica seria possível detectar a presença das fases ternárias monoclinica e cúbica de CTSe nos filmes finos do composto CZTSe, eliminando o problema da dificuldade de identificação dessas fases através de técnicas de difração. A identificação é possível devido ao baixo *bandgap* fundamental dessas fases, que pode ser facilmente identificado através da medida da função dielétrica complexa do filme fino. Assim absorção de luz do material CTSe e do composto CZTSe é comparável, com pequenas diferenças nas posições dos picos de absorção e na energia de início da absorção. Dessa forma, o controle da formação de fases ternárias no composto CZTSe poderia ser utilizado para engenharia de *bandgap* para fabricar dispositivos PV.

## Considerações finais

Neste trabalho apresentamos técnicas de produção e propriedades de materiais e nanoestruturas como alternativas para aplicação em dispositivos PV de segunda e terceira geração. No Capítulo 3, foram apresentados os processos desenvolvidos para a deposição por coevaporação em vácuo de nanoestruturas de CISE em substratos de Si, cobertos com camada de óxido de Si nativo com o objetivo de produzir nanoestruturas de boa qualidade cristalina utilizando métodos de produção compatíveis com os utilizados para a produção de células solares de alta eficiência. As nanoestruturas foram caracterizadas utilizando técnicas de microscopia eletrônica, difração de raios-X, fotoluminescência e espectroscopia de reflexão. Os resultados apresentados, como baixa refletância (no caso dos NWs) e controle da região de emissão (no caso dos NDs), mostram o potencial das nanoestruturas de CISE para a aplicação em dispositivos PV de terceira geração. Adicionalmente foi mostrado que o crescimento dos NWs é autocatalisado, não necessitando a introdução de uma nanopartícula externa (que pode ser prejudicial as propriedades optoeletrônicas do CISE).

Os processos apresentados no Capítulo 3 integram a tecnologia PV do CISE com os processos da indústria do Si, sem a utilização de técnicas como *wafer bonding*. Esse também é um importante passo para reduzir os custos de fabricação das células solares, que atualmente precisam da instalação de plantas completas e específicas para processamento da tecnologia a ser utilizada (CISE, CIGS, CdTe, etc.). Porém ainda são necessários mais estudos para determinar com confiança o mecanismo de crescimento dos NWs de CISE autocatalisados, os mecanismos da transição 2D-3D que ocorre no crescimento dos NDs e a influência da WL nas propriedades dos NDs.

Além disso, como alternativa as tecnologias de CISE cujo custo de produção está atrelado à escassez de In e a concorrência do uso do elemento para a indústria de displays sensíveis ao toque, no Capítulo 4 estudamos as propriedades da fase ternária CTSe, que pode ser formada como fase minoritária durante a fabricação da camada absorvedora de CZTSe em células solares dessa tecnologia. A presença de grãos dessas fases ternárias pode ser prejudicial ao desempenho do dispositivo, pois são fases com bandgap baixo ( $\sim 0,4$  eV), podendo formar curto circuitos na camada absorvedora do dispositivo. Nesse estudo mostramos como a técnica de VASE pode ser utilizada identificar a presença de fases CTSe e apresentamos uma parametrização para a função dielétrica complexa do material, com pequenas modificações em relação à apresentada por Hirate [82].

Com o grande aumento no consumo mundial de energia, especialmente nos países em desenvolvimento, as fontes de energia renovável serão cada vez mais representativas para alterar o modelo atual de produção de energia primária (que hoje é baseado em combustíveis fósseis). A energia fotovoltaica (PV) certamente terá papel fundamental na composição da matriz energética do futuro e as regiões consideradas de terceiro mundo, devem aproveitar o potencial energético solar que possuem para impulsionar seu crescimento econômico e social.

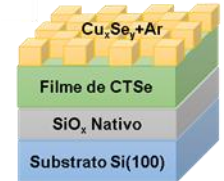
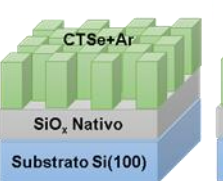
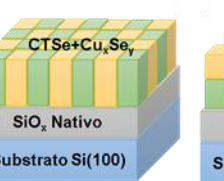
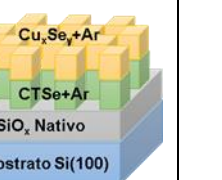


# **Apêndice A:**

**Detalhes dos ajustes de VASE**

A tabela A-I mostra os valores de MSE obtidos para cada amostra utilizando os diversos modelos de camadas propostos. Para o caso do modelo composto por substrato + camada de filme CTSe poroso, o processo de iteração do modelo é interrompido após atingir o máximo de iterações permitidas ( $10^4$  iterações), sem obter convergência para um valor mínimo de MSE.

Tabela A-I: Valores de MSE obtidos para cada modelo de camadas ao ajustar as amostras de filmes finos de CTSe.

Modelo \ Amostra	Modelo			
				
CTSe530	2.08	9.20*	5.55	6.05
CTSe500	1.39	12.94*	14.33	7.34
CTSe450	1.93	24.60*	17.65*	9.76
CTSe400	3.04	23.14*	23.42*	6.61

\* O modelo não converge após  $10^4$  iterações ou converge para valores de parâmetros não físicos.

### Amostra CTSe500

A Fig. A-1 mostra os valores obtidos por VASE para os ângulos elipsométricos  $\Psi$  e  $\Delta$  para a amostra CTSe 500. Em preto está representado o ajuste do modelo utilizado sobre os dados. Os parâmetros obtidos após iteração do modelo até atingir um MSE mínimo, estão mostrados na tabela A-II.

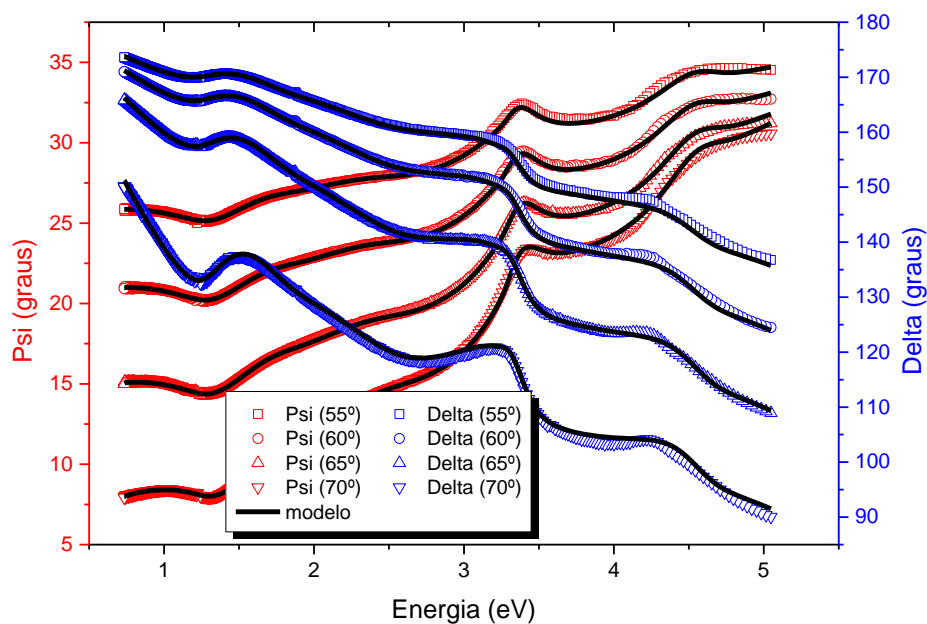


Fig. A-1: Ajuste da variação dos ângulos elipsométricos  $\Psi$  e  $\Delta$  obtidos por VASE para a amostra CTSe500.

Tabela A-II: Parâmetros obtidos para a parametrização da função dielétrica complexa para a amostra CTSe500.

	$E_0$ (eV)	A (eV)	$\Gamma$ (eV)	$E_g$ (eV)
Osc. 1	0,684	4,7	3,36	0,387
Osc. 2	1,742	1,2	1,09	0,411
Osc. 3	4,219	50	1,53	1,08
Osc. 4	5,164	95	0,26	1,809
Osc. 5	3,339	5,3	0,61	2,463
Osc. 6	3,737	116	3,2	2,537

### Amostra CTSe450

A Fig. A-2 mostra os valores obtidos por VASE para os ângulos elipsométricos  $\Psi$  e  $\Delta$  para a amostra CTSe 450. Em preto está representado o ajuste do modelo utilizado sobre os dados. Os parâmetros obtidos após iteração do modelo até atingir um MSE mínimo, estão mostrados na tabela A-III.

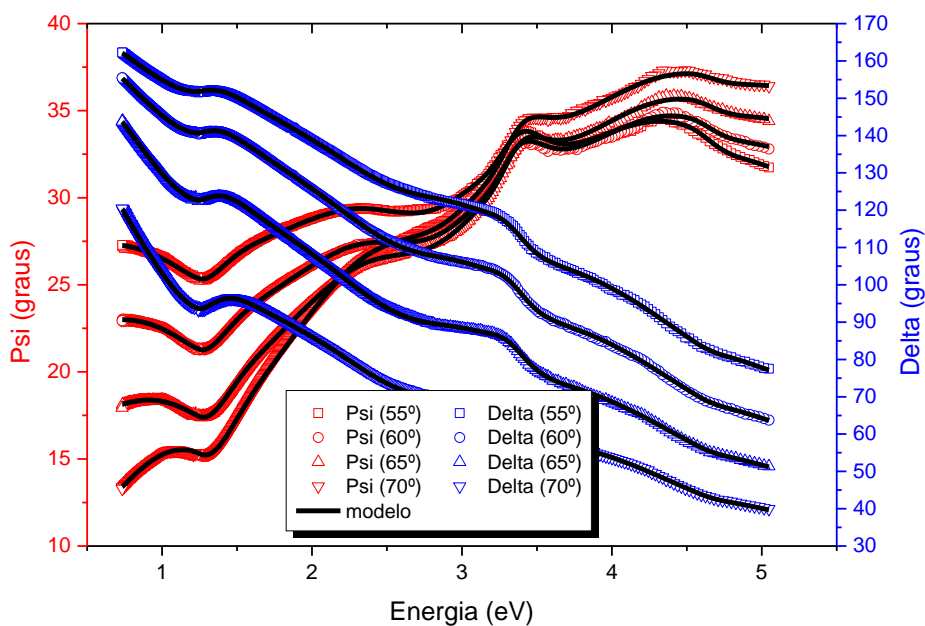


Fig. A-2: Ajuste da variação dos ângulos elipsométricos  $\Psi$  e  $\Delta$  obtidos por VASE para a amostra CTSe450.

Tabela A-III: Parâmetros obtidos para a parametrização da função dielétrica complexa para a amostra CTSe450.

	$E_0$ (eV)	A (eV)	$\Gamma$ (eV)	$E_g$ (eV)
Osc. 1	0,684	15,5	1,77	0,387
Osc. 2	1,742	16,3	0,10	0,411
Osc. 3	4,219	94	1,77	1,08
Osc. 4	5,164	16,2	0,35	1,809
Osc. 5	3,339	76	1,55	2,463
Osc. 6	3,737	183	2,63	2,537

## Amostra CTSe400

A Fig. A-3 mostra os valores obtidos por VASE para os ângulos elipsométricos  $\Psi$  e  $\Delta$  para a amostra CTSe 400. Em preto está representado o ajuste do modelo utilizado sobre os dados. Os parâmetros obtidos após iteração do modelo até atingir um MSE mínimo, estão mostrados na tabela A-IV.

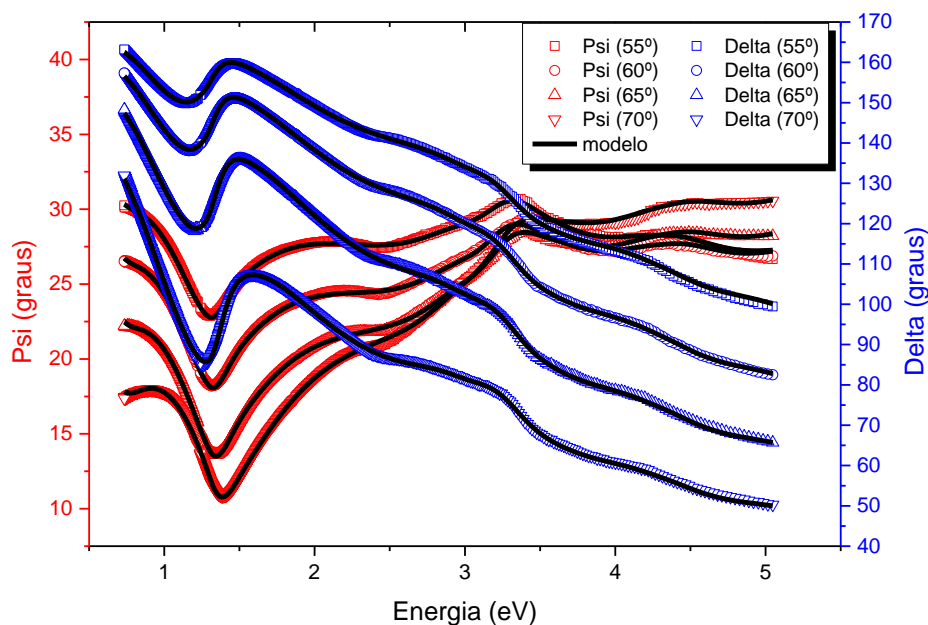


Fig. A-3: Ajuste da variação dos ângulos elipsométricos  $\Psi$  e  $\Delta$  obtidos por VASE para a amostra CTSe400.

Tabela A-IV: Parâmetros obtidos para a parametrização da função dielétrica complexa para a amostra CTSe400.

	$E_0$ (eV)	A (eV)	$\Gamma$ (eV)	$E_g$ (eV)
Osc. 1	0,684	10,9	0,23	0,387
Osc. 2	1,742	9,5	0,56	0,411
Osc. 3	4,219	104	1,34	1,08
Osc. 4	5,164	11,8	0,51	1,809
Osc. 5	3,339	40,9	1,99	2,463
Osc. 6	3,737	237	2,89	2,537



# **Apêndice B:**

**Artigos científicos produzidos**

# Artigos científicos produzidos

A lista a seguir contém todos trabalhos produzidos no período entre 2013-2017, durante o período de execução do Doutorado do autor da presente Tese de Doutorado. Os trabalhos relevantes para o entendimento e avaliação da Tese apresentada são exibidos integralmente neste apêndice, enquanto os demais trabalhos científicos podem ser encontrados de acordo com as respectivas referências bibliográficas:

H. Limborço, P. M. P. Salomé, J. P. Teixeira, D. G. Stroppa, R.-Ribeiro Andrade, N. Nicoara, K. Abderrafi, J. P. Leitão, J. C. Gonzalez, S. Sadewasser. Synthesis and formation mechanism of CuInSe<sub>2</sub> nanowires by one-step self-catalysed evaporation growth, *Crystal Engineering Communications* 2016, 18, 7147.

N. Cifuentes, H. Limborço, E. R. Viana, D. B. Roa, A. Abelenda, M. I. N da Silva, M. V. B. Moreira, G. M. Ribeiro, A. G. de Oliveira, J. C. González. Electronic transport in p-type Mg-doped GaAs nanowires, *physica status solidi (b)* 2016, 253, 1960.

N. Cifuentes, E. R. Viana, H. Limborço, D. B. Roa, A. Abelenda, M. I. N. da Silva, M. V. B. Moreira, G. M. Ribeiro, A. G. de Oliveira, J. C. González. Electrical Properties of Polytropic Mg Doped GaAs Nanowires, *Journal of Nanomaterials* 2016, 9451319.

E. Sánchez-Montejo, G. S. Rodríguez, A. Domínguez, L. Huerta-Arcos, L. Hamui, M. López-López, H. Limborço, F. Matinaga, M. I. N. da Silva, A. G. de Oliveira, J. C. González, O. de Melo. Phase stability in MoTe<sub>2</sub> prepared by Mo tellurization using close space isothermal Te annealing, *Materials Chemistry and Physics* 2017, In press.

H. Limborço, P. M. P. Salomé, D. Stroppa, R. Ribeiro-Andrade, J. P. Teixeira, N. Nicoara, K. Abderrafi, J. P. Leitão, J. C. González, S. Sadewasser. Growth of CuInSe<sub>2</sub> nanowires without external catalyst by molecular beam epitaxy, *IEEE 43<sup>rd</sup> Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* 2016, Pages 2803-2806.

H. Limborço, M. V. B. Moreira, F. M. Matinaga, G. M. Ribeiro, E. R. Viana, A. G. de Oliveira, J. C. González. Mg-doping of GaAs thin films grown by MBE, *31st Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro)* 2016, Pages 1-4.

H. Limborço, P. M. P. Salomé, R. Ribeiro-Andrade, J. P. Teixeira, N. Nicoara, K. Abderrafi, J. P. Leitão, J. C. Gonzalez, S. Sadewasser. CuInSe<sub>2</sub> nanodots prepared by coevaporation on amorphous SiO<sub>2</sub> surfaces, *Submitted to Nano Energy*, April 2017.

K. Abderrafi, R. Ribeiro-Andrade, N. Nicoara, M. F. Cerqueira, M. Gonzalez Debs, H. Limborço, P. M. P. Salomé, J. C. Gonzalez, F. Briones, J. M. Garcia, S. Sadewasser. Epitaxial CuInSe<sub>2</sub> thin films grown by molecular beam epitaxy and migration enhanced epitaxy, *Submitted to Journal of Crystal Growth*, March 2017.

O. H. Maximo, H. Limborço, J. C. González, R. M. R. Oliveira Menezes, R. Sales, M. T. Paulino Aguilar. Desempenho térmico de compostos de cimento Portland produzidos com micropartículas de vidro silico-sodo-cálcicos. *II Congresso Luso-brasileiro de materiais de construção sustentáveis*, 2016.



# **Apêndice B:**

**Curriculum vitae do autor**



## Henrique Limborço

CV Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1546915996421880>

CV Google Scholar: <https://scholar.google.com.br/citations?user=OJ3oz3gAAAAJ>

---

Possui **Bacharelado em Física** pela Universidade Federal de Minas Gerais (2010) e **Mestrado em Física** pela Universidade Federal de Minas Gerais (2013) e **Doutorado em Física** pela Universidade Federal de Minas Gerais, na área de Física da Matéria condensada. Realizou estágio **Doutorado-Sanduiche** no *International Iberian Nanotechnology Laboratory* (INL) no ano de 2014, junto ao *Laboratory for Nanostructured Solar Cells* (LaNaSC). Possui experiência com técnicas caracterização de amostras de filmes finos semicondutores como difração de raios-x, transporte eletrônico DC, fotoluminescência, espectroscopia Raman e elipsometria espectroscópica além de ampla experiência com técnicas de microscopia eletrônica (microscopia eletrônica por varredura, espectroscopia de raios-x por dispersão em energia, feixe de íons focalizado e microscopia eletrônica de transmissão) e microscopia de força atômica.

### Endereço Profissional:

---

Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Física.  
Av. Antônio Carlos, 6627, sala 4144.  
Pampulha.  
31270901 - Belo Horizonte, MG - Brasil.  
Telefone: (31) 99339-2035.

### Formação acadêmica/titulação

#### 2013 - 2017

Doutorado em Física (Conceito CAPES 7) em Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Brasil, com **período sanduiche** em *International Iberian Nanotechnology Laboratory* (Orientador: Sascha Sadewasser).

Título: Calcogenetos Fotovoltaicos: Pontos Quânticos, Nanofios e Filmes Finos.

Orientador: Juan Carlos González Pérez.

Defesa de Tese prevista para 08-12 de maio de 2017.

#### 2010 - 2012

Mestrado em Física (Conceito CAPES 7) em Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Brasil.

Título: Caracterização óptica e eletrônica de filmes finos de GaAs:Mg crescidos pela técnica de MBE

Orientador: Marcus Vinicius Baeta Moreira.

Co-orientador: Juan Carlos González Pérez.

Ano de Obtenção: 2013.

#### 2007 - 2010

Graduação em Física em Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Brasil.

## **1995 - 2005**

Ensino Médio (2º grau) em Escola Estadual Três Poderes, EETP, Brasil.

Ensino Fundamental (1º grau) em Escola Estadual Três Poderes, EETP, e Escola Estadual José Heilbuth Gonçalves, EEJHG, Brasil.

## **Formação Complementar**

---

### **10/2014**

Seminário de Microanálise por Raios-X (EDS), Análise de Padrões de Difração de Elétrons Retrodifundidos (EBSD), Universidade de Porto, Portugal.

### **03/2012**

Treinamento: Manejo de resíduos químicos para fins de transporte rodoviário, tratamento e disposição final externa. UFMG, Brasil.

### **2008 - 2010**

Extensão universitária em Iniciação Científica. Departamento de Física, UFMG, Brasil.

### **08/2009 - 12/2009**

Extensão universitária: Métodos computacionais para Física. Departamento de Física, UFMG, Brasil.

## **Atuação Profissional**

---

### **10/2016 - 04/2017**

Tutor do curso de Licenciatura em Matemática modalidade a Distância da Universidade Federal de Minas Gerais.

### **03/2013 - 03/2017**

Vínculo: Bolsista, Enquadramento Funcional: Doutorando.

Estudante de Pós-Graduação do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais.

### **03/2013 - 01/2014**

Tutor do curso de Licenciatura em Matemática modalidade a Distância da Universidade Federal de Minas Gerais.

### **03/2010 - 03/2013**

Vínculo: Bolsista, Enquadramento Funcional: Mestrando.

Departamento de Física - Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais.

### **03/2010 - 06/2010**

Tutor do curso de Licenciatura em Química modalidade a Distância da Universidade Federal de Minas Gerais.

### **03/2013 - 07/2013**

Vínculo: Bolsista, Enquadramento Funcional: Estagiário.

Estágio docente, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Física.

## **Idiomas**

---

**Português:** Compreende Bem, Fala Bem, Lê Bem, Escreve Bem.

**Inglês:** Compreende Bem, Fala Bem, Lê Bem, Escreve Bem.

**Italiano:** Compreende Razoavelmente, Fala Pouco, Lê Bem, Escreve Pouco.

**Espanhol:** Compreende Razoavelmente, Fala Pouco, Lê Bem.

## Artigos científicos produzidos

---

H. Limborço, P. M. P. Salomé, J. P. Teixeira, D. G. Stroppa, R.-Ribeiro Andrade, N. Nicoara, K. Abderrafi, J. P. Leitão, J. C. Gonzalez, S. Sadewasser. Synthesis and formation mechanism of CuInSe<sub>2</sub> nanowires by one-step self-catalysed evaporation growth, *Crystal Engineering Communications* 2016, 18, 7147.

N. Cifuentes, H. Limborço, E. R. Viana, D. B. Roa, A. Abelenda, M. I. N da Silva, M. V. B Moreira, G. M. Ribeiro, A. G. de Oliveira, J. C. González. Electronic transport in p-type Mg-doped GaAs nanowires, *physica status solidi (b)* 2016, 253, 1960.

N. Cifuentes, E. R. Viana, H. Limborço, D. B. Roa, A. Abelenda, M. I. N. da Silva, M. V. B. Moreira, G. M. Ribeiro, A. G. de Oliveira, J. C. González. Electrical Properties of Polyttypic Mg Doped GaAs Nanowires, *Journal of Nanomaterials* 2016, 9451319.

H. Limborço, P. M. P. Salomé, D. Stroppa, R. Ribeiro-Andrade, J. P. Teixeira, N. Nicoara, K. Abderrafi, J. P. Leitão, J. C. González, S. Sadewasser. Growth of CuInSe<sub>2</sub> nanowires without external catalyst by molecular beam epitaxy, *IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) 2016*, Pages 2803-2806.

H. Limborco, M. V. B. Moreira, F. M. Matinaga, G. M. Ribeiro, E. R. Viana, A. G. de Oliveira, J. C. González. Mg-doping of GaAs thin films grown by MBE, *31st Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro) 2016*, Pages 1-4.

O. H. Maximo, H. Limborço, J. C. González, R. M. R. Oliveira Menezes, R. Sales, M. T. Paulino Aguilar. Desempenho térmico de compostos de cimento Portland produzidos com micropartículas de vidro silico-sodo-cálcicos. *II Congresso Luso-brasileiro de materiais de construção sustentáveis*, 2016.

H. Limborço, P. M. P Salomé, R. Ribeiro-Andrade, J. P. Teixeira, N. Nicoara, K. Abderrafi, J. P. Leitão, J. C. Gonzalez, S. Sadewasser. CuInSe<sub>2</sub> nanodots prepared by coevaporation on amorphous SiO<sub>2</sub> surfaces. Artigo completo submetido para *Nano Energy* em Abril 2017.

K. Abderrafi, R. Ribeiro-Andrade, N. Nicoara, M. F. Cerqueira, M. Gonzalez Debs, H. Limborço, P. M. P. Salomé, J. C. Gonzalez, F. Briones, J. M. Garcia, S. Sadewasser. Epitaxial CuInSe<sub>2</sub> thin films grown by molecular beam epitaxy and migration enhanced epitaxy, Artigo completo submetido para *Journal of Crystal Growth* em Março de 2017.

E. Sánchez-Montejo, G. S. Rodríguez, A. Domínguez, L. Huerta-Arcos, L. Hamui, M. López-López, H. Limborço, F. Matinaga, M. I. N. da Silva, A. G. de Oliveira, J. C. González, O. de Melo. Phase stability in MoTe<sub>2</sub> prepared by Mo tellurization using close space isothermal Te annealing, Artigo completo submetido para *Materials Chemistry and Physics* em Fevereiro de 2017.

## Participação em eventos

---

H. Limborço, M. Moreira, A. S. Ferlauto, V. Lopez-Richard, A. G. de Oliveira, J.C. González. Ellipsometry of Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> thin films. 1st Paulista-Bavarian Workshop on Nano-Tailored Semiconductor Devices, São Carlos, Brasil, 2017.

H. Limborço, M. Moreira, G.M. Ribeiro, A. G. de Oliveira, E. R. Viana, F.M. Matinaga, J.C. González. Mg-doped GaAs (100) and (111)B thin films grown by MBE. 1st Paulista-Bavarian Workshop on Nano-Tailored Semiconductor Devices, São Carlos, Brasil, 2017.

K. Abderrafi, R. Ribeiro-Andrade, N. Nicoara, M. G. Cerqueira, H. Limborço, P. M. P. Salomé, J.C. González, J. Garcia, F. Briones, S. Sadewasser. Molecular Beam Epitaxy Growth of CuInSe<sub>2</sub> Quantum Dots. 2017 MRS Spring Meeting, Phoenix, USA, 2017.

H. Limborço, M. Moreira, F.M. Matinaga, A. G. de Oliveira, J.C. González. Mg-doping of GaAs thin films grown by MBE. Chip on the mountains 2016, Belo Horizonte, Brasil, 2016.

H. Limborço, M. Moreira, A. G. de Oliveira, J.C. González. Ellipsometry of Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> films. XV Brazil MRS Meeting, Campinas, Brasil, 2016.

H. Limborço, J.C. González, Daniel Grando Stroppa, SALOME, P., Humberto Rodriguez Alvarez, Nicoleta Nicoara, IGLE-SIAS, V., Sascha Sadewasser. Growth of CuInSe<sub>2</sub> nanostructures on by MBE. 17th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, Uberlandia, Brasil, 2015.

H. Limborço, SALOME, P., Humberto Rodriguez Alvarez, Nicoleta Nicoara, IGLESIAS, V., Daniel Grando Stroppa, J.C. González, Sascha Sadewasser. Growth of CuInSe<sub>2</sub> epitaxial layers and nanostructures by molecular beam epitaxy. International Workshop on Nanostructures for Solar Cells, Braga, Portugal, 2014.

H. Limborço, J.C. González, M. Moreira, F.M. Matinaga, G.M. Ribeiro. Optical and electrical characterization of Mg-doped GaAs samples grown in the (100) and (111)B substrate orientation. XI Encontro da SBPMat, Florianopolis, Brasil, 2012.

## Informações adicionais

---

– Experiência com técnicas de deposição de filmes finos e nanoestruturas auto-organizadas semicondutores em ambiente de vácuo (*Molecular Beam Epitaxy*, *Coevaporação e Sputtering*).

– Experiência com processos químicos de limpeza de substratos cristalinos de Si e GaAs e com procedimentos em ambiente de sala limpa.

– Experiência com técnicas de caracterização de amostras de filmes finos como difração de raios-x, transporte eletrônico DC, fotoluminescência, espectroscopia Raman e elipsometria espectroscópica.

– Experiência com técnicas de microscopia eletrônica (microscopia eletrônica por varredura, espectroscopia de raios-x por dispersão em energia, feixe de íons focalizado e microscopia eletrônica de transmissão) e microscopia de força atômica.

– Experiência técnica na montagem reparação de equipamentos científicos diversos e reparação de eletrônicos em geral.

- Organizador do ciclo de Seminários dos Alunos do Departamento de Física - ICEX/UFMG nos anos de 2013, 2015 e 2016.

# Referências bibliográficas

- 1 A. A. García, Tese de Doutorado: Caracterización de capas delgadas de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> para aplicaciones fotovoltaicas, Facultad de Física, Universidad de La Habana, 2016.
- 2 British Petroleum (BP), "BP Statistical Review of World Energy," London, 2015
- 3 A. Shah, P. Torres, R. Tscharnner, N. Wyrsh, H. Keppner, Science 1999, 285, 692.
- 4 M.S. Hossain, N.A. Madlool, N.A. Rahim, J. Selvaraj, A.K. Pandey, A. F. Khan, Renew. Sust. Energ. Rev. 2016, 60, 1168.
- 5 Eduardo Castro, Países africanos se unem para enfrentar desafio de ampliar oferta de energia elétrica, Empresa Brasil de Comunicação, 06/11/2010. Acesso a 19/09/2016 <http://memoria.ebc.com.br/agenciabrasil/noticia/2010-11-06/paises-africanos-se-unem-para-enfrentar-desafio-de-ampliar-oferta-de-energia-eletrica>.
- 6 <http://www.parario.com/resources/economy/articles/1/article.html>.
- 7 <http://pveducation.org/>.
- 8 Basic Photovoltaic Principles and Methods, Solar Information Module 6213, NREL 1982. SERI/SP-290-1448.
- 9 [http://photonicswiki.org/index.php?title=File:Cost-efficiency\\_pv.jpg](http://photonicswiki.org/index.php?title=File:Cost-efficiency_pv.jpg)
- 10 V. K. Kapur, A. Bansal, P. Le, O. I. Asensio. Thin Solid Films 2003, 431, 53.
- 11 P. M. P. Salomé, J. Malaquias, P. A. Fernandes, A. F. da Cunha. J. Phys. D: Appl. Phys. 2010, 43, 345501.
- 12 Fernandes, P.A.F.P., Células Solares de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> por Sulfurização de Camadas Metálicas, Departamento Física da Universidade de Aveiro, Universidade de Aveiro, 2012.
- 13 Salomé, P.M.P., Chalcogenide thin films for solar cells: growth and properties, Departamento Física da Universidade de Aveiro, Universidade de Aveiro, 2011.
- 14 K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, H. Uchiki ar. Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 2009, 93, 583.
- 15 C. Wang, Y. Mao, X. Zeng, Appl Phys A 2013, 110, 41.
- 16 S Siebentritt, A Bauknecht, A Gerhard, U Fiedeler, T Kampschulte, S Schuler, W Harneit, S Brehme, J Albert, M.Ch Lux-Steiner. Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 2001, 67, 129.
- 17 A. Polman, M. Knight, E. C. Garnett, B. Ehrler, W. C. Sinke, Science 2016, 352, 6283.
- 18 C. Lungenschmied, G. Dennler, H. Neugebauer, S. N. Sariciftci, M. Glatthaar, T. Meyer, A. Meyer, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 2007, 91, 379.
- 19 Kamada, R.; Yagioka, T.; Adachi, S.; Handa, A.; Tai, K. F.; Kato, T.; Sugimoto, H. IEEE Photovolt. Spec. Conf. 43rd (2016). DOI: 10.1109/PVSC.2016.7749822.
- 20 [http://www.trinasolar.com/us/about-us/newinfo\\_978.html](http://www.trinasolar.com/us/about-us/newinfo_978.html)
- 21 S. B. Zhang, S. H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1998, 57, 9642.
- 22 J. E. Jaffe, A. Zunger, J. Phys. Chem. Solids 2003, 64, 1547.
- 23 C. Persson, A. Zunger, Phys. Rev. Lett. 2000, 91, 266401.
- 24 M. Hafemeister, S. Siebentritt, J. Albert, M. Ch. Lux-Steiner, S. Sadewasser, Phys. Rev. Lett. 2010, 104, 196602.
- 25 S. Siebentritt, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 2011, 95, 1471.
- 26 [http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jpg)
- 27 J. AbuShama, R. Noufi, S. Johnston, W. Scott, X. Wu, Improved performance in CuInSe<sub>2</sub> and surface modified CuGaSe<sub>2</sub> solar cells. in Proceedings 31st IEEE PVSC Conference 2005, 299.
- 28 A. Jasenek, U. Rau, K. Weinert, I. M. Kotschau, G. Hanna, G. Voorwinden, M. Powalla, H. W. Schock, J. H. Werner. Thin Solid Films 2001, 387, 228.
- 29 M.V. Yakushev, A.V. Mudryi, V.F. Gremenok, V.B. Zalesski, P.I. Romanov, Y.V. Feofanov, R.W. Martin, R.D. Tomlinson, J. Phys. Chem. Sol. 2003, 64, 2005.
- 30 Chen-Su Chiang, W. H. Lee, T. W. Chang, Y. H. Suref, J Appl Electrochem 2015, 45, 549.
- 31 F.-I Lai, J.-F. Yang, M.-C. Lee, S.-Y. Kuo, Int. J. Energy Res. 2016, 40, 1957.
- 32 A. Mahdjoub, L. Remache, H. Moualkia, B. Bordji, A. Hafid. Chalcogenide Lett. 2015, 12, 59.
- 33 T. Walter, R. Herberholz, C. Muller, H. W. Schock. J. Appl. Phys. 1996, 80, 4411.
- 34 W. Shockley, H. J. Queisser, J. Appl. Phys. 1961, 32, 510.
- 35 M. Yamaguchi, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 2003, 75, 261.

- 36 E. N. Afshar, R. Rouhi, N. E. Gorji, *Mod. Phys. Lett. B* 2015, 29, 1530008.
- 37 T. Zhang, D. Su, R.-Z. Li, S.-J. Wang, F. Shan, J.-J Xu, X.-Y. Zhang, *J. Photon. Energy* 2016, 6, 042504.
- 38 S. Tomic, J. M. Miloszewski, E. J. Tyrrell, D. J. Binks, *IEEE J. of Photovolt.* 2016, 6, 1.
- 39 M. M. Adachi, M. P. Anantram, K. S. Karim, *Sci. Rep.* 2013, 3, 1546.
- 40 D. Caselli, Z. Liu, D. Shelhammer, C.-Z. Ning, *Nano Lett.* 2014, 14, 5772.
- 41 W. S. Ko, T.-T. D. Tran, I. Bhattacharya, K. W. Ng, H. Sun, C. Chang-Hasnain, *Nano Lett.* 2015, 15, 4961.
- 42 Y. Xu, T. Gong, J. N. Munday, *Nat. Sci. Rep.* 2015, 5, 13536.
- 43 C. Steinhagen, V. A. Akhavan, B. W. Goodfellow, M. G. Panthani, J. T. Harris, V. C. Holmberg, B. A. Korgel, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, 3, 1781.
- 44 S. E. Wark, C.-H. Hsia, Z. Luo, D. H. Son, *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 11618.
- 45 E. A. Hernández-Pagán, W. Wang, T. E. Mallouk, *ACS Nano* 2011, 5, 3237.
- 46 L. Shi, C. Peib, Q. Li, *CrystEngComm* 2010, 12, 3882.
- 47 H. Peng, C. Xie, D. T. Schoen, K. McIlwrath, X. F. Zhang, Y. Cui, *Nano Lett.* 2007, 7, 3734.
- 48 J. Xu, C.-S. Lee, Y.-B. Tang, X. Chen, Z.-H. Chen, W.-J. Zhang, S.-T. Lee, W. Zhang, Z. Yang, *ACS Nano* 2010, 4, 1845.
- 49 Y.-S. Fu, P.-Y. Lin, *CrystEngComm.* 2013, 15, 1454.
- 50 C.-L. Hsin, W.-F. Lee, C.-T. Huang, C.-W. Huang, W.-W. Wu, L.-J. Chen, *Nano Lett.* 2011, 11, 4348.
- 51 D. T. Schoen, H. Peng, Y. Cui, *ACS Nano* 2013, 7, 3205.
- 52 R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* 1964, 4, 89.
- J. M. Redwing, X. Miao, X. Li, *Vapor-Liquid-Solid Growth of Semiconductor Nanowires*, In *Handbook of Crystal Growth*, edited by Thomas F. Kuech, North-Holland, Boston, 2015, Pages 399-439, *Handbook of Crystal Growth (Second Edition)*.
- 53 V. Schmidt, J. V. Wittemann, U. Gösele, *Chem. Rev.* 2010, 110, 361-388.
- 54 R-Ribeiro Andrade, A. Malachias, G. Kellerman, F. R. Negreiros, N. M. Santos, N. A. Sobolev, M. V. B. Moreira, A. G. de Oliveira, J. C. Gonzalez, *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 24777.
- 55 W. Lu, J. Xiang, *RSC Smart Materials* 2015, 11, Chapter 1.
- 56 V. Schmidt, J. V. Wittemann, U. Gosele, *Chem. Rev.* 2010, 110, 361.
- 57 R. Koester, J. S. Hwang, C. Durand, D. Le Si Dang, J. Eymery, *Nanotechnology* 2010, 21, 015602
- 58 Y. Zi, S. Suslov, C. Yang, *Understanding Self-Catalyzed Epitaxial Growth of III-V Nanowires toward Controlled Synthesis.* *Nano Lett.*, in press.  
DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b04817.
- 59 Y.-L. Chueh, A. C. Ford, J. C. Ho, Z. A. Jacobson, Z. Fan, C.-Y. Chen, L. J. Chou, A. Javey. *Nano Lett.* 2008, 8, 4528.
- 60 B. Mandl, J. Stangl, E. Hilner, A. A. Zakharov, K. Hillerich, A. W. Dey, L. Samuelson, G. Bauer, K. Deppert, A. Mikkelsen, *Nano Lett.* 2010, 10, 4443.
- 61 C. Garcia Nunez, A.F. Brana, N. Lopez, B.J. Garcia, *On the Growth Mechanisms of GaAs Nanowires by Ga-Assisted Chemical Beam Epitaxy*, 10th Spanish Conference on Electron Devices (CDE) 2015, pp 1.
- 62 T. V. Hakkarainen, A. Schramm, J. Mäkelä, P. Laukkanen, M. Guina, *Nanotechnology* 2015, 26, 275301.
- 63 J. Du, Z. Du, J.-S. Hu, Z. Pan, Q. Shen, J. Sun, D. Long, H. Dong, L. Sun, X. Zhong, L.-J. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 4201.
- 64 D. Schulz, C. Curtis, R. Flitton, H. Wiesner, J. Keane, R. Matson, K. Jones, P. Parilla, R. Noufi, D. Ginley, *J. Elect. Mater.* 1998, 27, 433.
- 65 V. S. Gurin, *Colloids Surf. A*, 1998, 142, 35.
- 66 J. Tang, S. Hinds, S. O. Kelley, E. H. Sargent, *Chem. Mater.* 2008, 20, 6906.
- 67 Q. Guo, S. J. Kim, M. Kar, W. N. Shafarman, R. W. Birkmire, E. A. Stach, R. Agrawal, H. W. Hillhouse, *Nano Lett.* 2008, 8, 2982
- 68 J.-J. Wang, Y.-Q. Wang, F.-F. Cao, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 12218.
- 69 Y. Xu, Q. Li, *Nanoscale* 2011, 3, 3238.
- 70 R. Xie, M. Rutherford, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 5691.
- 71 H. McDaniel, N. Fuke, N. S. Makarov, J. M. Pietryga, V. I. Klimov. *Nat. Commun.* 2013, 4, 2887.
- 72

- 73 J. Yang, J.-Y. Kim, J. H. Yu, T.-Y. Ahn, H. Lee, T.-S. Choi, Y.-W. Kim, J. Joo, M. J. Ko, T. Hyeon. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 20517.
- 74 Z. Pan, I. Mora-Sero, Q. Shen, H. Zhang, Y. Li, K. Zhao, J. Wang, X. Zhong, J. Bisquert. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 9203.
- 75 Panthani, M. G.; Stolle, C. J.; Reid, D. K.; Rhee, D. J.; Harvey, T. B.; Akhavan, V. A.; Yu, Y.; Korgel, B. A. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013, 4, 2030.
- 76 D. Aldakov, A. Lefrancois, P. Reiss. *J. Mater. Chem. C* 2013, 1, 3756.
- 77 G. Hodes. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 17778.
- 78 **H. Limborço, P. M. P. Salomé, J. P. Teixeira, D. G. Stroppa, R.-Ribeiro Andrade, N. Nicoara, K. Abderrafi, J. P. Leitão, J. C. Gonzalez, S. Sadewasser. Synthesis and formation mechanism of CuInSe<sub>2</sub> nanowires by one-step self-catalysed evaporation growth, *CrystEngComm* 2016, 18, 7147.**
- 79 **H. Limborço, P. M. P. Salomé, R. Ribeiro-Andrade, J. P. Teixeira, N. Nicoara, K. Abderrafi, J. P. Leitão, J. C. Gonzalez, S. Sadewasser, CuInSe<sub>2</sub> nanodots prepared by coevaporation on amorphous SiO<sub>2</sub> surfaces. (Submitted to *Nano Energy* in April 2017).**
- 80 W. Wang , M. T. Winkler , O. Gunawan , T. Gokmen , T. K. Todorov , Y. Zhu , D. B. Mitzi, *Adv. Energy Mater.* 2014, 4, 1301465.
- 81 Y.-T. Zhai, S. Chen, J.-H. Yang, H.-J. Xiang, X.-G. Gong, A. Walsh, J. Kang, S.-H. Wei, *Phys. Rev. B* 2011, 84, 075213.
- 82 Y. Hirate, H. Tampo, S. Minoura, H. Kadowaki, A. Nakane, K. M. Kim, H. Shibata, S. Niki, H. Fujiwara, *J. of Appl. Phys.* 2015, 117, 015702.
- 83 G. Marcano, C. Rincon, L. M. de Chalbaud, D. B. Bracho, G. S. Perez, *J. Appl. Phys.* 2001, 90, 1847.
- 84 G. S. Babu, Y. B. K. Kumar, Y. B. K. Reddy, V. S. Raja, *Mater. Chem. Phys.* 2006, 96, 442.
- 85 D. Kuo, W. Haung, Y. Huang, J. Wu, Y. Lin, *Thin Solid Films* 2010, 518, 7218.
- 86 P. U. Bhaskar, G. S. Babu, Y. B. K. Kumar, V. S. Raja, *Appl. Surf. Sci.* 2011, 257, 8529.
- 87 K. M. Kim, H. Tampo, H. Shibata, S. Niki, *Thin Solid Films* 2013, 536, 111.
- 88 K. M. Kim, H. Tampo, H. Shibata, S. Niki, *Mater. Lett.* 2014, 116, 61.
- 89 G. Marcano, C. Rincón, S.A. López, G. S. Pérez, J.L. Herrera-Pérez, J.G. Mendoza-Alvarez, P. Rodríguez, *Solid State Commun.* 2011, 151, 84.
- 90 D.-H. Kuo, W. Wubet, *J. Solid State Chem.* 2014, 218, 44.
- 91 J. Fan, W. Carrillo-Cabrera, L. Akselrud, I. Antonyshyn, L. Chen, Y. Grin, *Inorg. Chem.* 2013, 52, 11067.
- 92 M. E. Norako, M. J. Greaney, R. L. Brutchey, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 23.
- 93 G. Marcano, C. Rincón, L.M. de Chalbaud, D.B. Bracho, G. Sánchez Pérez, *J. Appl. Phys.* 2001, 90, 1847.
- 94 D.H. Kuo, W.D. Haung, Y.S. Huang, J.D. Wu, Y.J. Lin, *Thin Solid Films* 2010, 518, 7218.
- 95 K.M. Kim, H. Tampo, H. Shibata, S. Niki, *Thin Solid Films* 2013, 536, 111.
- 96 S. G. Choi, J. Kang, J. Li, H. Haneef, N. J. Podraza, C. Beall, S.-H. Wei, S. T. Christensen, I. L. Repins, *Appl. Phys. Lett.* 2015, 106, 043902.
- 97 Entrada número 189791 da base de dados ICSD.
- 98 Y.-F. Lin, Y. Xu, S.-T. Wang, S.-L. Li, M. Yamamoto, A. Aparecido-Ferreira, W. Li , H. Sun , S. Nakaharai, W.-B. Jian, K. Ueno, K. Tsukagoshi, *Adv. Mater.* 2014, 26, 3263.
- 99 L. Zhou, K. Xu, A. Zubair, A. D. Liao, W. Fang, F. Ouyang, Y.-H. Lee, K. Ueno, R. Saito, T. Palacios, J. Kong, M. S. Dresselhaus, *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 11892.
- 100 M. Shanmugam, R. Jacobs-Gedrim, E.S. Song, B. Yu, *Nanoscale* 2014, 6, 12682.
- 101 O. Lopez-Sanchez, E. Alarcon Llado, V. Koman, A. Fontcuberta i Morral, A. Radenovic, A. Kis, *ACS Nano* 2014, 8, 3042.
- 102 M. Bernardi, M. Palummo, J. C. Grossman, *Nano Lett.* 2013, 13, 3664.
- 103 W. Liu, S. He, Y. Wang, Y. Dou, D. Pan, Y. Feng, G. Qian, J. Xu, S. Miao, *Electrochim. Acta* 2014, 144, 119.
- 104 D. Song, M. Li, Y. Jiang, Z. Chen, F. Bai, Y. Li, B. Jiang, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2014, 279, 47.
- 105 W. Liu, S. He, T. Yang, Y. Feng, G. Qian, J. Xu, S. Miao, *Appl. Surf. Sci.* 2014, 313, 498.
- 106 Y. Ma, Y. Dai, M. Guo, C. Niu, J. Lu, B. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 15546.
- 107 X. Qian, J. Liu, L. Fu, J. Li, *Science* 2014, , *Appl. Phys. Lett.* 2015, 106, 043902. 346, 1344.

- 108 D. H. Keum, S. Cho, J. H. Kim, D.-H. Choe, H.-J. Sung, M. Kan, H. Kang, J.-Y. Hwang, S. W. Kim, H. Yang, K. J. Chang, Y. H. Lee, *Nature Physics* 2015, 11, 482.
- 109 N. R. Pradhan, D. Rhodes, S. Feng, Y. Xin, S. Memaran, B.-H. Moon, H. Terrones, M. Terrones, L. Balicas, *ACS Nano* 2014, 8, 5911.
- 110 C. Ruppert, O. B. Aslan, T. F. Heinz, *Nano Lett.* 2014, 14, 6231.
- 111 M. Grzeszczyk, K. Gołasa, M. Zinkiewicz, K. Nogajewski, M. R. Molas, M. Potemski, A. Wyszomolek, A. Babiński, *2D Mater.* 2016, 3, 025010.
- 112 M. Yamamoto, S. T. Wang, M. Ni, Y.-F. Lin, S.-L. Li, S. Aikawa, W.-B. Jian, K. Ueno, K. Wakabayashi, K. Tsukagoshi, *ACS Nano* 2014, 8, 3895.
- 113 J. C. Park, S. J. Yun, H. Kim, J.-H. Park, S. H. Chae, S.-J. An, J.-G. Kim, S. M. Kim, K. K. Kim, Y. H. Lee, *ACS Nano* 2015, 9, 6548.
- 114 L. Brewer, R. H. Lamoreaux, *ASM Mo-Te Phase Diagram, ASM Alloy Phase Diagram Database (ASM International, 2006);*  
<http://www1.asminternational.org/AsmEnterprise/APD>
- 115 A. Chirila, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, R. Verma, S. Nishiwaki, Y. E. Romanyuk, G. Bilger, A. N. Tiwari, *Nat. Mat.* 2011, 10, 857.
- 116 A. Marienfeld, C. Eisele, H. Schuler, *Fast Cigs Coevaporation Processes By Controlled Rapid Ramping Of Thermal Evaporation Sources To Very High Rates*, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2013.
- 117 <http://www.mbe-komponenten.de/selection-guide/element.php>
- 118 W. Kern, *J. Electrochem. Soc.* 1990, 137, 1887.
- 119 G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, K. Raghavachari, *Appl. Phys. Lett.* 1990, 56, 656.
- 120 C. E. Lyman *Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy: A Laboratory Workbook*, Plenum Press, New York 1990.
- 121 D. B. Williams, C. B. Carter *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science*, Plenum Publishing, New York, 1996.
- 122 Goldstein, J. I., D. E. Newbury, et al. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 3rd ed. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003. ISBN: 9780306472923.
- 123 Wikipedia: [https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning\\_electron\\_microscope](https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope)
- 124 <https://sites.ualberta.ca/~ccwj/teaching/microscopy/>
- 125 C. Hetherington, *Materials today* 2004, 7, 50.
- 126 <http://www.ceos-gmbh.de/English/FAQ/types.html>
- 127 S. Stemmer, *Quantitative Scanning Transmission Electron Microscopy*, Summer School on Semiconductor Interfaces, Palacio de Miramar, San Sebastian, July 2014.
- 128 S. Bals, W. Tirry, R. Geurts, Z. Yang, D. Schryvers, *Microsc. Microanal.* 2007, 13, 80.
- 129 Crystallography Open Database , <http://www.crystallography.net/cod/>. Inorganic Crystal Structure Database, <https://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>.
- 130 Software livre que pode ser encontrado em: <http://jp-minerals.org/vesta/en/>
- 131 Software livre que pode ser encontrado em: <http://www.gimp.org/>
- 132 B.E. Warren, *X-ray diffraction*, Chap 13, Dover Publications, New York, 1990
- 133 <http://pd.chem.ucl.ac.uk>
- 134 G.K Williamson, W.H Hall, *Acta Metall.* 1953, 1, 22.
- 135 H. G. Tompkins, E. A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*, Springer, 2005.
- 136 <https://www.jawollam.com/>
- 137 F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York, 1972.
- 138 G. E. Jellison, *Thin Solid Films* 1998, 313-314, 33.
- 139 J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *J. Phy. Stat. Sol.* 1966, 15, 627.
- 140 M. Gershenson, *Radiative Recombination in the III-V Compounds*, in *Physics of III-V Compounds*, Academic Press, New York, 1966.
- 141 B. Valeur, *Molecular fluorescence: principles and applications*, New York: Wiley-VCH, 2002
- 142 J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Publications; 2nd Revised ed. Edition, 2010.
- 143 **H. Limborco, M. V. B. Moreira, F. M. Matinaga, G. M. Ribeiro, E. R. Viana, A. G. de Oliveira, J. C. González. Mg-doping of GaAs thin films grown by MBE, 31st Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro) 2016, Pages 1-4.**
- 144 M. A. Herman, H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy, Fundamentals and Current Status* 2nd ed., Springer, 1996.

- 145 H. B. Bebb, E.W. Williams, Photoluminescence II: Gallium Arsenide, Transport and Optical Phenomena, Academic Press: New York and London, 1866.
- 146 C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe, Quantum Mechanics, Volume 1 e 2, John Wiley & Sons, 1991.
- 147 <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nano-materials/quantum-dots.html>
- 148 M. Abramowitz, I. A. Stegun. "Sine and Cosine Integrals." Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables, 9th printing. New York: Dover, pp. 231, 1972.
- 149 L. E. Brus, J. Chem. Phys. 1984, 80, 4403.
- 150 Y. Kayanuma, Solid State Commun. 1986, 59, 405.
- 151 J. S. de Sousa, V. N. Freire, G. A. Farias, E. F. da Silva Jr, Braz. J. Phys. 2004, 34, 2B. K. Nose, N. Fujita, T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo, W. Kato, M. Uehara, H. Nakamura, H. Maeda, H. Kamioka, H. Hosono, International Conference on Advanced Structural and Functional Materials Design 2008, Journal of Physics: Conference Series 2009, 165, 012028.
- 152 S. Yoon, S. Kim, V. Craciun, W.K. Kim, R. Kaczynski, R. Acher, T.J. Anderson, O.D. Crisalle, S.S. Li, J. Cryst. Growth 2005, 281, 209.
- 153 A. Rockett, F. Abou-Elfotouh, D. Albin, M. Bode, J. Ermer, R. Klenk, T. Lommasson, T.W.F. Russell, R.D. Tomlinson, J. Tuttle, L. Stolt, T. Walter, T.M. Peterson, Thin Solid Films 1994, 237,1.
- 154 A. N. Tiwari, S. Blunier, M. Filzmoser, H. Zogg, D. Schmid, H. W. Schock, Appl. Phys. Lett. 1994, 65, 3347.
- 155 Os picos de difração da fase  $\text{CuInSe}_2$  foram identificados de acordo com PDF card #04-007-4441 da base de dados WebPDF+ da ICDD.
- 156 D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin, Bulletin of Alloy Phase Diagram 1981, 2, 305.
- 157 J.-B. Li, M.-C. Record, J.-C. Tedenac, Zeitschrift für Metalkunde 2003, 94, 381.
- 158 S.B. Zhang, S.-H. Wei, Phys. Rev. B 2002, 65, 081402
- 159 S. Siebentritt, N. Papathanasiou, J. Albert, M.Ch. LuxSteiner, Appl. Phys. Lett., 2006, 88, 151919.
- 160 S. Chichibu, T. Mizutani, K. Murakami, T. Shioda, T. Kurafuji, H. Nakanishi, S. Niki, P.J. Fons, A. Yamada, J. Appl. Phys. 1989, 83, 3678.
- 161 M.A. Vouk, E.C. Lightowers, J. Phys. C: Solid State Phys. 1977, 10, 3689.
- 162 G. Davies, Phys. Rep. 1989, 176, 83.
- 163 S. Zott, K. Leo, M. Ruckh, H.-W. Schock, Appl. Phys. Lett. 1996, 68, 1144.
- 164 G. Dagan, F. Abou-Elfotouh, D.J. Dunlavy, R.J. Matson, D. Cahen, Chem. Mater. 1990, 2, 286.
- 165 P. Migliorato, J.L. Shay, H.M. Kasper, S. Wagner, J. Appl. Phys. 1975, 46, 1777.
- 166 I. Dirnstorfer, Mt. Wagner, D.M. Hofmann, M.D. Lampert, F. Karg, B.K. Meyer, Phys. Stat. Sol. A 1998, 168, 163.
- 167 N. Rega, S. Siebentritt, I.E. Beckers, J. Beckmann, J. Albert, M.Lux-Steiner, Thin Solid Films 2003, 431-432, 186.
- 168 S. Nishiwaki, T. Satoh, S. Hayashi, Y. Hashimoto, T. Negami, T. Wada, Journal of Materials Research 1999, 14, 4514.
- 169 Software livre que pode ser encontrado em: <https://imagej.nih.gov/>
- 170 G. Cliff, G. W. Lorimer, J. of Mic. 1975, 103, 203.
- 171 Billy J. Stanbery, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2002, 27, 73.
- 172 C. Rincón, S. M. Wasim, G. Marín, G. Sánchez Pérez, J. Appl. Phys. 2003, 93, 8939.
- 173 F H Li, Z S Tao, J Qin, Y Q Wu, J Zou, F Lu, Y L Fan, X J Yang, Z M Jiang. Nanotechnology 2007, 18, 115708.
- 174 P. Sutter, M. G. Lagally, Phys Rev. Lett. 1998, 81, 16.
- 175 H. Mathieu, P. Lefebvre, P. Christol, J. Appl. Phys. 1992, 72, 300.
- 176 Landolt-Börnstein- Group III Condensed Matter Ternary Compounds, Organic Semiconductors Volume 41E Copper indium selenide.
- 177 H. Weinert, H. Neumann, H. J. Hobler, G. Kuhn, N. V. Nam, Phys. Status Solidi B 1977, 81, K59.
- 178 C. Persson, Appl. Phys. Lett. 2008, 93, 072106.
- 179 H. Newmann, H. Sobotta, W. Kissinger, V. Riede, G. Kuhn, Phys. Stat. Sol. B 1981, 108, 483.

- 181 M. V. Yakushev, F. Luckert, A. V. Rodina, C. Faugeras, A. V. Karotki, A. V. Mudryi, R. W. Martin, *Appl. Phys. Lett.* 2012, 101, 262101.
- 182 T. Irie, S. Endo, S. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1979, 18, 1303.
- 183 G. Riede, G. Subotta, H. Neumann, X. N. Hoang, *Solid State Commun.* 1978, 28, 449.
- 184 Entrada número 97966 da base de dados ICSD.
- 185 Entrada número 53344 da base de dados ICSD.
- 186 Entrada número 239 da base de dados ICSD.
- 187 Entrada número 67050 da base de dados ICSD.
- 188 A. K. Singh, *Advanced X-ray Techniques in Research and Industry*. IOSPress 2005
- 189 D. Sarid, *Scanning Force Microscopy* (Oxford University Press, New York, 1991).
- 190 G. P. Sorokin, Y. M. Papshev, P. T. Oush, *Sov. Phys. Solid State* 1966, 7, 1810.
- 191 B. Pejova, I. Grozdanov. *J. Solid State Chem.* 2001, 158, 49.
- 192 C. M. Herzinger, B. Johs, W. A. McGahan, J. A. Woollam, W. Paulson. *J. Appl. Phys.* 1998, 83, 3323.
- 193 D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys.* 1935, 24, 636.
- 194 M. Khardani, M. Bouaïcha, B. Bessaïs. *Phys. Stat. Sol. (c)* 2007, 4, 1986.
- 195 B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, Th. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Blasing, A. Krost, S. Shokovets, C. Muller, C. Ronning. *Phys. Status Solidi B* 2012, 249, 1487.
- 196 A. Shigemi, T. Maeda, T. Wada, *Phys. Status Solidi B* 2015, 252, 1230.
- 197 T. Wada, S. Nakamura, T. Maeda, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2012, 20, 505.
- 198 M. A. Herman, H. Sitter. *Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status*, Springer Series in Materials Science 7, 1989.
- 199 D. Olego, and M. Cardona, *Phys. Review B* 1980, 22, 886.
- 200 C.E.C. Wood, D. Desimone, K. Singer, and G.W. Wicks, *J. App. Phys.* 1982, 53, 4230.
- 201 B. P. Falcão, P. P. Leitão, M. R. Correia, M. F. Leitão, M. R. Soares, M. V. B. Moreira, A. G. de Oliveira, F. M. Matinaga, J. C. González, *J. Mat. Chem. C* 2014, 2, 7104.
- 202 E.-M. Pavelescu, J. Wagner, H.-P. Komsa, T. T. Rantala, M. Dumitrescu, M. Pessa. *J. Appl. Phys.* 2005, 98, 083524.
- 203 N. E. Christensen. *Phys. Rev. B* 1984, 30, 5753.
- 204 H. Nishihara, T. Maeda, A. Shigemi, T. Wada. *J. Appl. Phys.* 2016, 55, 04ES08.
- 205 N. Aihara, H. Araki, A. Takeuchi, K. Jimbo, H. Katagiri. *Phys. Status Solidi C* 2013, 10, 1086.
- V. Tomashik, N. Lebrun, P. Perrot. *Landolt-Börnstein New Series IV/11C1: Ternary Alloy Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data critically evaluated by MSIT, Non-Ferrous Metal Systems. Part 1.* Pp 361.
- 207 S. Ahn, S. Jung, J. Gwak, A. Cho, K. Shin, K. Yoon, D. Park, H. Cheong, J. H. Yun, *Appl. Phys. Lett.* 2010, 97, 021905.