



Programa de Pós-Graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia
Universidade de Brasília - Instituto de Ciências Biológicas

Dissertação de Mestrado

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CALCOPIRITA $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES
VISANDO PRODUÇÃO DE ENERGIA LIMPA**

Pedro Paulo Silva Magalhães

Orientador:

Prof. Dr. José Antônio H. Coaquira

BRASÍLIA, JUNHO DE 2017.

Pedro Paulo Silva Magalhães

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CALCOPIRITA $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES
VISANDO PRODUÇÃO DE ENERGIA LIMPA**

Orientador:

Prof. Dr. José Antonio H. Coaquira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Nanotecnologia.

BRASÍLIA, JUNHO DE 2017.

Ficha catalográfica

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CALCOPIRITA $\text{CuIn(S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES
VISANDO PRODUÇÃO DE ENERGIA LIMPA**

Por

Pedro Paulo Silva Magalhães

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Nanotecnologia.

Aprovada por:

Prof. José Antônio Huamani Coaquira
IF/Unb

Prof. Paulo Eduardo Narcizo de Souza
IF/Unb

Prof. Demétrio Antônio da Silva Filho
IF/Unb

Prof. Dr. Prof. João Paulo Figueiró Longo (ICB-UnB)
Coordenador do PPG/NANO
Instituto de Biologia

Agradecimentos

Primeiramente à minha família, meus pais Hilton Roberto de Moura Silva e Dagna Maria Magalhães Silva, em especial à minha esposa Kelci Anne Pereira que sempre me apoiou nos momentos mais difíceis. A todos os meus familiares pelo grande apoio a mim prestado durante todo o processo. Aos meus tios Célius Antônio Magalhães e William Fernando Magalhães pela grande influência na formação da minha personalidade.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Antônio Huamani Coaquira, por ter aceitado conceder-me a orientação com todo apoio, competência, compreensão e paciência.

Ao Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa do Instituto de Química da Universidade de Brasília, que me orientou na parte da síntese química dos nanocristais em seu laboratório, indicando a melhor rota de síntese a ser escolhida além de grande solicitude, sempre.

À FAPDF, pelo apoio financeiro através da bolsa de estudo de parte do tempo requerido.

À Prof. Dr. Maria Del Pilar Hidalgo Falla (Unb/Gama) pelo grande apoio a mim prestado na análise UV-VIS em seu laboratório.

Ao Prof. Dr. Sebastião William da Silva do Instituto de Física da Universidade de Brasília, pelos experimentos de espectroscopia Raman, FTIR e pelas aulas ministradas.

Aos meus amigos do curso de pós-graduação, Ms. Lizbet León Félix, Ms. Marco Antônio Rodriguez Martinez, Dr. Fermín F.H. Aragón, Dr. John Mantilla Ochoa, Ms. Jesús Ernesto Ramos Ibarra e ao Ms. Jason Jerry por tanto me concederem aprendizado no decorrer deste trabalho de pesquisa.

Aos demais funcionários do Instituto de Física da Universidade de Brasília que também contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho, apresenta-se o estudo experimental de síntese e caracterização de nanoestruturas de calcopirita $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$. A série com $x = 0, 0.5$ e 1.0 foi preparada a partir do método solvotermal (decomposição térmica) em atmosfera de argônio. Posteriormente à síntese, as propriedades estruturais e morfológicas das amostras foram examinadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV) e análise por microsonda (EDS). As propriedades ópticas e vibracionais foram examinadas utilizando a espectroscopia de ultra-violeta (UV-VIS), a espectroscopia Raman e infravermelho (FTIR). Os resultados da caracterização por análise de microsonda (EDS) confirmaram as concentrações nominais de Cu, In S e Se nas amostras. As análises dos difratogramas indicaram que todas as amostras em pó da série ($x = 0, 0.5$ e 1.0) e o filme da série ($x = 0$) formaram na estrutura cristalina tipo calcopirita com grupo espacial I42-d. Os parâmetros de rede e o volume da célula unitária mostraram um comportamento linear com a concentração de x , o qual pode ser explicado utilizando a Lei de Vegard. Se determinou um aumento do volume da célula unitária de 339.84 \AA^3 para a amostra com $x=0$ e de 388.44 \AA^3 para a amostra com $x=1$, ou seja, um aumento de 12,5 % do volume da célula unitária. Em relação à caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (MET), para a amostra de CuInS_2 obteve-se um tamanho médio de ~ 30 nm. Este tamanho é superior quando comparado ao valor médio de cristalitas de ~ 20 nm estimado usando a fórmula de Scherrer na análise dos dados de DRX. Para a amostra $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ obteve-se um tamanho médio de ~ 3.6 nm que também é inferior quando comparado ao valor médio de ~ 6 nm dos cristalitas obtido da análise dos dados de DRX. Já para a amostra de CuInSe_2 obteve-se um tamanho médio de ~ 36 nm, comparável ao valor médio estimado por DRX. A caracterização por espectroscopia UV-VIS foi usada para determinar o *gap* de energia (E_g) de cada material sintetizado usando a lei de Tauc para sistemas de *gap* direto. Os valores estimados de E_g foram inferiores aos reportados na literatura, mas estes valores de E_g mostram um decréscimo linear quando a concentração de Se é incrementada nas amostras. O valor baixo de E_g está provavelmente relacionado com a presença de estruturas indesejáveis e/ou devido à presença de resíduos orgânicos resilientes. Medidas de espectroscopia Raman das amostras $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ajudaram a identificar os modos vibracionais característicos da estrutura calcopirita. Além disso, ajudou a identificar a formação de fases extras ou estruturas binárias ou ternárias que não se transformaram na fase calcopirita desejada. A análise dos dados de FTIR possibilitou detectar a presença dos grupos funcionais de estruturas orgânicas, mesmo após o processo de lavagem e centrifugação nas amostras em pó e após a calcinação da amostra em filme.

Palavras chaves: Estrutura calcopirita, compostos de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$, nanoestruturas, propriedades ópticas.

Abstract

In this work, we present an experimental study of the synthesis and characterization of chalcopyrite $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ nanostructures. A series with $x=0, 0.5$ and 1.0 were prepared following a solvothermal (thermal decomposition) method using an argon atmosphere. After the synthesis, the structural and morphological properties of the samples were determined using X-ray diffraction (XRD), Transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The optical and vibrational properties were determined using UV-Vis, Raman and Fourier-transform infra-red (FTIR) spectroscopies. EDS results confirmed the nominal concentrations of Cu, In, S and Se elements in the samples. The analysis of the diffractograms indicated that all powder samples (with $x=0, 0.5$ and 1.0) and the film with $x=0$ form in a chalcopyrite crystalline structure with a space group I42-d. The lattice constants and the unit cell volume show a linear dependence with x , which can be explained using Vegard's law. The unit cell volume was 339.84 \AA^3 for $x=0$ and becomes 388.44 \AA^3 for $x=1.0$, in other words, a volume increase of 12.5%. From the microscopic characterization, results from TEM analysis indicated a mean particle size of ~ 30 nm for the CuInS_2 sample. This value is larger when compared to the mean crystallite size of ~ 20 nm estimated from XRD data analysis using the Scherrer relation. A mean size of ~ 3.6 nm was determined for the sample $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$, which is smaller than the mean crystallite size of ~ 6 nm determined from XRD data analysis. However, for the sample CuInSe_2 the mean size of ~ 36 nm determined from TEM data analysis is consistent with the mean crystallite size determined from XRD data. The UV-Vis spectroscopy measurements were used to determine the band gap energy (E_g) of the samples using the Tauc's law for direct bandgap systems. Although the estimated values of E_g are relatively lower when compared to the values reported in the literature for compounds with the same stoichiometry, the E_g shows a clear linear decrease as the Se concentration is increased in the samples. The lower values of E_g are likely related to the formation of additional structures and/or due to the presence of resilient organic products. Raman spectroscopy measurements of samples $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ helps to identify characteristic vibrational modes which correspond to the chalcopyrite phase. Besides, other modes that correspond to extra phases or binary or ternary structures which did not transform to the chalcopyrite phase. From FTIR data analysis, we detected the presence of functional groups of organic structures which remain even after the washing and centrifugation process for the powder samples and after the calcination process for the film.

Keywords: Chalcopyrite structure, $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ compounds, nanostructures, optical properties.

SUMÁRIO

1-INTRODUÇÃO.....	17
1.1-Motivação do trabalho.....	17
1.2-Objetivo geral.....	20
1.2.1-Objetivos específicos.....	21
2-CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	22
2.1- Breve histórico da interação da luz com a matéria e o efeito fotovoltaico.....	22
2.2- Revisão de literatura do composto $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$	26
3-MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1-Síntese química das nanopartículas $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ - método solvotermal.....	47
3.2- Crescimento do filme.....	55
3.3- Técnicas de caracterização.....	60
3.3.1- Difração de raios X (DRX).....	60
3.3.2- Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	64
3.3.2.1- Plano cristalográfico $d_{(112)}$ por Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (HRTEM).....	65
3.3.3- Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	67
3.3.4- Análise de microsonda EDS (detector da energia dispersiva de raios X) acoplado ao MEV (microscópio eletrônico de varredura).....	68
3.3.5- UV-VIS.....	69
3.3.6- Espectroscopia Raman.....	71
3.3.7- Espectroscopia Infravermelha por transformada de Fourier (FTIR).....	75
4- RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO.....	80
4.1- Caracterização estrutural por difração de raios X.....	80
4.1.1 Amostra de CuInS_2 (ODE), de CuInS_2 (OLA) e filme.....	80
4.1.2- Amostra de CuInS_2 (OLA), de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ (OLA) e de CuInSe_2 (OLA).....	83
4.1.3- Distorção dos parâmetros estruturais (δ): distorção tetragonal.....	84
4.2- Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	86

4.2.1-Amostra de $\text{CuInS}_2(\text{ODE})$, de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, de $\text{CuIn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2(\text{OLA})$ e de $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$	86
4.2.2-Plano cristalográfico $d_{(112)}$ das amostras de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ obtidos por Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (HRTEM).....	89
4.3- Caracterização por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	92
4.3.1- Amostra de $\text{CuInS}_2(\text{ODE})$, de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$ e filme.....	94
4.3.2- Amostra de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, de $\text{CuIn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2(\text{OLA})$ e de $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$	95
4.3.3- Caracterização por análise de microsonda (EDS) acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura(MEV).....	96
4.3.3.1- Amostra de $\text{CuInS}_2(\text{ODE})$, de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$ e filme.....	97
4.3.3.2- Amostra de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, de $\text{CuIn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2(\text{OLA})$ de $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$	98
4.4- Caracterização por UV-VIS.....	99
4.4.1- Absorbância do amostra $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$ e do filme.....	99
4.4.2- <i>Band gap</i> da amostra $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$ e do filme.....	100
4.4.3- Absorbância da amostra $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, de $\text{CuIn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2(\text{OLA})$ e de $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$	101
4.4.4- <i>Band gap</i> da amostra de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, de $\text{CuIn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2(\text{OLA})$ e de $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$	102
4.5- Caracterização por espectroscopia Raman.....	105
4.5.1- Amostra de $\text{CuInS}_2(\text{ODE})$, de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$ e filme.....	105
4.5.2- Amostra de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, de $\text{CuIn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2(\text{OLA})$ e de $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$	107
4.6- Caracterização por espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR).....	108
4.6.1- Amostra de $\text{CuInS}_2(\text{ODE})$, de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$ e filme.....	109
4.6.2- Amostra de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, de $\text{CuIn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2(\text{OLA})$ e de $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$	110
5- CONCLUSÕES.....	111
6- TRABALHOS FUTUROS.....	113
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	114

Lista de Figuras

- Figura 1.1:** Gráfico sobre a relação do espectro da radiação solar. A irradiância espectral em função do comprimento de onda obtida com o uso de células fotovoltaicas de silício (Si) convencional e de células fotovoltaicas de pontos quânticos à base de CuInS_2 . (Figura extraída da referência [1])......17
- Figura 2.1:** Relação entre frequência *versus* energia do fóton e a interação da radiação com a matéria. (Figura extraída da referência [22])......24
- Figura 2.2:** Gráfico comparativo apresentando a eficiência máxima teórica dos principais materiais aplicados em células solares. (Figura extraída da referência [27])......25
- Figura 2.3:** Best research-cell efficiencies (National Renewable Energy Laboratory). (Figura extraída da referência [24])......26
- Figura 2.4:** Espectros Raman de CuInSe_2 , CuInS_2 e CuGaSe_2 . Os espectros são normalizados para a intensidade do pico dominante A_1 e pelos espectros das diferentes amostras que foram verticalmente deslocadas. (Figura extraída da referência [35])......29
- Figura 2.5:** Espectros Raman de camadas de CuInSe_2 pobres em cobre (Cu) (alto: $\text{Cu/In} = 0.66$, baixo: $\text{Cu/In} = 0,71$), mostrando a principal contribuição de COV's na região entre 150 e 160 cm^{-1} , em adição ao modo de vibração de simetria A_1 de CISe. (Figura extraída da referência [35])......31
- Figura 2.6:** Espectro Raman de nanocristais ortorrômnicos de CuInS_2 a $\lambda_{\text{exc}} = 514.5 \text{ nm}$ realizado em temperatura ambiente. (Figura extraída da referência [42])......32
- Figura 2.7:** Estrutura cristalográfica de polimorfos de CuInS_2 : calcopirita tetragonal, e estruturas ortorrômnicas WZ26 e WZ31. Enxofre (S) é mostrado em amarelo, enquanto o índio (In) e o cobre (Cu) em cinza e azul, respectivamente. As energias totais das treliças DFT

calculadas são listados com respeito à calcopirita. (Figura extraída da referência [42]).....33

Figura 2.8: Distorção tetraédrica em CuInS_2 . Denota a distorção tetragonal da célula unitária ao longo do eixo c do cristal. (Figura extraída e adaptado da referência [51]).....34

Figura 2.9: (a) Solução de lavagem de nanocristais de CuInS_2 com etilenoglicol testada por FTIR para materiais que foram lavados. (b) Solução de lavagem com ácido propiónico que foi testado usando FTIR para detectar materiais orgânicos após a lavagem. (Figura extraída da referência [55]).....37

Figura 2.10: (b) Os espectros de FTIR dos nanocristais tratados com oleato de zinco (CISZn-OA), com oleilamina (CIS-OIAm), do ácido oleico (OA), da oleilamina (OIAm) e da trioctilfosfina (TOP). (c) A remoção de ácido oleico pelo ácido fórmico a 2%, como visto através da redução dos picos de C=C-H e C-H. (Figura extraída da referência [56]).....38

Figura 2.11: (A) Estrutura do dispositivo de *bottom-gate* e *top-contact* de efeito de campo de transistores com a largura do canal de 10 mm e comprimento do canal de 1 mm. (Figura extraída da referência [56]).....39

Figura 2.12: Micrografias obtidas por microscópio eletrônico de transmissão (MET) de nanocristais $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ com (a) $x = 0$, (b) $x = 0.15$, (c) $x = 0.35$. (Figura extraída da referência [13]).....42

Figura 2.13: c) Imagens MET de nanopartículas CIS tipo calcopirita e d) wurtzita, respectivamente. Fonte: Leach *et.al.*(2016). Imagem e) MET de nanopartículas de CuInS_2 tipo calcopirita. (Figura extraída das referências [65,66]).....42

Figura 2.14: Imagem da seção transversal das duas camadas (filmes), de 60 nm de ouro e de 500 nm de nanocristais de CuInSe_2 revestidos com oleilamina. (Figura extraída da referência [67]).....44

Figura 2.15: Esquema representativo da reação química do cloreto de cobre (CuCl), do cloreto de índio (InCl₃) e do selênio (Se) dispersos em oleilamina aquecidos até 240 °C. (Figura extraída da referência [80]).....46

Figura 3.1: (a) Surgimento de uma coloração azulada, produzida ao se adicionar 36 mL de oleilamina, 0.147g de CuCl e 0.333 g de InCl₃ no balão de três bocas, em temperatura ambiente (25 °C). (b) Alteração para o amarelo após a agitação via barra magnética por 1 hora, em atmosfera de argônio (Ar) ainda em temperatura ambiente (25 °C). (c) Alteração para a cor preta após o aquecimento da solução até a temperatura de 130 °C.....48

Figura 3.2: (a) Conjunto agitador magnético, manta térmica, balão de três bocas, termopar, torneira (entrada de argônio - Ar) , condensador, béquer Phox e mangueira (circulação de água). (b) Inserção de 0,119 g de enxofre (S) na solução após o alcance 130 °C.....49

Figura 3.3: a) Análise de regressão obtida a partir da inserção dos dados resultantes da potência da manta térmica entre 120 °C e 200 °C. b) Análise de regressão obtida a partir da inserção dos dados resultantes da potência da manta térmica entre 200 °C e 265 °C.....55

Figura 3.4: (a) Solução metálica de nanocristais de CuIn(S_{0,5}Se_{0,5})₂ (calcopirita) em oleilamina após a síntese. (b) Centrífuga. (c) *Eppendorf* contendo oleilamina na parte superior e nanocristais precipitados na parte inferior.....57

Figura 3.5: Representação esquemática da deposição dos nanocristais CIS sobre o filme fino de ouro (Au) sobre substrato de vidro. Em seguida, a imagem de (MEV) da seção transversal de um filme de nanocristais CuInSe₂ (CIS) cobertos por oleilamina em vidro Au-revestido. (Figura extraída da referência [67]).....59

Figura 3.6: a) Modelo representativo do processo de pulverização catódica denominado *sputter coater*. b) Substratos de vidro após a deposição do filme de ouro.....59

Figura 3.7: a) <i>Sputter coater</i> da marca Balzers modelo SCD 050 utilizado para a deposição do filme de ouro (Au) em substratos de vidro. b) Gráfico obtido do manual do <i>Sputter coater</i> da marca Balzers modelo SCD 050 utilizado para a deposição do filme de ouro (Au) em substratos de vidro. No eixo y o tempo de deposição (segundos) e no eixo x a espessura (nm) do filme de ouro (Au).....	60
Figura 3.8: a) <i>Spin-coater</i> da marca Laurell, modelo WS-650MZ-23NPP utilizado na deposição do filme de CuInS ₂ em substrato de vidro coberto com partículas de ouro (Au).b) Forno tubular da marca <i>Carbolite</i> utilizado na calcinação do filme de CuInS ₂ sob atmosfera inerte de argônio (Ar).....	61
Figura 3.9: Esquema do método de G. P. Thomson para obter a difração de elétrons. (Figura extraída da referência: Eisberg e Resnick, 1994).....	64
Figura 3.10: Difração de elétrons em cristais de ouro(Figura extraída da referência: Eisberg e Resnick, 1994).....	64
Figura 3.11: Estimativa do tamanho médio do cristalito: o diâmetro médio do cristalito (Xc) pode ser determinado a partir do alargamento da linha de reflexão mais intensa e, posteriormente, usando a equação de Scherrer.....	65
Figura 3.12: a) Microscópio eletrônico de transmissão (MET), marca JEOL JEM 1011. b) Sinais produzidos pelo espécimen sob irradiação do feixe de elétrons. (Figura extraída da referência [87]).....	66
Figura 3.13: Mecanismo de funcionamento evidenciando a abertura da lente objetiva e o respectivo padrão de difração. (Figura extraída da referência [85]).....	68
Figura 3.15: Sinais produzidos pelo espécime sob irradiação de feixe de elétrons. (Figura extraída da referência [87]).....	69
Figura 3.16: Mudanças de energia das transições eletrônicas, do estado fundamental para o estado excitado. (Figura extraída da referência [96]).....	72

Figura 3.17: Representação ilustrativa mostrando a interação da luz em diferentes superfícies, reflexão especular e reflexão difusa. (Figura extraída da referência [90].....	72
Figura 3.18: Esquema representativo do funcionamento de um espectrômetro Raman. (Figura extraída da referência [100]).....	74
Figura 3.19: Diagrama dos níveis de energia que mostra os estados envolvidos no sinal Raman. A espessura da linha é proporcional à intensidade do sinal das diferentes transições. (Figura extraída da referência [95]).....	75
Figura 3.20: Desenho representativo exemplificando os diferentes modos vibracionais (simétrico, antisimétrico, dentro do plano e fora do plano). (Figura extraída da referência [94]).....	76
Figura 3.21: Representação dos diferentes modos de vibração das ligações. (Figura extraída da referência [98]).....	78
Figura 3.22: Estrutura eletrônica (lado esquerdo) e o diagrama de energia de transição eletrônica (lado direito) do benzeno. (Figura extraída da referência 102]).....	80
Figura 4.1: Difratoograma do pó de CuInS_2 : (oleilamina + 1-octadeceno) e CuInS_2 (oleilamina) e filme de CuInS_2 (oleilamina). (OLA):Oleilamina, (ODE):1-octadeceno.....	81
Figura 4.2: Difratoograma do filme de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$. A linha pontilhada se refere aos dados experimentais. A linha inferior (verde) é a diferença entre os dados experimentais e a curva de refinamento.....	83
Figura 4.3: Difratoograma do pó de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, do pó de $\text{CuIn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2(\text{OLA})$ e do pó de $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$. (OLA):Oleilamina.....	84
Figura 4.4: Relação linear entre o aumento da composição (x) e o conseqüente aumento do volume da célula unitária tetragonal.....	87

- Figura 4.5:** Nanopartículas de dissulfeto de cobre índio $\text{CuInS}_2(\text{ODE})$ 300.000 x 80 KeV. Solução de pó em água destilada, amostra úmida.....87
- Figura 4.6:** a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) com tensão de 200 KeV referente à amostra $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$. b) Histograma gerado a partir da contagem de 150 partículas da amostra $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$88
- Figura 4.7:** : a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) com tensão de 200 KeV da amostra $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2(x=0.5)$. b) Histograma gerado a partir da contagem de 120 partículas de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$89
- Figura 4.8:** a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) com tensão de 200 KeV referente à nanopartículas da amostra $\text{CuInSe}_2(x=1)$. b) Histograma gerado a partir da contagem de 165 partículas relativas de $\text{CuInSe}_2(x=1)$90
- Figura 4.9:** Relação linear entre o valor de x (composição do elemento selênio) e o aumento dos parâmetros de rede comprovado pela distância d entre os planos cristalográficos (112) dos nanocristais de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$92
- Figura 4.10:** a) Imagem HRTEM de CuInS_2 . A distância interplanar (d) destacada acima se refere ao plano cristalográfico 112, sendo igual a 3.20 Å. b) Imagens HRTEM de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$. A distância interplanar (d) destacada acima se refere ao plano cristalográfico 112, sendo igual a 3.28 Å. c) Imagens HRTEM de CuInSe_2 . A distância interplanar (d) destacada acima se refere ao plano cristalográfico 112, sendo igual a 3.35 Å.....93
- Figura 4.11:** Micrografia transversal obtida a partir de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) do filme de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$ tipo calcopirita depositadas via *spin-coater* sobre filme de ouro (Au) depositado em lâmina de vidro via *sputter-coater*. Aumento de 650 x e 4.500x, respectivamente. Na parte inferior esquerda, micrografia frontal obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 4.000 x do filme de nanopartículas de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$. Na parte inferior direita, micrografia frontal obtida com aumento de 4.300 x de nanopartículas de $\text{CuInS}_2(\text{ODE})$94

Figura 4.12: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 3.000 x, 4.000 x e 4.000 x referente à amostra CuInS ₂ (OLA), à CuIn(S _{0.5} Se _{0.5}) ₂ (OLA) e à CuInSe ₂ (OLA), respectivamente.....	96
Figura 4.13: Absorbância em função do comprimento de onda (nm) da luz incidida no material, amostra CuInS ₂ (linha vermelha) e filme (linha preta).....	101
Figura 4.14: Gráfico gerado a partir da aplicação do método de Tauc, sendo plotado no eixo x : (xhv) ² e no eixo y: hv (eV). a) amostra CuInS ₂ (OLA). b) Filme.....	102
Figura 4.15: Absorbância em função do comprimento de onda (nm) da luz incidida nos materiais, amostra de CuInS ₂ (OLA), CuIn(S _{0.5} Se _{0.5}) ₂ (OLA) e CuInSe ₂ (OLA).....	103
Figura 4.16: a Gráfico gerado a partir da aplicação do método de Tauc, sendo plotado no eixo x: (xhv) ² e no eixo y: hv (eV). a) Amostra CuInS ₂ (OLA). b) Amostra CuIn(S _{0.5} Se _{0.5}) ₂ (OLA). c) Amostra CuInSe ₂ (OLA).....	104
Figura 4.17: Relação linear inversamente proporcional entre o aumento gradual da composição de selênio (Se) no nanocristalito e a conseqüente redução do <i>band gap</i> (eV).....	105
Figura 4.18: Modos de vibrações oriundos do espectro Raman de amostras em pó de nanocristais CIS e de um filme fino CIS depositado em filme de ouro (Au) sobre substrato de vidro. *(OLA)=Oleilamina, (ODE)=1-octadeceno.....	106
Figura 4.19 Modos de vibrações oriundos do espectro Raman de amostras CIS, CISSe e CISe. *(OLA)=Oleilamina.....	108
Figura 4.20: Espectros de absorbância FTIR da amostra de CuInS ₂ (ODE), de CuInS ₂ (OLA) e do filme. (OLA): oleilamina. (ODE): 1-octadeceno.....	110
Figura 4.21: Espectros de absorbância FTIR das três (03) amostras - CuInS ₂ - CuIn(S _{0.5} Se _{0.5}) ₂ - CuInSe ₂ sintetizadas com o solvente orgânico oleilamina (OLA).....	111

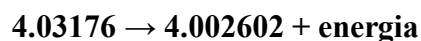
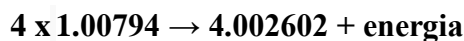
Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Composição e parâmetros de rede (a e c) das diferentes estequiometrias dos nanocristais tetragonais tipo calcopirita. (Figura extraída e adaptado da referência [13]).....	28
Tabela 2.2: Parâmetros de rede, distorções tetragonais experimentais (δ^*) dos dados de CISSe e os dados de refinamento Rietveld. (Figura extraída referência [48]).....	33
Tabela 2.3: Grupos funcionais e suas respectivas características de absorção. (Figura extraída e adaptado da referência [54]).....	35
Tabela 2.4: Condições de reação das composições, tamanhos e faixas de absorções (nm) dos nanocristais CIS. (Figura extraída da referência [58]).....	40
Tabela 3.1: Diferentes pontos de fusão dos precursores utilizados na síntese dos nanocristais de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$	53
Tabela 4.1: Parâmetros cristalinos das amostras obtidos após o ajuste usando o método de Rietveld. A qualidade do ajuste é representada por S, na última coluna.....	82
Tabela 4.2 : Composição, parâmetros de rede, distorção tetragonal e tamanho médio das três (03) estequiometrias sintetizadas e das cinco (05) amostras de nanocristais tetragonais tipo calcopirita. Tamanho médio das nanopartículas das cinco (05) amostras sintetizadas a partir da aplicação da fórmula de Sherrer. (OLA): oleilamina. (ODE): 1-octadeceno.....	85
Tabela 4.3: Estequiometria e distância d entre os planos cristalográficos 112 do nanocristal $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$	91
Tabela 4.4: Amostra e composição química (razão atômica) dos elementos constituintes dos nanocristais $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ mensurado por EDS.....	98

Astrofísica

F. W. Aston descobriu em 1920 o elemento experimental chave no quebra-cabeça. Ele fez medições precisas das massas de muitos átomos diferentes, entre eles hidrogênio e hélio. Aston descobriu que quatro núcleos de hidrogênio eram mais pesados do que um núcleo de hélio. Este não era o principal objetivo dos experimentos que realizou, que foram motivados em grande parte pela procura de isótopos de neon. A importância das medidas de Aston foi imediatamente reconhecido por Sir. Arthur Eddington, o brilhante astrofísico Inglês. **Eddington argumentou em seu discurso presidencial de 1920 para a Associação Britânica para o Avanço da Ciência que a medição da diferença de massa entre o hidrogênio e o hélio de Aston significava que o sol pode brilhar através da conversão de átomos de hidrogênio em hélio. Esta queima de hidrogênio em hélio (de acordo com a relação de Einstein entre massa e energia) causa a liberação de cerca de 0,7% da massa equivalente em energia. Em princípio, isso poderia permitir que o Sol brilhe por cerca de 100 bilhões de anos. Em uma visão assustadoramente presciente, Eddington passou à observação sobre a relação entre a geração de energia estelar e o futuro da humanidade:**

“ Se, de fato, a energia subatômica nas estrelas está sendo usada livremente para manter seus grandes fornos, parece trazer um pouco mais perto o cumprimento do nosso sonho de controlar este poder latente para o bem-estar da raça humana - ou para o seu suicídio. ”



Energia (luz) = 0.72 % da massa transformada em energia (luz).

$$E = m.c^2$$

1-INTRODUÇÃO

1.1-Motivação do trabalho

A radiação solar é a energia emitida pelo Sol sob a forma de radiação eletromagnética. Cerca de 5% desta energia é emitida como ultravioleta (300-400 nm), 52% como infravermelho-próximo (700-2500 nm) e 43% como luz visível (400-700 nm). O total de energia solar que atinge a atmosfera terrestre é de $1,5 \times 10^{18}$ kWh, sendo este total composto por radiações de diferentes comprimentos de onda com diferentes níveis de energia e proporções [1].

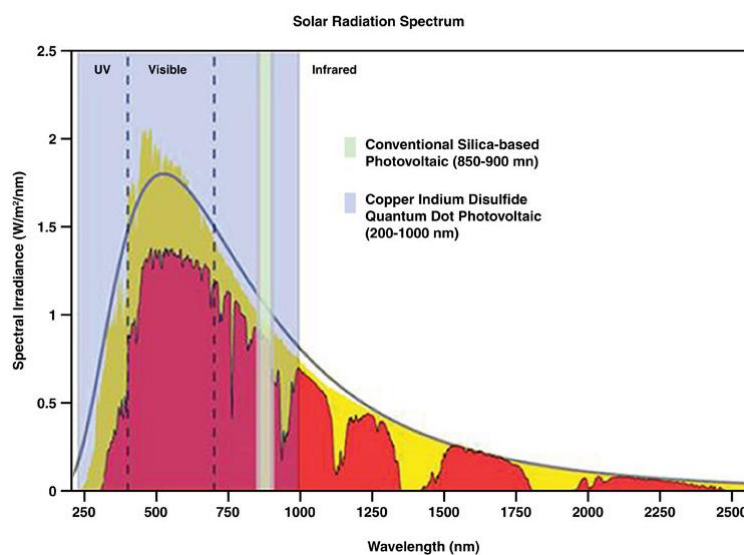


Figura 1.1: Gráfico sobre a relação do espectro da radiação solar. A irradiância espectral em função do comprimento de onda obtida com o uso de células fotovoltaicas de silício (Si) convencional e de células fotovoltaicas de pontos quânticos à base de CuInS₂. Fonte: Perlin, 2002 [1].

A instigante motivação é direcionada ao estudo do fenômeno fotoelétrico. O fenômeno se dá a partir da absorção da radiação solar eletromagnética por materiais especialmente sintetizados para gerar corrente elétrica contínua. Dentre os materiais em estudo para a aplicação em dispositivos fotovoltaicos, nanopartículas de CuIn(S_{1-x}Se_x)₂ tem apresentado grande aumento de eficiência quando comparado a outros materiais (CdTe, GaAs). Atualmente, o recorde mundial de eficiência energética para células solares de filmes finos e de silício (Si) são respectivamente, 19.6% e 25%, onde a melhor performance de filmes finos são aquelas baseadas em camadas absorvedoras de Cu(In,Ga)Se₂ - CIGS [2]. Como observado na Figura 1.1, dispositivos fotovoltaicos elaborados com pontos quânticos à base de CuInS₂ absorvem

uma faixa muito mais extensa da radiação solar (200-1.000nm) quando comparado aos dispositivos baseados em silício (Si).

Portanto, se faz necessária a pesquisa do material em estudo, desde os diferentes métodos de síntese, da interpretação das características morfológicas e das propriedades ópticas. Desta forma, poderemos alcançar mais rápido o limite teórico de eficiência da transformação da radiação solar em energia elétrica.

Inicialmente, o desenvolvimento da tecnologia de conversão da energia solar em energia elétrica foi impulsionado por empresas do setor de telecomunicações e de fontes de energia para sistemas instalados em localidades remotas. Posteriormente, com a “corrida espacial”, a conversão de energia por células solares se estabelece como o meio mais adequado (menor custo e peso) para fornecer energia necessária para longos períodos de permanência das aeronaves e satélites no espaço.

A crise energética do petróleo de 1973 ampliou e renovou o interesse em aplicações terrestres, porém, essa forma de conversão de energia ainda era inviável economicamente, sendo necessário reduzir em até 100 vezes o custo de produção das células solares em relação às células usadas em explorações espaciais [1].

Na tentativa de fazer cumprir acordos internacionais de controle de emissão de CO₂ e outros poluentes ambientais, como o Protocolo de Kyoto, diversos países foram obrigados a criar planos de substituição de usinas termoeletricas, à carvão e nucleares por outras formas de geração de eletricidade. Estes planos incluem incentivos na forma de subsídio e financiamento dos projetos, inclusive com a garantia de compra da energia gerada.

A energia é assunto estratégico para a grande maioria das indústrias e países no mundo, já que o mercado energético tem um crescimento expressivo a cada ano.

No Brasil, cerca de 95% da energia elétrica produzida é oriunda de usinas hidrelétricas. Em regiões distantes das centrais hidrelétricas ou em períodos de escassez de chuva, têm-se utilizado energia produzida em termoeletricas e por campos eólicos. Atualmente, as fontes alternativas de energias renováveis mais utilizadas são: energia hídrica, térmica, nuclear, geotérmica, eólica, energia das marés, energia fotovoltaica, entre outras.

O uso da energia solar é uma alternativa que pode auxiliar no atendimento da demanda energética e diminuir a emissão de gases poluentes devido ao uso de combustíveis fósseis. O seu principal entrave é o custo de produção de energia, que ainda é superior ao das fontes de energia utilizadas atualmente, principalmente o petróleo.

Células solares (CS) baseada em camadas absorvedoras apresentam grande potencial quando comparada com às células de silício, pois são fortes absorvedores de luz visível e podem ser fabricadas utilizando técnicas mais simples, incluindo baixo custo e flexibilidade mecânica [2].

A tecnologia de dispositivos de filmes finos com base em CuInSe_2 (CIS) é o candidato com melhores chances de competir com as células de silício cristalino. No entanto, filmes finos com base em CuInSe_2 têm uma banda proibida (*band-gap*) de cerca de 1,0 eV, o que limita a eficiência da conversão de energia solar em energia limpa (livre de poluentes) do sistema $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$. Para aumentar a eficiência da conversão de dispositivos, é necessário aumentar o “*gap*” das películas de absorção. Isto pode ser alcançado através da substituição sistemática de parte do elemento índio (In) por parte do elemento gálio (Ga) e parte do elemento selênio (Se) pelo enxofre (S), o que resulta no encolhimento dos parâmetros de rede e, conseqüentemente, um aumento no “*gap*” [3]. As eficiências de conversão energética das células solares baseadas em filmes finos de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ têm alcançados valores acima de 19%, em laboratório [4].

As eficiências de conversão dos sistemas baseados em $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$, em que os absorventes são depositados utilizando o processo clássico de co-evaporação em duas etapas, em geral, são significativamente mais baixas quando comparados àqueles em que a co-evaporação de filmes de absorção são utilizados [5]. Um problema significativo no processo clássico de duas etapas é a segregação de Ga no contato com o substrato de vidro e molibdênio (Mo), resultando em composições desprovidas de Ga, CuInSe_2 separadas de CuGaSe_2 [6,7].

A deposição de nanopartículas de CIS para a formação de precursores são promissoras porque, com o controle sistemático da estequiometria é possível não só reduzir a heterogeneidade do filme em grandes áreas do dispositivo, mas também aliviar os problemas do craqueamento após o processo chamado de selenização [8]. Nanocristais CIS de alta

qualidade exibem dispersabilidade superior em uma ampla gama de solventes e podem ser utilizados como tintas absorvedoras via deposição de camada através de vários métodos de processamento úmido, como: *spin-coating*, *dip-coating*, *inject-printing*, *drop-casting* e *spray-deposition*. Vários exemplos relativos incorporando nanocristais de CISe em fabricações de células solares têm sido recentemente relatados [9,10]. Por exemplo, Guo *et al.* Desenvolveram uma camada de nanocristais CIS absorvedora por *drop-casting* sobre um vidro de cal de soda revestido de molibdênio (Mo), seguido por recozimento em selenização tradicional [11,12]. Por outro lado, Chiang *et al.* [13] relataram a síntese de alto rendimento de nanopartículas de calcopirita $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ com relação S/Se controlável usando um método de aquecimento fácil. Uma mistura de CuCl , InCl_3 , S, Se e oleilamina foram gradualmente aquecidas a 265°C e as reações foram mantidas a essa temperatura durante horas para permitir a formação do quaternário $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$. Variando a razão molar do reagente S/Se, pode ser controlada a relação S/Se dos nanocristais de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$, e a energia do “*gap*” de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ também pode ser variada entre 0,98 e 1,46 eV, que correspondem a CuInSe_2 e CuInS_2 , respectivamente [13].

1.2-OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar e caracterizar nanoestruturas à base de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ para aplicação em células solares para a produção de energia limpa e reduzir a poluição ambiental.

1.2.1-OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Objetiva-se:

- 1-Sintetizar nanopartículas de calcopirita $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2(\text{CIS,Se})$ com diferentes estequiometrias e composições;
- 2- Depositar filmes à base de nanopartículas de calcopirita em substrato de vidro via método denominado *spin-coating*;
- 3- Caracterizar as propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e vibracionais dos sistemas sintetizados.

2- CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Neste capítulo é apresentada uma revisão dos principais conceitos necessários para a interpretação dos resultados experimentais.

2.1- Breve histórico da interação da luz com a matéria e o efeito fotovoltaico

O primeiro cientista a estudar a natureza da luz foi Cláudio Ptolomeu [14], que publicou um tratado intitulado *Óptica*. Em 1015, o renomado físico e matemático árabe Ibn al-Haytham (Alhazen) publicou sua obra intitulada *Livro de Óptica*, propondo uma nova teoria sobre a natureza da luz e sobre a visão [15]. Ole Rømer (1644-1710), natural da Dinamarca, em seu trabalho intitulado: "Démonstration touchant le mouvement de la lumière trouvé par O. Rømer de l'Académie des Sciences." *Journal des Scavans*, a 7 de dezembro de 1676, usou os trânsitos da lua de Júpiter para determinar o tempo da luz para percorrer determinada trajetória [16]. Em 1678, Christiaan Huygens (1629-1695) publicou *Traité de la Lumière*, onde ele argumentou em favor da natureza ondulatória da luz [17]. Em 1704, Issac Newton trabalhou intensamente em problemas relacionados com a óptica e a natureza da luz e escreveu a sua obra mais importante sobre a óptica, chamada *Opticks*, na qual expõe suas teorias anteriores e a natureza corpuscular da luz, assim como um estudo detalhado sobre fenômenos como refração, reflexão e dispersão da luz [18]. Posteriormente, Thomas Young (1773-1829) e Augustin-Jean Fresnel (1788-1827) refutaram a teoria corpuscular de Newton, afirmando que a luz é produzida por um dos dois métodos: incandescência ou luminescência [19]. Em 1839, Alexander Edmund Becquerel descobriu o efeito fotovoltaico em uma junção entre um semicondutor e um eletrólito quando estava trabalhando com eletrodos de metal em uma solução eletrolítica e notou que as pequenas correntes elétricas foram produzidas quando os metais foram expostos à luz, mas não conseguiu explicar o efeito [20]. Já em 1863, James Clark Maxwell (1831-1879) divulgou as suas equações, que relacionam o campo elétrico e magnético. Seus cálculos demonstraram que os campos elétricos e magnéticos se propagavam à velocidade da luz, estabelecendo o conceito de ondas eletromagnéticas. O efeito fotoelétrico também foi observado em 1887 por Heinrich Hertz (1857-1894) durante experiências com um gerador de faísca-*gap* (a primeira forma de receptor de rádio). Estudos posteriores por J. J. Thomson (1856-1940) mostraram que este aumento da sensibilidade foi resultado da luz que empurra os elétrons ao injetar energia a eles (que ele descobriu em 1897). No início do século

XX, em 1900, Max Planck estava interessado em saber como a energia era compartilhada entre os átomos e no espaço entre eles. A teoria eletromagnética não conseguia explicar o comportamento da luz em uma caixa fechada, Planck conseguiu prever o comportamento da radiação no experimento da “Caixa Rígida”, através da distribuição de energia. Ele propôs que existem restrições na maneira dos átomos irradiarem a energia, e que cada átomo pode emitir somente pacotes discretos de energia mensurados. Este pacote de energia foi chamado de *quantum*. Propôs também que a energia emitida de cada quantum (pacote discreto de energia) é determinada pela frequência da radiação, existindo uma relação inversamente proporcional entre o comprimento de onda (λ) e a energia (E) [21]. Em 1902, Phillip Lenard (1862-1947) mediu a relação carga/massa dessas partículas e pode confirmar que o aumento do centelhamento observado por Hertz era o resultado da emissão de elétrons, denominados por ele de foto-elétrons. Em seus experimentos, Lenard demonstrou que o número de elétrons que atingem a placa A (ânodo) diminui à medida que o potencial V entre as placas cresce. A partir dos conhecimentos dos trabalhos de Max Planck, Albert Einstein sugere três postulados consegue explicar resultados experimentais que o precedeu. Ao incidir radiações eletromagnéticas de mesma frequência, mas com intensidades diferentes, foi obtido um comportamento linear da corrente (i) x intensidade da radiação (I). Concluiu que: o número de elétrons ejetados é diretamente proporcional à intensidade da radiação eletromagnética, que a diferença de potencial de corte (V_{stop}) é a mesma, que independente da radiação eletromagnética incidente, que a energia dos elétrons ejetados depende apenas da frequência (Figura 2.1), e não da intensidade da radiação eletromagnética incidente. Em seguida, Arthur Holly Compton em 1923 observou o efeito Compton, ou seja, a diminuição de energia de um fóton devido à interação com a matéria [22].

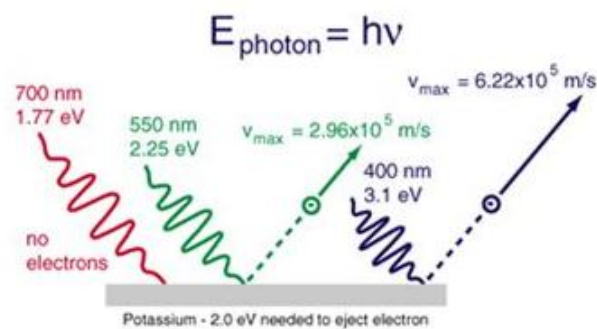


Figura 2.1: Relação entre frequência *versus* energia do fóton e a interação da radiação com a matéria. Figura extraída de <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/mod1.html> [22].

A energia fotovoltaica envolve a conversão de radiação solar em corrente contínua (CC) através do utilização de camadas finas de materiais conhecidos como semicondutores. Os processos físicos envolvidos na conversão da luz solar em eletricidade incluem a absorção de luz, transporte de elétrons e mecanismos de recombinação, que são determinados pelas propriedades eletro-ópticas do material [23]. Estas células fotovoltaicas são geralmente compostas por um contato de metal na parte frontal, materiais semicondutores ao centro, contato de metal na parte traseira e cabos para transferir cargas elétricas. A conversão real da luz solar (radiação) em eletricidade ocorre quando os fótons são absorvidos pelo material semicondutor de parte de uma célula fotovoltaica, estrutura chamada de junção p-n (positivo/negativo), um diodo. Parte desta região têm uma deficiência de elétrons, formando uma região positiva (camada p), e a outra parte possui um excedente de elétrons, que forma uma região negativa (camada n). Os elétrons liberados, após a absorção da energia dos fótons pela região positiva (camada p), são transferidos para formar a corrente elétrica, que podem então fluir para um condutor externo [24].

Células solares nanoestruturadas representam uma nova classe de dispositivos fotovoltaicos, sendo levantadas questões sobre se eles podem ou não exceder o limite Shockley-Queisser, determinado em 1961. Aqui nós mostramos que a junção p-n de células solares nanoestruturadas têm uma eficiência máxima teórica de ~42% sob iluminação solar AM 1,5. Este valor excede a eficiência de um dispositivo não planar de concentração, mas não excede o limite Shockley-Queisser para um dispositivo planar com concentração óptica. Nós consideramos o efeito da iluminação difusa e achamos que com a concentração óptica de nanoestruturas multiplicados por 1.000 x uma eficiência de 35,5% seria alcançável, mesmo com 25% de iluminação difusa. Conclui-se que as células solares nanoestruturadas oferecem uma rota importante para dispositivos fotovoltaicos de maior eficiência através de uma concentração óptica embutida [25].

As células solares que apresentam os maiores níveis de eficiência alcançam cerca de 40% de eficiência, mas estas se encontram ainda em fase de investigação. As células de multijunções estão longe de viabilidade comercial com produção em massa [26]. A eficiência máxima teórica de células solares de junção única é apresentada na Figura 2.2.

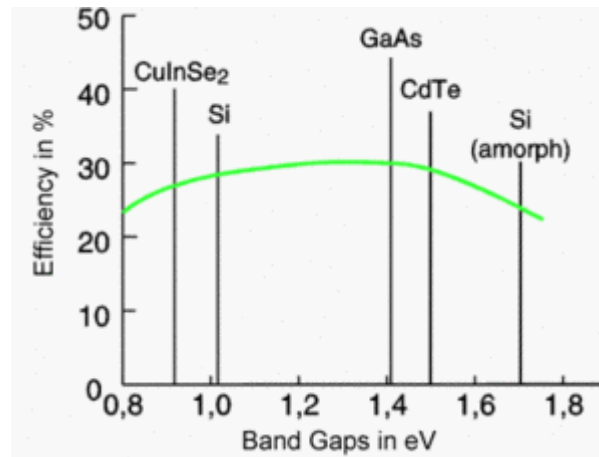


Figura 2.2: Gráfico comparativo apresentando a eficiência máxima teórica dos principais materiais aplicados em células solares.

Fonte: <http://www.energybandgap.com/power-generation/efficiencyofsolarpanels/> [27].

A maioria das células solares comerciais são da variedade de silício (Si) e tem a sua eficiência máxima limitada pelo limite Shockley-Queisser, em que a eficiência máxima é de 33,7% para uma banda proibida (*gap*) de 1,1 eV. A maior eficiência de painéis solares comerciais à base de silício (Si) têm uma eficiência máxima de 22%. Geralmente, as células solares comerciais disponíveis têm uma eficiência de cerca de 15%. Células tipo multijunções não estão limitados pelo limite Shockley-Queisser, e podem, portanto, ter eficiências muito mais elevadas [27].

2.2 Revisão de literatura do composto $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$

A Figura 2.3 apresenta a evolução da eficiência dos principais materiais utilizados em dispositivos fotovoltaicos na transformação de radiação eletromagnética em corrente elétrica. De acordo com a pesquisa realizada pela NREL (*National Renewable Energy Laboratory*), células solares baseadas filme finos de CIGS com o uso de concentradores ópticos atingiram o valor de 23.3% de eficiência no ano de 2015. Nanopartículas CIS são excelentes candidatos para aplicações fotovoltaicas por apresentarem um *band gap* direto sintonizável entre 1.1 eV (CIS) e 1.65 eV para CIGS, além de apresentar um coeficiente de absorção superior a 10^5 cm^{-1} [28].

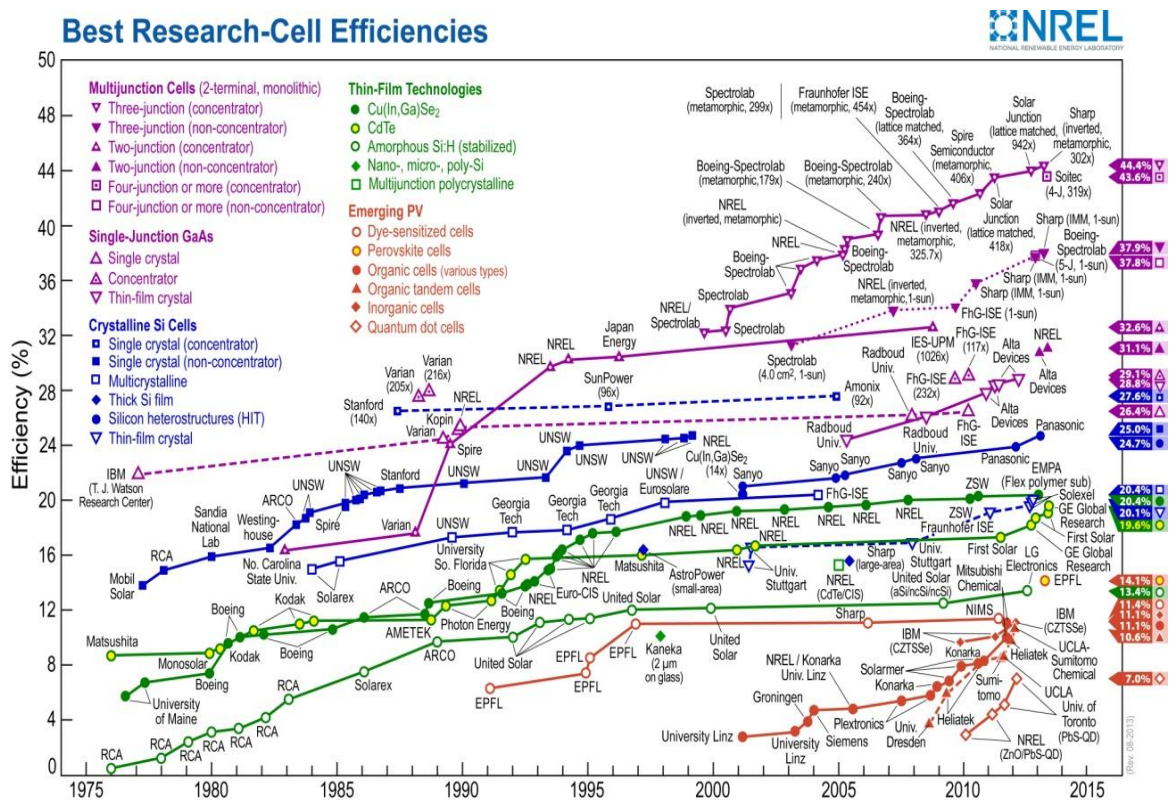


Figura 2.3: Best research-cell efficiencies (National Renewable Energy Laboratory).

Fonte: (<http://www.nrel.gov/>) [24].

Para o monitoramento preciso e metódico da qualidade dos nanocristais $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ sintetizados é fundamental a caracterização morfológica e estrutural além de se examinar as propriedades ópticas e vibracionais do material em estudo. Desta forma, vários são os instrumentos e equipamentos utilizados na pesquisa deste material, como: difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), microscopia de

força atômica (MFA), análise de microsonda (EDS), fotoluminescência (PL), UV-VIS, espectroscopia Raman, espectroscopia infravermelha (FTIR). Neste trabalho, foram utilizadas algumas dessas técnicas de caracterização.

A identificação da formação da fase cristalina de nanocristais de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ se confirma com a interpretação da difração de raios X, que podem ser indexados à fase tetragonal do CuInS_2 (dissulfeto de cobre índio), com grupo espacial $I-42d$ e constantes de célula $a = 5,5170$ nm, $b = 5,5170$ nm e $c = 11,0600$ nm (JCPDS cartão n°32-0339) [29]. Chiang *et. al.* [13] afirma que a razão de composição S/Se nos nanocristais $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ pode ser sintonizada através da variação do termo “x”, variando-o de 0 a 1. A variação da razão S/Se efetivada na etapa da síntese, a partir da pesagem exata dos precursores foi balizada pelo cálculo estequiométrico definido.

Com $x=0$, o dado DRX corresponde à nanocristais tetragonais de CuInS_2 ternários tipo calcopirita (JCPDS no. 27-0159). Com o aumento gradual do conteúdo de selênio (Se), os picos do difratograma gradualmente se deslocam em direção a um ângulo 2θ menor. Este fenômeno é atribuído aos espaçamentos de rede maiores causados pela entrada dos átomos de selênio (1.98 Å) que substituem os átomos menores de enxofre (1.84 Å), aumentando gradualmente o volume da célula cristalina. Com $x=0.5$, os picos produzidos podem ser indexados à nanocristais tetragonais de $\text{CuIn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$ quaternários tipo calcopirita (JCPDS no. 36-1311). Os parâmetros de rede (a e c) de cristais $\text{CuIn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$ são maiores quando comparados aos parâmetros de rede (a e c) de cristais CuInS_2 . Com $x=1$, os picos produzidos podem ser indexados à nanocristais tetragonais de CuInSe_2 ternários tipo calcopirita (JCPDS no. 40-1487). Os parâmetros de rede (a e c) de cristais CuInSe_2 são maiores quando comparados aos parâmetros de rede (a e c) de cristais CuInS_2 .

Portanto, observa-se que há uma relação linear entre o valor de x (composição do elemento selênio) e o aumento dos parâmetros de rede, que está de acordo com a Lei de Vegard (ver Tabela 2.1).

Tabela 2.1: Composição e parâmetros de rede (a e c) das diferentes estequiometrias dos nanocristais tetragonais tipo calcopirita. Extraído e adaptado de Chiang *et.al.* (2011).

target compound $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$	a (Å) ^b	c (Å) ^b
CuInS_2 ($x = 0$)	5.52	11.02
$\text{CuIn}(\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_2$ ($x = 0.15$)	5.57	11.10
$\text{CuIn}(\text{S}_{0.65}\text{Se}_{0.35})_2$ ($x = 0.35$)	5.62	11.21
$\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ ($x = 0.5$)	5.67	11.32
$\text{CuIn}(\text{S}_{0.35}\text{Se}_{0.65})_2$ ($x = 0.65$)	5.71	11.40
$\text{CuIn}(\text{S}_{0.15}\text{Se}_{0.85})_2$ ($x = 0.85$)	5.76	11.52
CuInSe_2 ($x = 1$)	5.79	11.62

Normalmente, as nanopartículas de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ - dissulfeto ou disseleneto de cobre índio - se apresentam em três formas cristalinas: calcopirita, zinco blenda e wurtzita. No entanto, Dzhagan *et.al.*[30] sintetizaram nanocristais de CuInS_2 (dissulfeto de cobre índio) ortorrômbicos, como pode ser observado na Figura 2.7. Das quatro formas possíveis de cristalização, a forma denominada calcopirita é a mais comum de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ e tem uma célula unitária tetragonal.

A espectroscopia Raman é conhecida por ser uma ferramenta eficaz para a identificação da estrutura do cristal, da estequiometria, de fases secundárias em calcopiritas ternárias (CuInS_2 ou CuInSe_2) e quaternárias $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ [31,32]. Apenas alguns estudos de espalhamento Raman de fases incomuns de CuInS_2 foram relatados até agora [33, 34], indicando que investigações teóricas e experimentais da dinâmica de rede de polimorfos CIS são necessárias.

De acordo com Izquierdo-Roca *et.al.*[35], ao submetermos a interação da luz com o filme absorvedor de dissulfeto de cobre índio (CuInS_2) tipo calcopirita, o espalhamento inelástico desta nos fornece informações das propriedades vibracionais do material em estudo. O espectro de dispersão inelástico de luz oriundo de cristais de calcopirita é determinado pela simetria do grupo espacial cristalográfico ($I42d$) e pela presença de duas fórmulas moleculares (oito átomos) em cada célula unitária. Como resultado, os materiais tipo calcopirita têm 21 modos ópticos, que podem ser arranjados de acordo com a sua simetria sob a forma de:

$$\Gamma_{\text{opt}} = A_1 \oplus 2A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2 \oplus 6E$$

Todos estes modos vibracionais, exceto aqueles com simetria A_2 , contribuem para o espectro Raman. No entanto, a baixa eficiência de dispersão destes materiais em conjunto com o fato da alta frequência de sobreposição muitas vezes dificultam a interpretação dos espectros de dispersão. Felizmente, os modos de simetria A_1 originam um pico distinto e intenso no espectro de dispersão, que fornece informações úteis sobre as características do material. Estes mesmos autores afirmam que cada composto particular possui uma frequência de vibração da banda A_1 , que é determinado pelas constantes de força da interação cátion-ânion, bem como pela massa do ânion (este modo não envolve deslocamentos do cátion). Consequentemente, a frequência da banda A_1 em disseleneto de cobre índio (CISe) é inferior quando comparada à frequência do dissulfeto de cobre índio (CIS). Este fenômeno ocorre devido à maior massa do átomo do selênio (Se) quando comparado à massa do átomo de enxofre (S). Da mesma forma, a frequência da banda A_1 dos cristais CIGS é maior que em CIS, uma vez que a constante de força de ligação do gálio-enxofre (Ga-S) é mais elevada do que a do índio-enxofre (In-S).

A Figura 2.4 mostra o espectro Raman de três estequiometrias relevantes de calcopirita: CuInSe_2 , CuInS_2 e CuGaSe_2 . O espectro de CuGaS_2 (não mostrado nesta figura) é muito semelhante, com um modo A_1 centrado em 310 cm^{-1} . De acordo com o autor, em todos os casos os espectros são caracterizados por um pico dominante resultante da interação da luz com a simetria A_1 no centro da zona do fônon. Esta característica torna esta banda extremamente sensível à variações na estrutura física e/ou química do cristal, e apoia a utilização desta faixa como um indicador de qualidade em aplicações de monitoramento do processo de síntese e deposição.

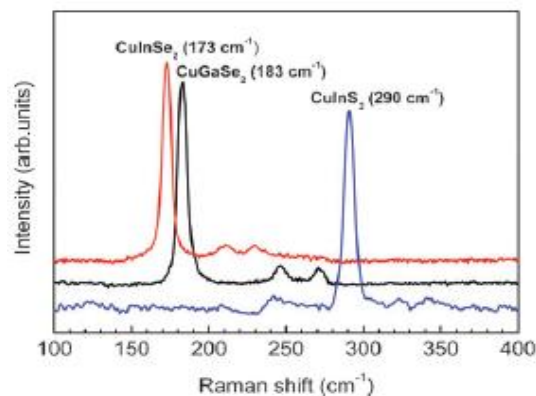


Figura 2.4: Espectros Raman de CuInSe_2 , CuInS_2 e CuGaSe_2 . Os espectros são normalizados para a intensidade do pico dominante A_1 e pelos espectros das diferentes amostras que foram verticalmente deslocadas. Extraída de Izquierdo-Roca *et. al.* (2011).

Os espectros Raman experimentais de Izquierdo-Roca *et. al.* de nanopartículas CIS (CuInS_2) em 290 cm^{-1} e de CISE (CuInSe_2) em 173 cm^{-1} são mostrados na Figura 2.4. No caso de polimorfos tetragonais de calcopirita as características espectrais proeminentes estão localizados próximos de 300 cm^{-1} . Na verdade, este é o intervalo em que o modo Raman mais forte é totalmente simétrico ao modo de simetria A_1 . Isso ocorre devido ao deslocamento de íons de enxofre (S), ocorrendo em calcopirita *bulk* a 290 cm^{-1} e em 305 cm^{-1} para polimorfos de CuInS_2 [36, 37]. A literatura destaca que as estruturas cristalográficas mais comuns para este material são:

- Calcopirita: com célula unitária tetragonal;
- Zinco-blenda: com célula unitária cúbica;
- Wurtzita: com célula unitária hexagonal.

Os mesmos autores [35,36,37] ressaltam o potencial da espectroscopia Raman na identificação de fases secundárias de cristais CIS. Várias fases secundárias podem se formar durante a síntese de absorvedores CIS tipo calcopirita. Em alguns casos, estas fases têm um efeito positivo na característica do dispositivo final. No entanto, em geral, a sua presença nos absorvedores tem um efeito prejudicial e é totalmente indesejável. Este é o caso de binários CuSe em CISE, binários CuS em CIS, ternários CuIn_5S_8 e CuIn_5Se_8 em CIS e CISE, respectivamente.

Durante a síntese de absorvedores CIS, CISSe e CISE, fases secundárias de CuS e de CuSe na região da superfície das camadas é favorecida pela utilização de condições de excesso de cobre (Cu), que permitem a formação de camadas com melhor qualidade cristalina [38]. A presença destas fases podem ser facilmente detectadas a partir de suas bandas características, que são suas impressões digitais [39]. Uma vez que estas fases são removidas por meio de um processo de ataque químico, a espectroscopia Raman pode ser novamente usada para garantir a eficácia da remoção dos binários.

Outro caso interessante é a identificação de compostos ordenados de vacância (COV's) em absorvedores CISE e CIS. Estas fases surgem como resultado de uma deficiência de cobre (Cu) durante a formação do filme, que conduz à introdução de In-Cu aleatoriamente distribuídos nos defeitos na estrutura. Esta deficiência de cobre (Cu) em calcopirita é eletricamente compensada por átomos de selênio (Se) ou enxofre (S). Vários COV's com estequiometrias diferentes têm sido relatadas na literatura, incluindo $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3,5}$, CuIn_3Se_5 e CuIn_5Se_8 (CISE) e $\text{CuIn}_2\text{S}_{3,5}$, CuIn_3S_5 e CuIn_5S_8 (CIS) [35]. Isto leva à formação de uma fase de COV na região da superfície das camadas e tem sido descritos como tendo um efeito benéfico sobre as características das células.

Na Figura 2.5 pode-se observar espectros Raman de camadas de CuInSe_2 pobres em cobre (Cu), ou seja, quando a proporção $\text{Cu}/\text{In} = 0,71$, alto: $\text{Cu}/\text{In} = 0,66$, baixo, mostrando a principal contribuição de COV's na região entre 150 e 160 cm^{-1} .

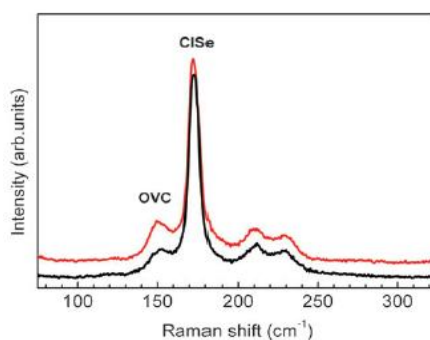


Figura 2.5: Espectros Raman de camadas de CuInSe_2 pobres em cobre (Cu) (alto: $\text{Cu}/\text{In} = 0,66$, baixo: $\text{Cu}/\text{In} = 0,71$), mostrando a principal contribuição de COV's na região entre 150 e 160 cm^{-1} , em adição ao modo de vibração de simetria A_1 de CISE. Extraída de Izquierdo-Roca *et. al.* (2011).

É possível determinar quantitativamente a porcentagem da razão S/Se. A banda do modo de vibração A_1 da calcopirita característica destas ligações apresenta dois modos, ou seja, dois comportamentos distintos. Estes comportamentos diferenciados são caracterizados pela presença de dois modos correspondentes à vibrações de S-S e de Se-Se, sendo esta a composição sensível das variações da liga [40,41]. Na Figura 2.6, há um espectro Raman de nanocristais ternários ortorrômbicos de CuInS_2 .

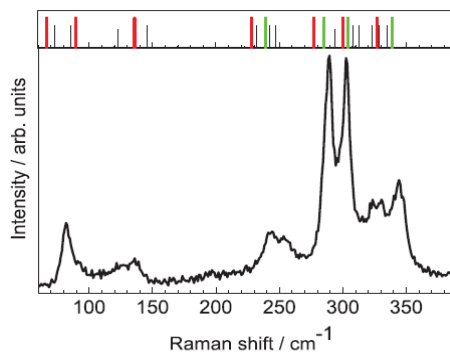


Figura 2.6: Espectro Raman de nanocristais ortorrômnicos de CuInS_2 a $\lambda_{\text{exc}} = 514.5 \text{ nm}$ realizado em temperatura ambiente. Fonte: Dzhagan *et.al.* (2014) [42].

A maior parte das características espectrais proeminentes estão localizados a cerca de 300 cm^{-1} , como no caso de polimorfos tetragonais. Na verdade, isto ocorre devido ao deslocamento simétrico de íons de enxofre (S) que ocorre em calcopirita tetragonal em (290 cm^{-1}), e em (305 cm^{-1}) nos casos de polimorfos de CuInS_2 [43, 44].

No entanto, o espectro das nanopartículas CIS ortorrômnicas é bastante diferente dos seus homólogos tetragonais: nos ortorrômnicos existem vários modos bastante fortes em vez de um único modo intenso para os materiais tetragonais. Este fato pode ser entendido a partir de uma análise teórica simples das vibrações da estruturas rede de de calcopirita em Raman [37]. No entanto, para a estrutura ortorrômnica WZ26 (Figura 2.7) onde todos os átomos de enxofre (S) e de índio (In) presentes ocupam posições simétricas (posição In e S_1 , posição Cu e S_2), suas vibrações permitidas são de espalhamento inelástico do espectro de luz [45]. A estrutura WZ31 permite o "efeito de aglomeração" e tetraedros em torno de dois átomos de enxofre (S_1 e S_2) em tipos $\text{In-S}_1\text{-3Cu}$ e $3\text{In-S}_2\text{-Cu}$ não são equivalentes, tal como mostrado na imagem da Figura 2.7. Assim, a redução da simetria do cristal conduz a um aumento dramático (de um para sete) do número de modos ativos em Raman, que tipicamente dominam espectros de espalhamento Raman de polimorfos da CIS [46].

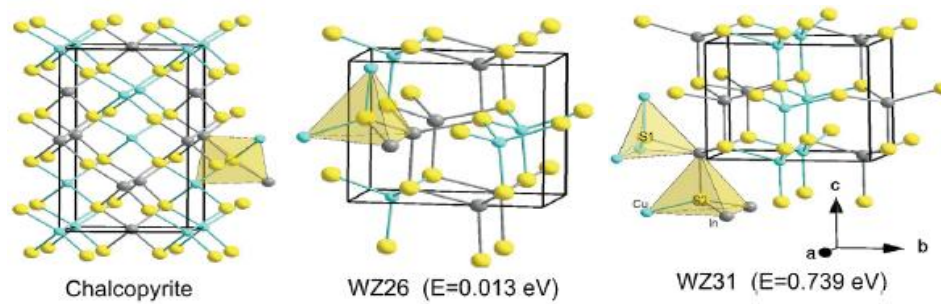


Figura 2.7: Estrutura cristalográfica de polímeros de CuInS_2 : calcopirita tetragonal, e estruturas ortorrômbicas WZ26 e WZ31. Enxofre (S) é mostrado em amarelo, enquanto o índio (In) e o cobre (Cu) em cinza e azul, respectivamente. As energias totais das treliças DFT calculadas são listados com respeito à calcopirita. Extraído de Dzhagan *et.al.* (2014)[42].

Este fato experimental é ainda apoiado por cálculos de energia total das diferentes células unitárias. Para o retículo WZ26 foi mensurada uma energia total de 0.013 eV, sendo um rendimento muito inferior à energia total de 0.739 eV por célula unitária para o retículo WZ31. A diferença total de energia é encontrada entre os dois polímeros ortorrômbicos (WZ31 e WZ26), que é de 0.726 eV, é muito superior à diferença de energia entre nanocristais de calcopiritas tetragonais, que é de apenas 0.031 eV [47].

Desenvolvida por Valencia-Gálvez *et. al.* [48], a Tabela 2.2 resume o ajuste obtido a partir do refinamento evidenciando os parâmetros estruturais, a razão entre os eixos c/a e a distorção dos parâmetros da estrutura (δ^*) das diferentes amostras CIS sintetizadas via microondas.

Tabela 2.2: Parâmetros de rede, distorções tetragonais experimentais (δ^*) dos dados de CISSe e os dados de refinamento Rietveld. Extraído de Valencia-Gálvez *et. al.* (2016).

Samples	Lattice parameters			Refinement data			
	a (Å)	c (Å)	c/a	δ^*	R_{wp}	R_b	R_{exp}
[10]	5.625	11.353	2.018	-0.018	---	---	---
[21]	5.633	11.338	2.013	-0.013	---	---	---
CM	5.646	11.363	2.013	-0.013	18.4609	26.4956	6.9409
MW2	5.649	11.361	2.011	-0.011	27.8738	32.8479	7.6407
MW3	5.647	11.371	2.014	-0.014	24.4674	28.0757	6.9822
MW4	5.653	11.377	2.013	-0.013	23.7286	27.7338	6.5447

* $\delta = 2-c/a$

Outro fator que ajuda a identificar a formação da fase cristalina CISSe é o cálculo da distorção tetragonal, definida como $\delta = 2 - c/a$. Se o valor de δ for zero, a estrutura pode ser considerada como tipo zinco-blenda. No entanto, quando a razão c/a é diferente de 2, uma distorção é gerada na rede tetragonal [49]. Os resultados apresentados na Tabela 2.2 por Valencia-Gálvez *et.al* [48] são ligeiramente maiores que 2, indicando que a célula unitária é distorcida por um alongamento ao longo do eixo c , que pode ser maior ou menor que $a/2$. Isto confirma que a síntese via microondas permite obter compostos idênticos àqueles obtidos por outras técnicas de síntese [50].

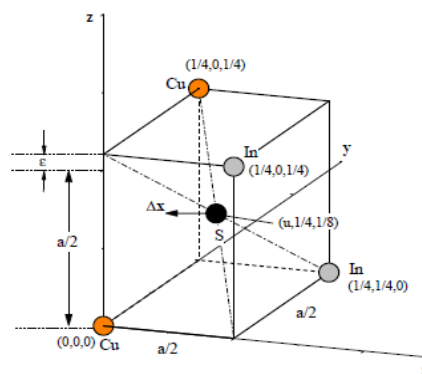


Figura 2.8: Distorção tetraédrica em CuInS_2 . Denota a distorção tetragonal da célula unitária ao longo do eixo c do cristal. Fonte: Shay *et. al.* (1975) [51].

Na Figura 2.8 observa-se que cada átomo de enxofre (S) na rede se encontra no centro de um tetraedro ligado à quatro cátions nos vértices. Uma vez que numa estrutura de calcopirita, em contraste com a zincoblenda, o átomo de enxofre (S) está ligado a dois tipos de cátions, os comprimentos de ligação respectivos não são necessariamente idênticos. Como resultado, o tetraedro não é mais regular, mas é distorcido ao longo do eixo c do cristal. A relação c/a desvia do valor ideal de 2.0. Além da diferença no comprimento da ligação há também um deslocamento interno do ânion para longe da posição ideal de $0.25 a$, de modo que o sublanço do ânion é ligeiramente distorcido. No caso de CuInS_2 o comprimento da ligação Cu-S é de 2.335 \AA , enquanto o comprimento da ligação In-S é de 2.464 \AA [52]. Como resultado, o átomo de enxofre (S) se afasta dos átomos de índio (In) e se aproxima dos átomos de cobre (Cu), resultando em uma célula unitária esticada com uma razão c/a de 2.014 [53].

A espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR) têm aplicações variadas. Pode-se citar suas aplicações nas áreas da polarimetria, defectoscopia, astronomia,

fotografia, pesquisa de materiais, aplicações de laser, modulação da luz, na produção agrícola, na geração de energia elétrica, em dispositivos de controle ambiental, na biologia molecular e na biotecnologia.

A Tabela 2.3 contém informações dos grupos funcionais e suas respectivas características de absorção, para que sirva de referência para a identificação dos picos apresentados dos espectros FTIR das amostras aqui analisadas.

Tabela 2.3: Grupos funcionais e suas respectivas características de absorção. Extraído e adaptado de <http://webspectra.chem.ucla.edu/irtable.html> [54].

Grupo funcional (modo)	Característica de absorção (cm^{-1})	Notas
Alquil C-H (estiramento)	2950 – 2850 (m ou s)	Ligações alcano C-H bastante onipresentes portanto, geralmente menos útil na determinação de estrutura.
Alquenil C-H (estiramento) Alquenil C=C (estiramento)	3100 - 3010 (m) 1680 - 1620 (v)	Picos de absorção acima de 3000 cm^{-1} frequentemente diagnóstico de insaturação.
Alquinil C-H (estiramento) Alquinil C \equiv C (estiramento)	~3300 2260 – 2100 (v)	
Aromático C-H (estiramento) Aromático C-H (flexão) Aromático C=C (flexão)	~3030 860 – 680 1700 - 1500 (m,m)	
Álcool/Fenol O-H (estiramento)	3550 - 3200 (s)	
Ácido carboxílico (estiramento)	3000 - 2500 (v)	

Amina N-H (estiramento)	3500 – 3300 (m)	Aminas primárias produzem duas absorções de estiramento N-H, as secundárias apenas uma e nenhuma amida terciária.
Nitrilo C≡N (estiramento)	2260 – 2220 (m)	
Aldeído C=O (estiramento)	1740 – 1690	A absorção de estiramento de carbonilo é uma das fortes absorções IR, e é muito útil na determinação da estrutura, pois pode determinar tanto o número de grupos carbonilo (assumindo que não se sobrepõem) quanto também uma estimativa dos tipos.
Cetona C=O (estiramento)	1750 – 1680 (s)	
Éster C=O (estiramento)	1750 - 1735	
Ácido carboxílico (estiramento)	1780 - 1710 (s)	
Amida N-H (estiramento)	1690 - 1630 (s)	
Amida N-H (estiramento)	3700 – 3500 (m)	Tal como acontece com as aminas, uma amida produz zero a duas absorções dependendo do seu tipo.

Em recente estudo, Stahl *et.al.*[55] aplicaram um método fácil para reduzir as impurezas da superfície de nanocristais de CuInS₂ com aplicações fotovoltaicas. O objetivo do trabalho era avaliar a eficiência e eficácia da lavagem e extração do solvente orgânico butilamina utilizado na etapa da síntese. Foram aplicados dois tipos de tratamentos, o primeiro utilizando o solvente etileno glicol e o segundo utilizando o ácido propiônico. A Figura 2.9 apresenta os espectros FTIR gerados destacando os picos dos grupos funcionais orgânicos resilientes nos materiais.

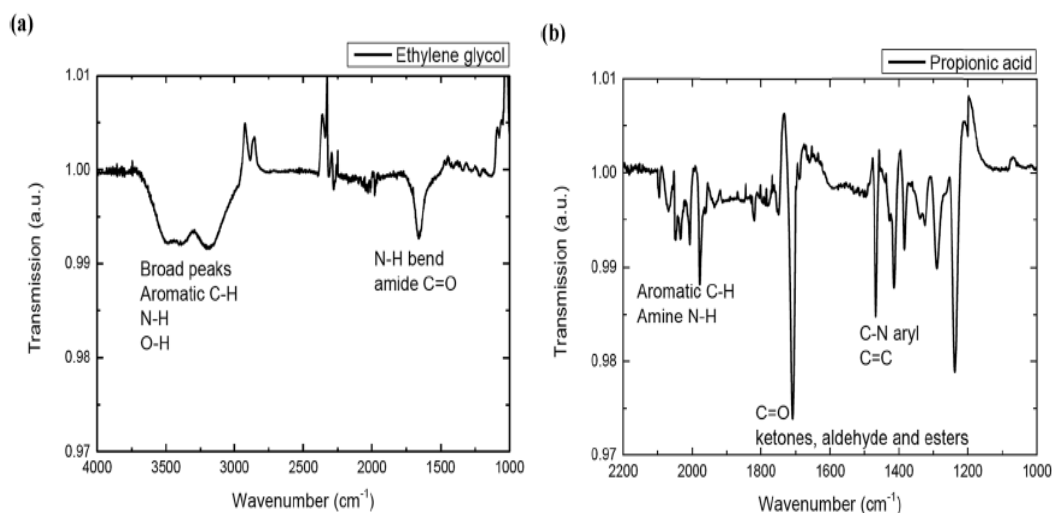


Figura 2.9: (a) Solução de lavagem de nanocristais de CuInS₂ com etilenoglicol testada por FTIR para materiais que foram lavados. (b) Solução de lavagem com ácido propiônico que foi testado usando FTIR para detectar materiais orgânicos após a lavagem. Fonte: Stahl *et.al.* (2015) [55].

Em estudo realizado por Konstantatos *et.al.*[56], foram observadas variações da intensidade dos picos de N-H a 3360 cm⁻¹ produzidos após tipos de tratamento diferenciados em nanocristais CIS. Neste trabalho, os autores utilizaram tratamentos químicos, sendo dispensados tratamentos térmicos como a calcinação, que objetiva a retirada de moléculas orgânicas que revestem os cristalitos. Foram realizados espectros FTIR de solventes orgânicos e ácidos (trioctilfosfina - TOP, ácido oleico – OA, oleilamina – OlAm), e posteriormente, de nanocristais CIS coordenados com oleilamina (linha preta) CIS-OlAm, antes do tratamento, e nanocristais CISZn-OA (linha vermelha) tratados com oleato de zinco, que pode ser observado na Figura 2.9 “b”.

Antes do tratamento químico, as nanopartículas CIS estavam coordenadas com oleilamina (linha preta) - OlAm (Figura 2.9 “b”) mostra um pico característico de grupos N-H a 3360 cm⁻¹.

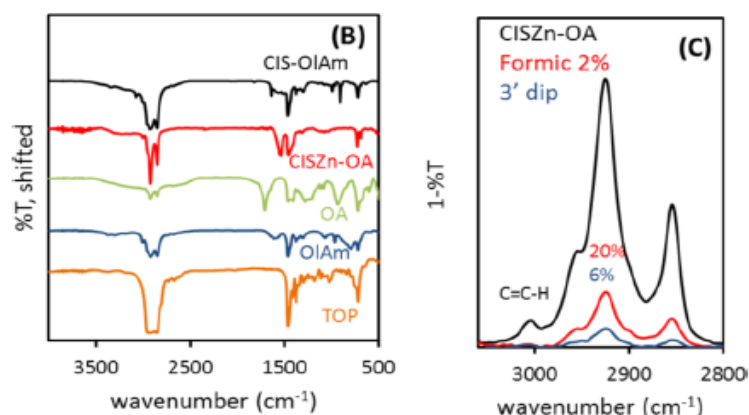


Figura 2.10: (b) Os espectros de FTIR dos nanocristais tratados com oleato de zinco (CISZn-OA), com oleilamina (CIS-OIAm), do ácido oleico (OA), da oleilamina (OIAm) e da trioctilfosfina (TOP). (c) A remoção de ácido oleico pelo ácido fórmico a 2%, como visto através da redução dos picos de C=C-H e C-H. Fonte: Konstantatos *et. al.*(2015) [56].

Após o tratamento químico com oleato de zinco (linha vermelha), foi observado que os picos entre $3500 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ e entre 1690 e 1630 cm^{-1} referentes a N-H foram reduzidos e os picos referentes à trioctilfosfina - TOP desapareceram (Figura 2.10). Considerando que os modos de vibração assimétricos e simétricos de grupos de C-O aparecem, sugere-se que ocorra a sua substituição por um grupo de ácido oleico - OA deprotonado que se liga por um modo de ligação iônica, inferindo-se após a subtração v_{sym} (vibração simétrica) - v_{as} (vibração assimétrica) [56].

Posteriormente, os autores formaram um filme de 25 nm de nanocristais CIS depositadas por meio de um processo de permuta denominado camada-por-camada (*layer-by-layer*) em substrato de vidro, crescido sobre 285 nm de dióxido de estanho (SiO_2), que foi crescido sobre silício dopado tipo p (Figura 2.11). As soluções de nanocristais foram diluídas até uma concentração de 25 mg/mL. A configuração de rotação do *spin-coater* de 2.000 rpm durante 30 s utilizando um sistema de série *spin-coater Specialty Coating Systems 6800*. Em seguida, ao girar, depositou-se e fez-se reagir o ácido fórmico 2% em metanol sobre o filme durante mais 30 s.

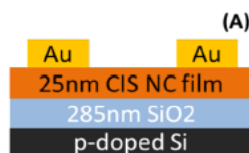


Figura 2.11: (A) Estrutura do dispositivo de *bottom-gate* e *top-contact* de efeito de campo de transistores com a largura do canal de 10 mm e comprimento do canal de 1 mm. Extraída de Konstantatos *et. al.*(2015) [56].

A camada foi finalizada com 5 gotas de metanol e com 5 gotas de tolueno, o que resulta em filmes de 30 nm de espessura. Películas mais finas foram obtidas através da redução das concentrações dos nanocristais. Desta forma, os autores constataram o desaparecimento dos modos de vibração de C-H, entre 2700 e 3100 cm^{-1} . Além disso, o pico de $\nu > 3000 \text{ cm}^{-1}$, que é característico de vibrações provenientes de C=C-H presentes no ácido oleico, foi reduzida após os tratamentos.

As películas finas têm custos de materiais intrinsecamente baixos uma vez que a quantidade de material na fina camada ativa (~1-4 micrómetros (μm)) é pequena. Assim, tem havido esforços consideráveis para desenvolver células solares de película fina de alta eficiência. Dos vários materiais estudados, os dispositivos à base de calcopirita (Cu /In / Ga) (Se, opcionalmente S)₂, aqui referidos genericamente como "CIGS") têm mostrado grande promessa e têm recebido um interesse considerável. Os intervalos de banda de CuInS_2 (1,5 eV) e de CuInSe_2 (1,1 eV) são bem adaptados ao espectro solar. CuInS_2 tem várias vantagens com um intervalo de banda estreito de 1,50 eV, tornando-o insensível à temperatura estabilidade. Tem altos coeficientes de absorção, principalmente a 10^5 cm^{-1} , e pode absorver 90% da luz solar com filmes de 1 a 2 μm de espessura. Todas estas vantagens tornam o CuInS_2 um dos materiais semicondutores absorventes alternativos mais promissores para o desenvolvimento de células solares de filme fino [57].

As nanopartículas obtidas por Malik *et.al.* [57] apresentaram um *band gap* de 1,59 eV, que é ligeiramente superior ao material CuInS_2 *bulk*. Isso pode ser atribuído ao tamanho nanométrico dos cristalitos obtidos neste trabalho.

Outro fator fundamental e determinante é a regulação do tamanho médio dos nanocristais CIS e sua relação com a quantidade (volume) do solvente orgânico oleilamina (OLA) utilizada

durante a síntese. Em trabalho recente, Peng *et.al.* [58] apresentaram um estudo sobre os tamanhos das partículas dos nanocristais CuInS₂, que foram sintonizados entre 2 e 10 nm por condições de reação, variando simplesmente o volume de oleilamina. Sabe-se que a oleilamina, que atua tanto como um redutor como agente de proteção eficaz, possui um papel importante na síntese controlada do tamanho dos nanocristais CuInS₂ - CIS. Com base em uma série de experiências comparativas sob diferentes condições de reação, o mecanismo provável de formação de nanocristais CuInS₂ foi proposto.

A Tabela 2.4 evidencia o tamanho médio dos nanocristais sintetizados a partir do controle do volume de oleilamina, sendo igual a 6,4 nm, 4,2 nm, 2,5 nm, 9,5 nm e 9,8 nm, utilizando 12 mL, 9 mL, 6 mL, 18 mL e 15 mL de (OLA), respectivamente. Mais adiante, os autores apresentam os padrões de rede individuais em imagens de HRTEM, mostrando estruturas cristalinas e a medida da distância dos parâmetros de rede igual a 3,19 Å, que é consistente com o plano (112) de cristais CIS tipo calcopirita e que confirma a formação de nanocristais CIS. Portanto, pode-se concluir que o tamanho médio das nanoestruturas CIS aumenta com o aumento da quantidade de oleilamina, de 6 a 15 ml. Quando o quantidade de (OLA) é superior a 15 ml, o tamanho dos nanocristais CIS é quase inalterado.

Tabela 2.4: Condições de reação das composições, tamanhos e faixas de absorções (nm) dos nanocristais CIS. Fonte: Peng *et. al.* (2011) [58].

Sample	OLA volume (mL)	Composition ¹⁾	Composition ²⁾	Size (nm)	Absorption edge (nm)
S1	15	24.8:23.2:52.0	26.6:23.1:50.3	9.8	815
S2	12	26.2:24.6:49.2	27.1:23.8:49.1	6.4	652
S3	9	24.2:22.0:53.8	26.2:24.1:49.7	4.2	610
S4	6	26.1:23.8:50.1	27.1:23.8:49.1	2.5	527
S5	18	25.3:23.2:51.5	24.3:23.8:51.9	9.5	810

Além disso, a absorção de UV-VIS (ultravioleta) e espectros de emissão PL (fotoluminescência) dos nanocristais tipo calcopirita CuInS₂ foram mensurados, sendo ajustáveis na faixa de 527-815 nm e 625-800 nm, respectivamente, indicando o seu potencial de aplicação em dispositivos fotovoltaicos [58].

O tamanho das nanopartículas CIS pode estar relacionado com a competição entre as taxas de nucleação de partículas e o crescimento das partículas durante a síntese. Pode ser razoável que a maior quantidade de (OLA), a partir de certo volume, haja como agente de desestabilização podendo induzir a nucleação e o processo de crescimento produzindo nanocristais maiores

[59,60, 61]. Núcleos de nanocristais CIS são formados devido à decomposição dos precursores. Como consequência, os nanocristais CIS são formados na solução através de um processo de nucleação homogênea.

Peng *et.al.* [59] apresentou os espectros de absorção UV-VIS (ultravioleta) e espectros de emissão PL (fotoluminescência) das nanopartículas de tamanhos diferentes, obtidas utilizando-se diferentes quantidades de oleilamina (OLA). Os autores apresentaram os *band gaps* de três amostras de tamanhos iguais a 2,5 nm, 4,2 nm e 6,4 nm, respectivamente. Estes *band gaps* foram calculados para estar entre 1,90 eV e 2,35 eV, que são muito superiores quando comparados com o *band gap* dos cristais *bulk* de CuInS_2 , que é de 1,53 eV. O deslocamento para a frequência do azul é causado pelo efeito do confinamento quântico, ou seja, quando o tamanho das partículas são menores do que o diâmetro do éxciton de Bohr (8,1 nm) [62].

Quando o tamanho dos nanocristais CIS (S1 e S5) possuem cerca de 10 nm, o *gap* apresentado é de cerca de 1,50 eV, que está próximo do valor do material *bulk* correspondente. Este resultado indica que o efeito do tamanho no confinamento não é muito significativo para os nanocristais maiores do que o diâmetro do éxciton de Bohr. Conforme relatado na literatura, o *band gap* das nanopartículas menores que o diâmetro do éxciton de Bohr pode ser calculado a partir da banda de absorção usando um método de aproximação efetiva [63, 64].

Portanto, pode-se concluir que nanocristais CIS com tamanhos diferentes mostraram amplos espectros de absorção, que variaram de 527 a 815 nm devido a dependência do tamanho com o efeito do confinamento quântico.

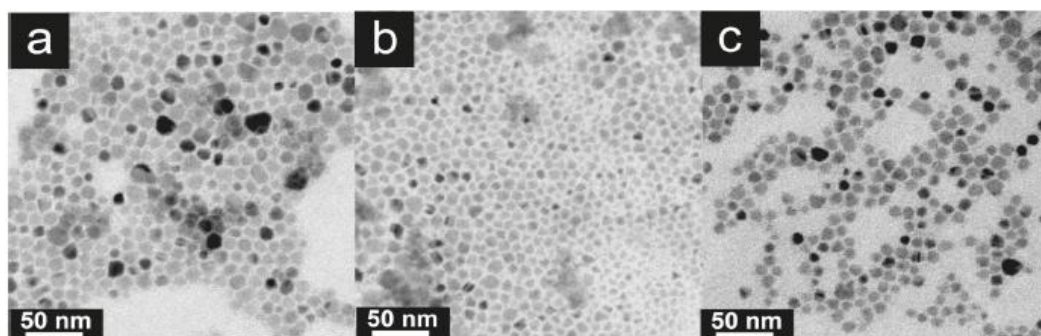


Figura 2.12: Micrografias obtidas por microscópio eletrônico de transmissão (MET) de nanocristais $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ com (a) $x = 0$, (b) $x = 0.15$, (c) $x = 0.35$. Fonte: Chiang *et.al.* (2011) [13].

Na Figura 2.12 observam-se micrografias obtidas por microscópio eletrônico de transmissão (MET) de nanocristais $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ com (a) $x = 0$, (b) $x = 0.15$ e (c) $x = 0.35$ obtidas por Chiang *et.al.* [13], que apresentaram baixo índice de polidispersão (alta homogeneidade) e tamanho médio reduzido. Os mesmos autores apresentaram os diâmetros médios, desvio padrão e o coeficiente de variação (%) dos nanocristais de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ baseados em 300 partículas. Para nanocristais de CuInS_2 com $x=0$ os autores alcançaram o valor do diâmetro médio de 15.0 nm, para $x=0.5$ ($\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$) um valor de 16.6 nm e para $x=1$ (CuInS_2) um valor médio de 15.7 nm.

Na Figura 2.13 “c” e “d”, Leach *et.al.* [65] apresentam nanopartículas CIS tipo calcopirita e wurtzita sintetizadas também pelo método de aquecimento fácil ou “*heat-up*” (decomposição térmica). Observando as duas imagens abaixo, pode-se perceber o alto índice de homogeneidade, ou seja, o baixo índice de polidispersão alcançado pelos autores. Observando as duas imagens abaixo, pode-se perceber o alto índice de homogeneidade, ou seja, o baixo índice de polidispersão alcançado pelos autores.

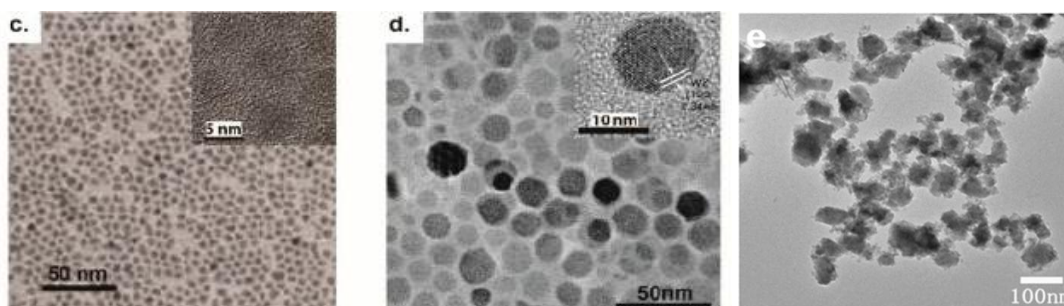


Figura 2.13: c) Imagens MET de nanopartículas CIS tipo calcopirita e d) wurtzita, respectivamente. Fonte: Leach *et.al.*(2016). Imagem e) MET de nanopartículas de CuInS_2 tipo calcopirita. Fonte: Xie *et.al.*(2015).

Xie *et.al.* [66] também investigou a morfologia de nanocristais de calcopirita CuInS_2 via MET (Figura 2.13 “e”). Visualizam-se nanopartículas de calcopirita CuInS_2 que apresentam grande quantidade de aglomerados, muitos superiores a 50 nm e com formas irregulares. No entanto, a interpretação dos padrões DRX obtidos e do FWHM (largura das reflexões a meia altura) se

mostraram largos, sendo o diâmetro médio calculado por estes autores igual a 10,5 nm. Outra análise fundamental no monitoramento do aumento do conteúdo de selênio (Se) na célula unitária dos nanocristais de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ é o cálculo da distância entre os planos cristalográficos $d_{(112)}$ por microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM). Neste trabalho, Chiang *et.al.* [13] calcularam a distância do plano cristalográfico $d_{(112)}$ de cada estequiometria sintetizada via rota solvotermal. Foi observado que com o aumento do conteúdo do elemento selênio (Se) e com a redução do elemento enxofre (S), a distância entre os planos cristalográficos $d_{(112)}$ de cada nanocristal aumentou gradualmente. Estes valores crescentes e graduais estavam de acordo com os valores calculados entre os planos obtidos pelo padrão de raios X (DRX). Para nanocristais de CuInS_2 com $x=0$ os autores alcançaram o valor de 3.20 Å, para $x=0.65$ ($\text{CuIn}(\text{S}_{0.35}\text{Se}_{0.65})_2$) um valor de 3.30 Å e para $x=1$ (CuInSe_2) um valor de 3.35 Å.

A análise de microsonda EDS (*energy dispersive x-ray detector*) objetiva determinar a composição em massa dos elementos que compõem as nanopartículas de calcopirita. Assim, determina-se a razão atômica dos elementos constituintes dos diferentes cristais. Desta forma, pode-se determinar a porcentagem dos elementos (Cu, In, S e Se), ou seja, a razão atômica (%) dos nanocristais sintetizados.

Xie *et.al.* [66] apresentam as morfologias de nanopartículas de CuInS_2 investigadas por MEV sendo calcopirita e wurtzita, respectivamente. As imagens revelam que uma grande quantidade de nanopartículas se aglomeraram devido à elevada superfície ativa das nanopartículas. Aglomerados com diâmetros superiores a 100 nm foram apresentados.

Stolle *et.al.* [67] depositaram nanocristais de CuInSe_2 sobre substratos de vidro de cal 5 recobertos por um filme 60 nm de ouro (Au) (ver Figura 2.14). O filme de ouro foi depositado por evaporação térmica e os nanocristais de CuInSe_2 foram depositados por *spray-deposition* nos substratos revestidos com ouro em camadas de aproximadamente 500 nm de espessura a partir de dispersões de tolueno (~ 20 mg/ml).

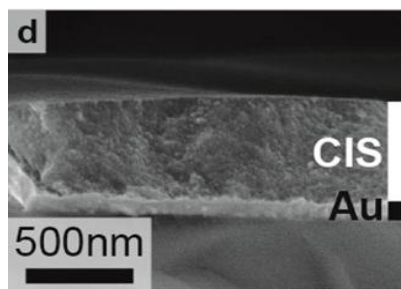


Figura 2.14: Imagem da seção transversal das duas camadas (filmes), de 60 nm de ouro e de 500 nm de nanocristais de CuInSe_2 revestidos com oleilamina. Fonte: Stolle *et.al* (2014) [67].

A síntese de nanopartículas a partir do método solvotérmico é um método de produção de compostos químicos. É muito semelhante ao da rota hidrotérmica, em que a síntese é realizada numa autoclave de aço inoxidável, sendo a única diferença que a solução precursora é geralmente não aquosa. Há benefícios e ganhos deste método de síntese quando comparado aos métodos sol-gel [68] e rotas hidrotermais [69]. Assim, este método permite o controle preciso sobre o tamanho, a forma de distribuição, cristalinidade de nanopartículas e nanoestruturas. Estas características podem ser alteradas mudando determinados parâmetros experimentais, incluindo temperatura de reação, rampas de temperaturas, tempo de reação, tipo de solvente, tipo de tensoativo e o tipo de precursor.

Guo *et. al.* [70] afirmaram que nanocristais ternários semicondutores I-III-VI₂ possuem propriedades físicas dependentes do tamanho, o que tornam os nanocristais CIS candidatos interessantes para uma variedade de aplicações, como por exemplo, na conversão de energia solar, iluminação, tecnologia de exibição, dispositivos emissores de luz. etc. No entanto, muitos dos melhores materiais nanocristalinos estudados (CdSe, CdTe, GaAs) contêm metais pesados tóxicos, o que limita seriamente o seu potencial de aplicação generalizada. No entanto, um dos semicondutores alternativos possíveis menos tóxicos sem cádmio ou chumbo é o dissulfeto ou disseleneto de cobre índio (CIS), um semicondutor com um *band gap* direto de 1,45 eV, um alto coeficiente de absorção de aproximadamente 10^5 cm^{-1} e um raio de éxciton de Bohr de 4,1 nm.

No entanto, um dos grandes desafios encontrados durante o processo de síntese de nanocristais CIS é a homogeneidade do material, que será depositado em substratos variados formando filmes finos absorvedores. Para sintetizar nanocristais absorvedores de alta performance necessita-se eliminar a presença de polimorfismo. De acordo com Guo *et.al.* [70]

, a identificação de duas ou mais fases cristalinas do material sintetizado é atribuída à variação estrutural de “sementes” de Cu_{2-x}S . Portanto, uma atenção especial deve ser direcionada neste sentido.

Waclawik *et.al.* [71] fizeram uma consideração adicional muito importante, que é o fato da influência dos diferentes procedimentos de síntese química úmidos, que nem sempre resultam em sistemas cristalinos monofásico de partículas CIS, sendo recorrente a formação de compostos híbridos de Cu_2S , In_2S_3 e CuInS_2 , dependendo das condições de reação [72,73,74]. Num sistema ternário, as atividades dos precursores dos metais envolvidos na síntese precisam ser consideradas. Ao contrário dos nanocristais CIS *bulk*, que normalmente cristalizam na estrutura calcopirita à temperatura ambiente, podem ser sintetizados nanopartículas estáveis CIS de calcopirita, zinco blenda ou wurtzita, que poderiam oferecer o potencial para ajustar o nível de Fermi deste material com um amplo alcance [74,75]. Pan *et. al.* [76] demonstraram pela primeira vez que nanocristais CIS tipo zincoblenda e wurtzita poderiam ser sintetizadas de forma metaestável, injetando maior energia usando um método denominado *hot-injection*, ajustando seu tamanho, forma e composição [76,77]. Também foi relatado que as estruturas das fases CIS foram relacionadas com diferentes tempos de preservação do precursor pelo tensoativo da solução [78]. Atualmente, a compreensão do mecanismo de seletividade de fase é ainda incompleta por causa da repetibilidade de problemas do efeito de vários parâmetros da reação.

Outros fatores como temperatura final, rampas de temperatura, tipos diferentes de métodos de síntese, diferentes tipos de solventes orgânicos e suas quantidades também são preponderantes na determinação da fase cristalina formada. Neste trabalho, seguindo a metodologia e rota de síntese desenvolvida por Chiang *et.al.* [13], utilizou-se o método denominado decomposição térmica (solvothermal) aliado à adição do solvente orgânico oleilamina (OLA), seguindo uma rampa de temperatura de 2.3 °C/min. Tang *et.al.* [79] estudando o mecanismo da reação de nanopartículas de calcopirita CIS via decomposição térmica (solvothermal) utilizando a oleilamina como solvente orgânico, observou que o íons Cu^{2+} e Se foram reduzidos a Cu^+ e Se^{2+} durante a síntese de nanocristais de $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$. Estes autores propuseram que a oleilamina tem a função de reduzir o enxofre (S) e o selênio (Se) na síntese de nanopartículas de dissulfeto e disseleneto de cobre índio. Panthani *et. al.* [80] propuseram que o grupo amina oriundo do solvente orgânico oleilamina se oxida em um grupo nitroso. Os modos precisos em que os reagentes são combinados e o temperatura é manipulado são essenciais

para a obtenção monodispersa de nanocristais de InCl_3 e CuCl foram combinados com oleilamina e aqueceu-se a $130\text{ }^\circ\text{C}$. Selenourea foi adicionado depois que a temperatura foi diminuída para $100\text{ }^\circ\text{C}$. A reação da mistura foi então aquecida à $240\text{ }^\circ\text{C}$ e mantida durante 1 h (Figura 2.15).

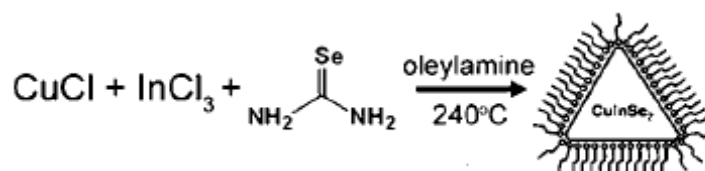


Figura 2.15: Esquema representativo da reação química do cloreto de cobre (CuCl), do cloreto de índio (InCl_3) e do selênio (Se) dispersos em oleilamina aquecidos até $240\text{ }^\circ\text{C}$. Extraído de Panthani *et.al.* (2009). [80].

Para se formar nanocristais tetragonais de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ quaternários e de (CuInS_2) ou (CuInSe_2) ternários com razão controlada de S/Se, a manutenção de uma rampa de temperatura à uma taxa lenta e constante é a chave mais importante. Peter *et. al.* [81] afirma que oleilamina tem papel multifuncional para a síntese dos nanocristais. Em primeiro lugar, os sais de cloreto de cobre (CuCl) e de cloreto de índio (InCl_3) são prontamente dissolvidos em oleilamina para formar um complexo de metal líquido $[\text{CuCl}\text{-oleilamina}]$ e $[\text{InCl}_3\text{-oleilamina}]$ em temperatura ambiente. Estes complexos exibem uma boa estabilidade, que pode ser devido à formação de uma ligação de hidrogênio $\text{N-H}\dots\text{Cl}$. Chiang *et.al.* [13] afirma que a decomposição do complexo líquido fornece abastecimento suficiente de Cu^+ ou In^{+3} para o crescimento dos nanocristais. Por outro lado, o enxofre (S) e o selênio (Se) em pó não são solúveis em oleilamina na temperatura ambiente, mas são imediatamente dissolvidos quando atingem seus pontos de fusão (Se, $220\text{ }^\circ\text{C}$; S, $120\text{ }^\circ\text{C}$) e misturam-se homogeneamente com a solução de reação. Em segundo lugar, como discutido por Pan *et.al.* [76], a oleilamina poderia reduzir a reatividade relativa entre os reagentes Cu, In, S e Se, o que é crucial para o sucesso da síntese dos nanocristais via estequiometria controlada. Em terceiro lugar, a oleilamina pode passivar os núcleos crescentes (“sementes”) e desacelerar o ritmo de crescimento de nanocristais em reações, podendo assim, obter nanocristais de menor tamanho e menor desvio de morfologia.

Finalmente, cobertos de oleilamina, os nanocristais de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ podem formar uma dispersão estável em uma ampla gama de solventes orgânicos, fazendo com que as tintas de nanocristais sejam ideais para posteriores aplicações fotovoltaicas.

3-MATERIAIS E MÉTODOS

3.1-Síntese das nanopartículas de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ - método solvotermal

Os nanocristais tetragonais de calcopirita $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0 \leq x \leq 1$) deste trabalho foram sintetizados usando o método solvotermal. Se usou os seguintes produtos: cloreto de cobre (I) (CuCl , 99.995+%), cloreto de índio (III) (InCl_3 , 99.99%), enxofre (S, 99.98%), selênio (Se, 99.99%), hexano (C_6H_{14}), 1-octadeceno ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ - 90%), oleilamina ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$ - 70%) e etanol (ACS, > 99.5%), nas quantidades estequiométricas correspondentes.

O solvente orgânico 1-octadeceno (90%) foi utilizado apenas na primeira síntese da primeira estequiometria de partículas de dissulfeto de cobre índio $\text{CuInS}_2(\text{ODE})$. Na segunda síntese utilizou-se apenas a oleilamina (OLA) como solvente orgânico. Na Figura 3.1 “a” pode ser visualizado o surgimento de uma coloração azulada, produzida ao se adicionar 36 mL de oleilamina, 0.147g de CuCl e 0.333 g de InCl_3 no balão de três bocas em temperatura ambiente (25 °C).

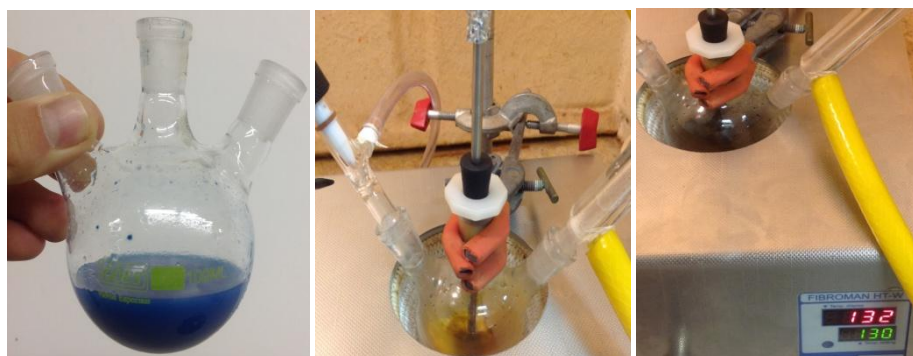


Figura 3.1: (a) Surgimento de uma coloração azulada, produzida ao se adicionar 36 mL de oleilamina, 0.147g de CuCl e 0.333 g de InCl_3 no balão de três bocas, em temperatura ambiente (25 °C). (b) Alteração para o amarelo após a agitação via barra magnética por 1 hora, em atmosfera de argônio (Ar) ainda em temperatura ambiente (25 °C). (c) Alteração para a cor preta após o aquecimento da solução até a temperatura de 130 °C.

Na Figura 3.2 “b” mostra-se o momento exato em que a solução (cloreto de índio III, cloreto de cobre I e oleilamina) atinge a temperatura de 130 °C e, portanto, pode-se adicionar os 0,119 g de enxofre (S).

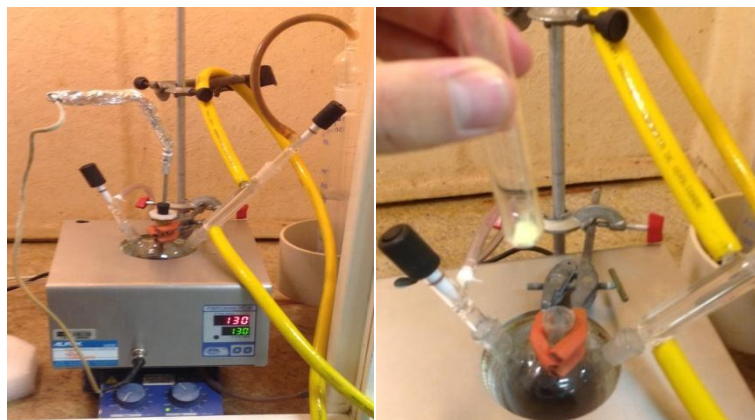


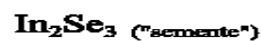
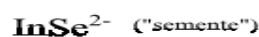
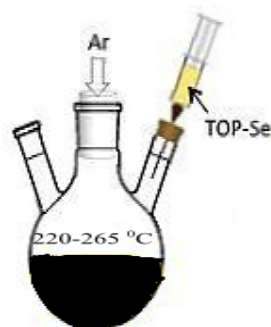
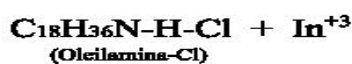
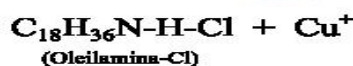
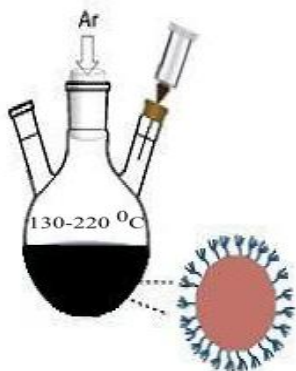
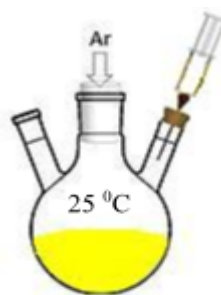
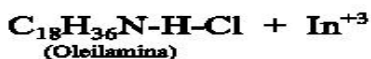
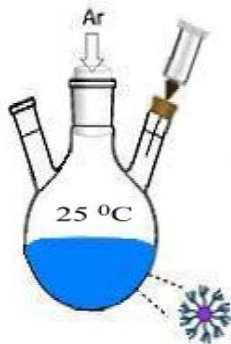
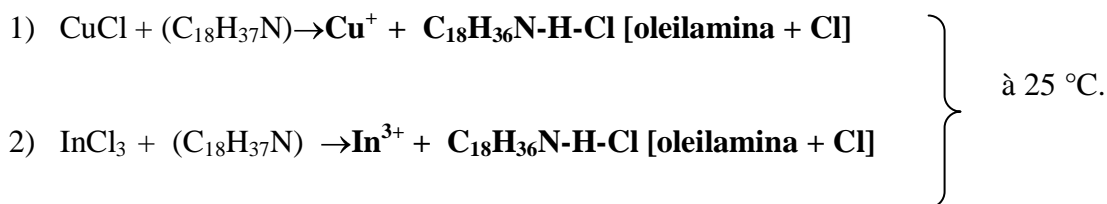
Figura 3.2: (a) Conjunto agitador magnético, manta térmica, balão de três bocas, termopar, torneira (entrada de argônio - Ar) , condensador, béquer Phox e mangueira (circulação de água). (b) Inserção de 0,119 g de enxofre (S) na solução após o alcance 130 °C.

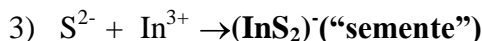
As etapas da síntese das nanopartículas CIS - $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ em laboratório foram executadas com o total rigor. Primeiramente realizou-se a pesagem rigorosa dos precursores em balança digital sob papel alumínio com precisão de três casas decimais. No terceiro gargalo do balão (Figura 3.2 “b”) foi fixada a mangueira que encaminha o vapor gerado em adição do gás nitrogênio (N_2) durante o aquecimento até o béquer Phox, que contém 200 mL de água (H_2O) e 10 mL de ácido clorídrico (HCl). Na parte lateral do bulbo condensador conectou-se duas mangueiras, responsáveis pela entrada e saída de água. Na parte superior do bulbo condensador, conectou-se uma fina mangueira com a função de injeção do gás nitrogênio (N_2), sendo este utilizado para evitar a oxidação dos reagentes e precursores.

Para a segunda síntese da primeira estequiometria de nanocristais CuInS_2 , foi excluída a adição do solvente orgânico 1-octadeceno (90%), sendo também triplicada a quantidade de oleilamina e das massas dos precursores, sendo (0.0147 g de CuCl (0.5 mmol), 0.333 g de InCl_3 (0.5 mmol), 0.096 g de S (1mmol), 36 mL de oleilamina (70%). Após a mistura dos precursores e dos solventes orgânicos a temperatura ambiente (25 °C) , foi inserido o agitador magnético dentro da solução (Figura 3.2 “b”). Após o ajuste da configuração da manta térmica em 130 °C, submeteu-se a solução por 1 hora de agitação magnética vigorosa. Posteriormente, alcançou-se a temperatura de 265 °C seguindo uma rampa de temperatura de

2.3 °C/min. Ao alcançar esta temperatura, foi mantida sob agitação vigorosa por 1,5 horas; Posteriormente, os nanocristais foram isolados por precipitação e centrifugação. Foi realizada a transferência da solução para recipientes *Eppendorf* e posterior centrifugação por 10 min. a 8.000 rpm, descartando o sobrenadante. Depois, adição de 1.5 mL de etanol, adição de 1 mL de hexano e, por último, adição de 1 mL de acetona e de 1 mL de hexano em cada *Eppendorf*, sendo repetida a centrifugação com a mesma configuração, descartando o sobrenadante.

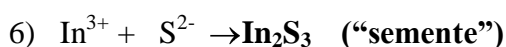
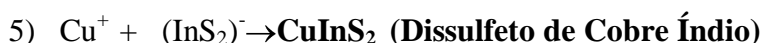
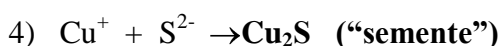
Etapas das reações químicas





(Possível apenas quando o sistema alcança o ponto de fusão do enxofre (S), que é de 115,4 °C ou acima do ponto de fusão do selênio (Se)*, que é de 220 °C.

* Para a síntese de CuInSe_2 , todos os elementos de enxofre (S) devem ser substituídos pelo elemento selênio (Se).



Neste estudo, foi discutido o mecanismo de seletividade de fase de nanopartículas CIS. Os resultados mencionados fornecem a seguinte informação:

- (1) A estabilidade do complexo do ligante desempenha um papel importante no mecanismo de seletividade da fase de nanopartículas CIS;
- (2) A reação de permuta catiônica $2\text{Cu}_2\text{S} + \text{In}^{3+} \rightleftharpoons \text{CuInS}_2 + 3\text{Cu}^+$ procede-se espontaneamente;
- (3) É a subrede de enxofre/selênio gerada de sementes de Cu_{2-x}S ou Cu_{2-x}Se que define a estrutura cristalina de nanopartículas CIS formada através do processo de permuta catiônica.

Portanto, o processo de permuta catiônica é uma possível via da formação de nanopartículas com uma estrutura metaestável. Além disso, a sintonização de “sementes” da subrede de enxofre nos permite controlar a estrutura cristalina das NP’s CIS. De posse do detalhamento do mecanismo, foram propostas três ações:

- uso de apenas um solvente orgânico, a oleilamina, sendo excluído do processo o solvente 1-octadeceno;

- adição ordenada dos precursores, obedecendo o ponto de fusão do elemento enxofre (S), que é de 120 °C e do selênio (Se), que é de 220 °C. Dessa forma, foram adicionados os 36 mL de

oleilamina no balão de três bocas, seguidos da pesagem rigorosa e adição de apenas dois dos três precursores na oleilamina em temperatura ambiente, 0.147 g de cloreto de cobre (CuCl) e 0.333 g de cloreto de índio (InCl₃). O elemento enxofre (S), 0,119 g, só foi adicionado após a solução alcançar a temperatura de 130 °C, ou seja, acima do ponto de fusão deste elemento.

- desenvolvimento de uma rampa de temperatura, sendo executado um estudo do comportamento da potência da manta térmica para que se fosse possível regular a potência do equipamento de forma a seguir uma ascensão de 2.3 °C/min. A manta térmica utilizada neste trabalho não possui este tipo de regulação.

Após a escolha do método de síntese, a próxima etapa foi controlar a rampa de temperatura ideal para controlar o crescimento dos nanocristais.

De acordo com a metodologia utilizada por Chiang *et.al.* [13] nas sínteses de nanopartículas em laboratório, o frasco de três gargalos deve ser inicialmente purgado com argônio borbulhante até atingir 130 °C por 1 h de agitação magnética. Posteriormente, a temperatura da mistura deve ser lentamente elevada até 265 °C, seguindo a rampa de temperatura de 2.3 °C/min e, alcançando a temperatura final de 265 °C, deve-se manter por 1.5 h sob vigorosa agitação magnética. Após esta etapa, a emulsão deve ser resfriada até a temperatura ambiente com banho de água fria.

No entanto, deve-se seguir a rampa de temperatura de 2.3 °C/min. entre 130 °C e 265 °C. Como a manta térmica disponível em laboratório era desprovida desta função, a primeira síntese de nanoestruturas de CuIn(S_{1-x}Se_x)₂ foi realizada sem o controle e o ajuste da rampa de temperatura (°C/min).

Nesse contexto, foi proposto neste trabalho uma metodologia de controle e ajuste da rampa de temperatura entre 130 e 265 °C, com o objetivo de sintetizar nanopartículas de menor diâmetro. Desta forma, como cada síntese consome um total de 36 mL de solvente orgânico (oleilamina), foi realizado um estudo do comportamento e da regulação da potência da manta térmica. Assim, todo o procedimento padronizado e utilizado na primeira síntese foi repetido como já detalhado em tópico anterior, sendo a única diferença que no teste de ajuste da rampa

de temperatura não foram adicionados os precursores, apenas os 36 mL do solvente orgânico (oleilamina).

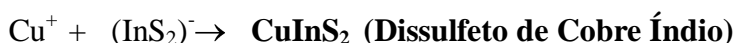
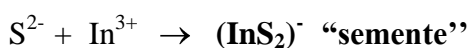
A primeira metodologia adotada foi analisar o ponto de fusão dos precursores utilizados, que está demonstrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Diferentes pontos de fusão dos precursores utilizados na síntese dos nanocristais de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$.

Ponto de Fusão	
Precursor	graus celsius (°c)
S	120,00
Se	220,85
InCl_3	586,00
CuCl	1.084,62

Neste caso, é o enxofre (S) que possui o menor valor, que é de 120 °C. A decomposição do complexo líquido fornece abastecimento suficiente de Cu^+ ou In^{+3} para o crescimento dos nanocristais. Por outro lado, S e Se em pó não são solúveis em oleilamina na temperatura ambiente, mas eles são imediatamente dissolvidos quando atingem seus pontos de fusão (Se, 220 °C; S, 120 °C) e misturam-se homogêneaemente com a solução da reação.

A partir de 120 °C, ao se atingir o ponto de fusão do enxofre (S), iniciam-se as trocas catiônicas e começam a se formar estruturas denominadas “sementes”, como mostrado nas reações químicas abaixo:



Portanto, é devido a este comportamento que, até que se atinja a temperatura de 120 °C, não se faz necessário o controle da rampa de temperatura. No entanto, entre 120 e 265 °C, se faz necessário seguir a rampa de temperatura ideal (2,3 °C/min.) para que a oleilamina possa agir como limitadora de crescimento dos nanocristais. Como discutido por Pan *et. al.*[76], a oleilamina reduz a reatividade relativa entre os reagentes Cu, In, S e Se, o que é crucial para o sucesso da síntese dos nanocristais via estequiometria controlada. Outra função da oleilamina é a de passivar os núcleos crescentes (“sementes”) e desacelerar o ritmo de crescimento de nanocristais em reações, podendo assim, obter nanocristais de menor tamanho e menor desvio de morfologia. De posse dessas informações, adicionou-se os 36 mL de oleilamina no balão de três gargalos, sendo montada toda a estrutura: manta térmica, termopar, condensador, mangueiras, entrada de argônio e agitador magnético.

Observou-se que quando inserido no equipamento uma diferença de temperatura de 10 °C entre a temperatura final menos a inicial, obtivemos uma rampa de temperatura igual a 3,16 °C/min. Quando foi inserido uma diferença de temperatura de 2 °C, obtivemos uma rampa de temperatura igual a 1,12 °C/min.

Os gráficos da Figura 3.3 descrevem o comportamento do ajuste da rampa de temperatura após realizar a análise de regressão a partir da entrada dos dados, o que nos oferece uma reta de tendência com $R^2 = 0,921$ (120 °C e 200 °C) e $R^2 = 0,452$ (200 °C e 265 °C).

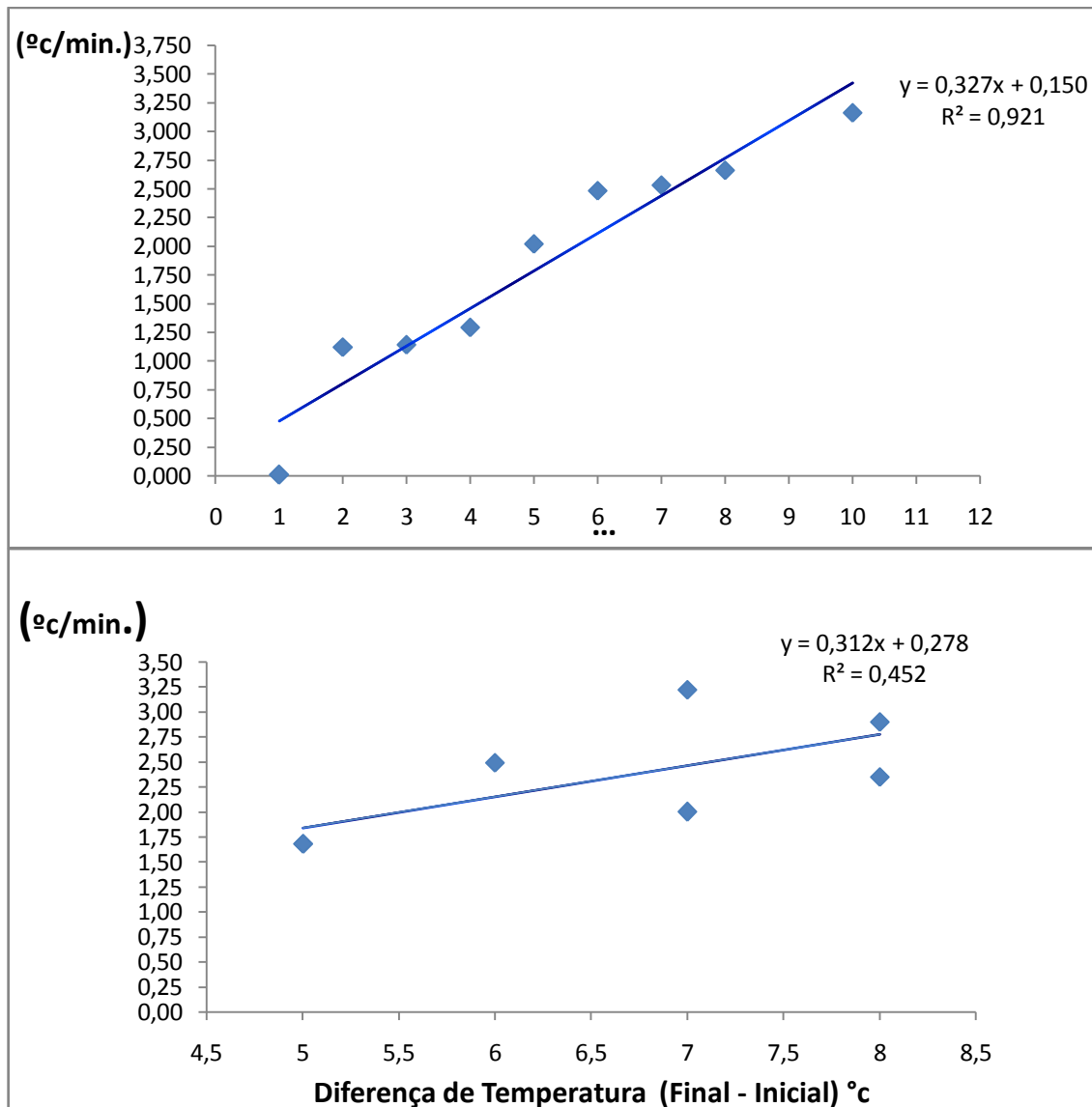


Figura 3.3: a) Análise de regressão obtida a partir da inserção dos dados resultantes da potência da manta térmica entre 120 °C e 200 °C. b) Análise de regressão obtida a partir da inserção dos dados resultantes da potência da manta térmica entre 200 °C e 265 °C.

Ajustando a diferença de temperatura (final – inicial) entre 5 e 6 °C podemos regular a rampa de temperatura muito próxima do ideal, que é de 2,32 °C/min. Quando se ajustou a diferença de temperatura (final – inicial) em 5 °C conseguiu-se uma rampa de temperatura igual 2,02 °C/min., ou seja, abaixo da rampa ideal. Quando se ajustou a diferença de temperatura (final – inicial) em 6 °C conseguiu-se uma rampa de temperatura igual 2,48 °C/min., ou seja, acima da rampa ideal. O próximo passo foi utilizar a equação de reta gerada ($Y = 0,327x + 0,150$), substituindo a variável dependente Y por 2,32°C/min. Realizada a substituição, obtivemos como resultado uma diferença de temperatura (final – inicial) calculada igual a 6,65 °C.

Entre 200 e 265 °C foi realizada a mesma metodologia e, o objetivo foi verificar se teríamos uma outra calibragem da manta térmica, ou seja, se a diferença de temperatura (Temp. final – Temp. Inicial) seria diferente do valor encontrado entre 120 e 200 °C. Ao ajustar a diferença de temperatura (final – inicial) entre 6 e 7 °C podemos regular a rampa de temperatura muito próxima do ideal, que é de 2,32 °C/min. Quando se ajustou a diferença de temperatura (final – inicial) em 6 °C conseguiu-se uma rampa de temperatura igual 2,32 °C/min., ou seja, igual a da rampa ideal. O próximo passo foi utilizar a equação de reta gerada ($Y = 0,312x + 0,278$), substituindo a variável dependente Y por 2,32°C/min. Realizada a substituição, obtivemos como resultado uma diferença de temperatura (final – inicial) calculada igual a 6,55 °C.

3.2- Crescimento do filme

Ao final do processo de síntese via método solvotermal (decomposição térmica), a temperatura foi mantida a 265 °C durante 1.5 hora. Posteriormente, a solução metálica foi arrefecida até a temperatura ambiente e transferida para a vidraria limpa e adequada.

Seguindo Chiang *et. al.* [13], todo o volume sintetizado (36 mL), relativo à oleilamina somado aos nanocristais foi transferido para os *eppendorfs* para se isolar a oleilamina dos nanocristais por precipitação e centrifugação a 8.000 rpm por 10 min.

Na Figura 3.4 podem ser visualizadas as imagens que representam as três etapas descritas neste processo.



Figura 3.4: (a) Solução metálica de nanocristais de $\text{CuIn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$ (calcopirita) em oleilamina após a síntese. (b) Centrifuga. (c) *Eppendorf* contendo oleilamina na parte superior e nanocristais precipitados na parte inferior.

Este mesmo autor recomenda três lavagens e centrifugações consecutivas após a retirada inicial da oleilamina, sendo seguida a seguinte sequência de lavagem e centrifugação (centrifugação a 8.000 rpm por 10 min) com:

- a adição de 1,5 mL de etanol (ACS, > 99.5%) em cada *eppendorf* ;
- a adição de 1 mL de hexano em cada *eppendorf* ;
- a adição de 1 mL de acetona em cada *eppendorf* ;

A primeira etapa foi a centrifugação da solução sem adição de solventes, sendo o sobrenadante descartado posteriormente. Depois, adicionou-se 1 ml de etanol em cada *eppendorf*, descartando novamente o sobrenadante. Com o objetivo de finalizar a limpeza e a retirada do excesso reagentes, foi adicionado 1.5 ml de hexano em cada *eppendorf*.

A segunda etapa foi a secagem do pó de partículas escuras em estufa a 45 °C por 4 horas para a retirada da umidade ainda existente nas nanopartículas. Para evitar a oxidação das nanopartículas a secagem em forno foi realizada com a aplicação de uma atmosfera de nitrogênio (N₂) durante todo o tempo de secagem.

Depois da etapa de limpeza, formou-se um precipitado de nanocristais, onde o sobrenadante contendo os precursores que não reagiram foi descartado. As nanopartículas foram dispersas em hexano ou tolueno para posterior caracterização. A preparação dos substratos de vidro para posterior deposição das duas finas camadas de ouro (Au) e de nanocristais absorvedores das três diferentes estequiometrias já mencionadas, seguiram as seguintes etapas:

- limpeza das lâminas utilizadas em microscopia óptica em álcool iso-propílico;
- corte mecânico e manual para a produção de 10 lâminas de 1,5 cm x 1,5 cm com o uso de uma ponta de diamante;
- limpeza profunda das lâminas com água e sabão, seguido de imersão em álcool iso-propílico e, posteriormente, em acetona. Nesta etapa, as lâminas foram transferidas a um béquer com cada solvente e então, enviadas ao ultrassom pelo tempo de 10 minutos em cada solvente. Posteriormente, foram secas e armazenadas cuidadosamente em recipiente adequado.

Neste trabalho, foram utilizadas duas metodologias para depositar filmes finos de diferentes composições. As duas figuras abaixo, extraídas de um trabalho de Stolle *et.al.* [67] nos

mostram primeiro, uma representação esquemática da sequência das camadas iniciais de uma célula fotovoltaica e, segundo, uma micrografia transversal gerada via microscopia eletrônica de varredura (MEV) das duas camadas, ouro (Au) e CIS. Este escolheu duas técnicas para depositar as duas camadas abaixo ilustradas, sendo o filme de ouro (Au) depositado via evaporação térmica sobre o substrato de vidro e os nanocristais CIS depositados pela técnica denominada *spray-deposition*, sobre o filme de ouro (Au).

No entanto, neste trabalho foram utilizadas técnicas diferenciadas. Para a deposição do filme de ouro (Au) foi utilizado o *sputtering* e para a deposição e formação do filme fino dos nanocristais CIS (camada absorvedora) utilizou-se o *spin-coating*. Na Figura 3.5 pode ser visualizada a representação esquemática da deposição dos nanocristais CIS sobre o filme fino de ouro (Au) sobre substrato de vidro.

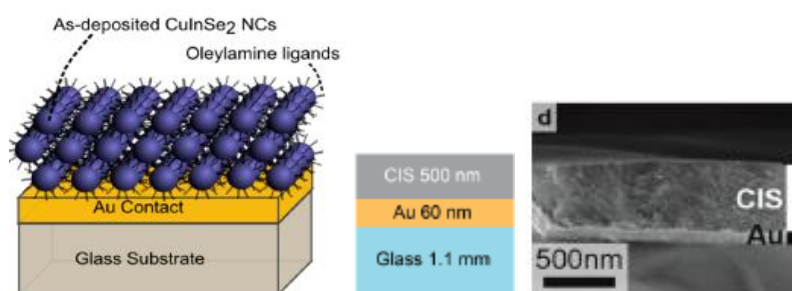


Figura 3.5: Representação esquemática da deposição dos nanocristais CIS sobre o filme fino de ouro (Au) sobre substrato de vidro. Em seguida, a imagem de (MEV) da seção transversal de um filme de nanocristais CuInSe₂ (CIS) cobertos por oleilamina em vidro Au-revestido. Fonte: Stolle *et.al.*(2014) [67].

Todos os dez substratos de vidro (1.5 cm x 1.5 cm) utilizados neste experimento seguiram um rigoroso processo de corte, limpeza profunda (etanol seguido de acetona e envio ao ultrassom por 10 minutos em cada solvente) e segagem, para então serem enviados ao *sputtering* para a deposição de uma fina camada de ouro (Au).

Neste processo de deposição, o material sólido é bombardeado por íons com energias entre alguns eV ou KeV, ocasionando a erosão dos átomos superficiais. O material a ser pulverizado, neste caso o ouro (Au), é colocado numa câmara de vácuo juntamente com o material que se pretende revestir (substrato de vidro). O gás inerte (argônio) reduz a

possibilidade de reação com os íons do plasma. Para ionizar os átomos, efetua-se uma descarga elétrica, a baixa pressão, entre o cátodo e o ânodo (ver Figura 3.6).

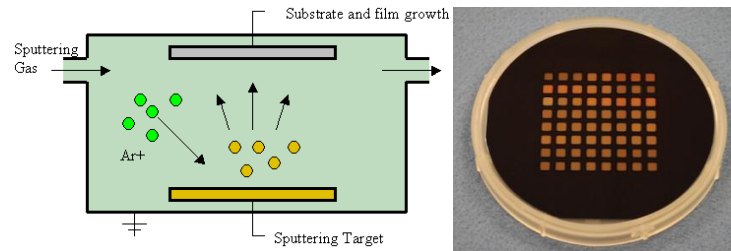


Figura 3.6: a) Modelo representativo do processo de pulverização catódica denominado *sputter coater*. b) Substratos de vidro após a deposição do filme de ouro.

O controle da espessura da camada é produto da configuração do *sputter coater* juntamente com o tempo de deposição. Neste trabalho, o *sputter coater* utilizado foi da marca Balzers (Figura 3.7) e o modelo o SCD 050 com a configuração abaixo:

Target: ouro (Au).

Filamento: carbono (C).

Vácuo de operação: 1×10^{-1} mbar (8×10^{-2} a 2×10^{-2} mbar).

Coorrente/voltagem: 41 mA (0 a 50 mA).

Temperatura de trabalho: 22 °C.

Deposição: 0 a 25 nm/min.

Refrigeração: à água.

Tempo de deposição: 8 min. (480 segundos)

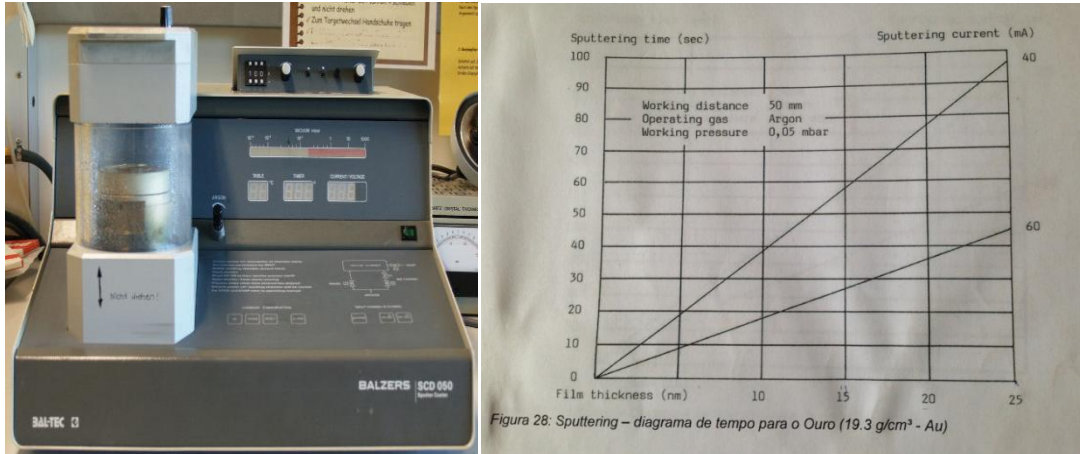


Figura 3.7: a) *Sputter coater* da marca Balzers modelo SCD 050 utilizado para a deposição do filme de ouro (Au) em substratos de vidro. b) Gráfico obtido do manual do *Sputter coater* da marca Balzers modelo SCD 050 utilizado para a deposição do filme de ouro (Au) em substratos de vidro. No eixo y o tempo de deposição (segundos) e no eixo x a espessura (nm) do filme de ouro (Au).

Entre as várias técnicas de deposição de filmes finos (pulverização catódica, evaporação térmica, co-evaporação, serigrafia, *stamping*, *painting*, *doctor-blading*, *sputtering*, *spin-coating*, *dip-coating*, *inject-printing*, *drop-casting* e *spray-deposition*, neste trabalho a metodologia utilizada foi o *spin-coating* (ver Figura 3.8).



Figura 3.8: a) *Spin-coater* da marca Laurell, modelo WS-650MZ-23NPP utilizado na deposição do filme de CuInS_2 em substrato de vidro coberto com partículas de ouro (Au). b) Forno tubular da marca *Carbolite* utilizado na calcinação do filme de CuInS_2 sob atmosfera inerte de argônio (Ar).

Mitzi *et.al.* [82] pesquisando uma metodologia de alta eficiência de soluções depositadas a partir de precursores com o objetivo de se formar filmes finos, propuseram com o uso do *spin-coater*, a seguinte configuração e metodologia:

- 1º) Dispersar os nanocristais CIS em tolueno na proporção de 20 mg/mL;
- 2º) Configurar a rotação do *spin-coater* em 800 rpm;
- 3º) Manter a rotação por 90 segundos após o gotejamento da solução sobre o substrato de vidro;
- 4º) Tratamento térmico entre camadas para secar, evaporar o tolueno e decompor parcialmente os compostos orgânicos por 5 minutos a 290 °C em forno tubular com fluxo constante de nitrogênio (N₂). Este tratamento foi realizados entre as camadas (*layer-by-layer*);
- 5º) Tratamento térmico de cura final da última camada depositada de 425 °C por 15 minutos em forno tubular com fluxo constante de nitrogênio (N₂).

Nesta etapa, foram avaliados:

- a influência do número de rotações por minuto (rpm) na espessura do filme;
- o tempo em segundos (s) após a injeção do metal líquido (pó dos nanocristais diluídos em tolueno) sobre o filme;
- número de camadas depositadas.

Mitzi *et.al.* [82] sugeriu a calcinação com o objetivo de volatilizar os ligantes orgânicos (oleilamina) oriundos da etapa da síntese. Todo o ciclo de calcinação foi realizado em forno tubular sob atmosfera inerte de argônio (Ar), tanto para remover o máximo possível de resíduos orgânicos quanto para evitar a formação de óxidos, que podem alterar a composição química do material depositado.

3.3. Técnicas de caracterização

3.3.1- Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) permite determinar a formação da fase cristalina e as propriedades estruturais do sistema sintetizado como os parâmetros de rede *a* e *c*, volume da célula unitária, distorção tetragonal e tamanho médio das nanopartículas (fórmula de Scherrer).

Foi o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) que em 1895 detectou pela primeira vez os raios X, que foram assim chamados devido ao desconhecimento, por parte da comunidade científica da época, a respeito da natureza dessa radiação. A descoberta ocorreu quando Röntgen estudava o fenômeno da luminescência produzida por raios catódicos num tubo de Crookes. Ele observou que, ao incidir elétrons de alta velocidade em um metal, na ordem de 1/10 da velocidade da luz, o metal constituinte do ânodo ejetava luz (raios X). Os raios X apresentam propriedades típicas de ondas como polarização, interferência e difração, da mesma forma que a luz e todas as outras radiações eletromagnéticas. Embora a forma do espectro contínuo de raios X que depende da diferença de potencial (ddp) e um pouco do material do alvo, o valor de λ_{\min} depende apenas de (V), sendo o mesmo para todos os materiais. A teoria eletromagnética clássica não explica este fato, não havendo nenhuma razão pela qual ondas com comprimento de onda menor que um certo valor crítico não possam ser emitidos pelo alvo.

Entretanto, surge imediatamente uma explicação se encararmos os raios X como fótons. Quando um elétron de energia cinética inicial K é desacelerado após a interação com a coroa eletrônica do alvo ele perde energia, que aparece na forma de radiação como um fóton de raio X. O elétron interage através do campo coulombiano, transferindo momento para o núcleo. A desaceleração resultante causa a emissão do fóton. Se K' é a energia cinética do elétron após a colisão, então a energia do fóton é:

$$h\nu = K - K'$$

e o comprimento de onda do fóton é dado por:

$$hc/\lambda = K - K'$$

Os elétrons no feixe incidente podem perder diferentes quantidades de energia nessas colisões, e em geral, um elétron chegará ao repouso apenas depois de várias colisões. Os raios x assim produzidos pelos elétrons constituem o espectro contínuo e há fótons com comprimentos de onda que vão desde λ_{\min} até $\lambda \rightarrow \infty$, correspondentes às diferentes perdas em cada colisão. O fóton de menor comprimento de onda (λ_{\min}) seria emitido quando um elétron perdesse toda sua energia cinética em um processo de colisão; neste caso $K'=0$. Portanto, o limite mínimo do comprimento de onda representa a conversão completa da energia dos elétrons em radiação X.

No entanto, e para a surpresa da comunidade científica, Walther Friedrich e Paul Knipping realizaram um experimento em 1912, no qual conseguiram fazer um feixe de raios X atravessar um cristal, produzindo interferência da mesma forma que acontece com a luz. Isto fez com que os raios X passassem a ser considerados como ondas eletromagnéticas.

Atualmente, sabe-se que os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda na ordem de 10^{-10} m, ou seja, muito menor do que o da luz visível (400-700 nm), sendo que os comprimentos de onda de seu espectro vão de 0,05 ângström até centenas de angströms. Para gerar elétrons acelerados e incidi-los no material a ser estudado foi desenvolvido o tubo de Coolidge, pelo físico norte-americano William D. Coolidge em 1913. A ampola de raios X, chamada também de tubo de Coolidge, é um dispositivo eletrônico cuja função é a produção de um feixe de elétrons acelerados, composto de um invólucro de alto vácuo, produzindo raios X. Num extremo existe um cátodo (-) que é aquecido por uma corrente elétrica de grande magnitude que passa por um filamento, emitindo assim um feixe de elétrons que é dirigido por bobinas defletoras e acelerado contra um anteparo de carga positiva (placa/ânodo) (Figura 3.9).

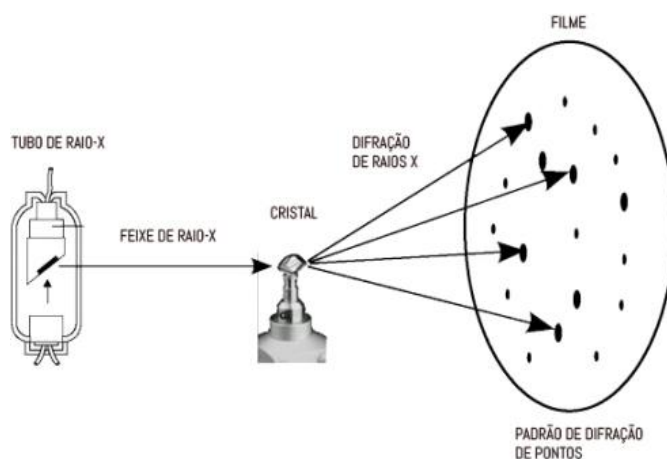


Figura 3.9: Esquema do método de G. P. Thomson para obter a difração de raios X. Fonte: Eisberg e Resnick, 1994.

A Figura 3.10 mostra o resultado obtido. A formação do padrão de difração, isto é, a produção de anéis de interferência construtiva e a coincidência entre o comprimento de onda previsto pela Lei de Bragg por meio da hipótese de De Broglie comprovaram a hipótese da natureza ondulatória dos elétrons.

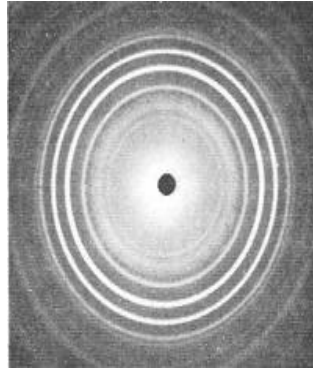
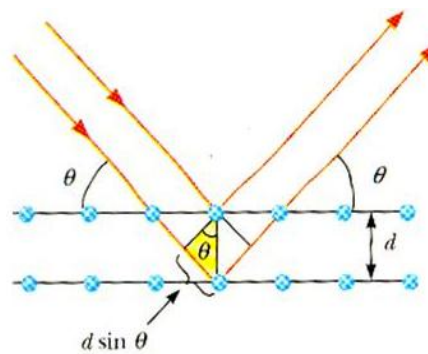


Figura 3.10: Difração de raios X em cristais de ouro. Ondas construtivas e destrutivas geradas em filme de ZrO_2 (dióxido de zircônio). Fonte: Eisberg e Resnick, 1994.

Por meio da medição do raio do anel de interferência, é possível determinar as distâncias interatômicas conhecidas de cristais, tais como a do grafite.

A Lei de Bragg exprime o fenômeno de interferência construtiva entre ondas que são refletidas por uma rede cristalina e tem uma diferença de caminho óptico igual a um múltiplo inteiro N de λ (diferença dos caminhos ópticos). A distância d entre os planos interatômicos pode ser determinada se λ é conhecida (Figura 3.11). A Figura 3.10 acima é uma foto do resultado obtido quando um feixe de raios X atravessa uma fina folha (filme) de ZrO_2 (dióxido de zircônio). Os anéis claros são resultantes das interferências construtivas e os anéis escuros das interferências destrutivas das ondas de raios X.



$$n\lambda = 2d \sin(\Theta)$$

Figura 3.11: Estimativa do tamanho médio do cristalito: o diâmetro médio do cristalito (X_c) pode ser determinado a partir do alargamento da linha de reflexão mais intensa e, posteriormente, usando a equação de Scherrer.

Os difratogramas apresentados neste trabalho foram calculados através dos parâmetros estruturais iniciais e, em seguida, refinado utilizando o método de Rietveld no *software* PowderCell, versão 2.4. Este *software* permite a modelagem do difratograma experimental

utilizando-se uma função polinomial de até décimo terceiro grau (13°). A modelagem de estruturas cristalinas permite realizar uma análise quantitativa de fases, verificando se há polimorfismo, ou seja, nanocristais de calcopirita que apresentam distorção tetragonal oriunda da razão c/a . Os coeficientes podem ser ajustados conforme os critérios do usuário. A função utilizada neste trabalho foi a Pseudo-Voigt (na,nb). Esta função é formada por uma combinação linear da função Lorentziana (L(x)) e Gaussiana (G(x)). Já o tamanho médio estimado (nm) e a frequência relativa (%) das partículas foram determinados a partir de uma análise rigorosa dos pós (1, 2 e 3) das três estequiometrias em microscópio eletrônico de transmissão (MET) com o uso do *software* Image J. Este valor experimental foi comparado com o valor obtido a partir da aplicação da fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Onde:

- K: é o fator de forma adimensional (0.9);
- λ_{Cu} : é o comprimento de onda da radiação (1.54098 Å);
- β : é a máxima largura do pico à meia altura (FWHM);
- θ : é o ângulo do pico de difração.

3.3.2- Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é capaz de produzir imagens de alta ampliação com o objetivo de estudar a morfologia das nanopartículas, determinar o seu tamanho das nanopartículas e visualizar a polidispersão das mesmas.

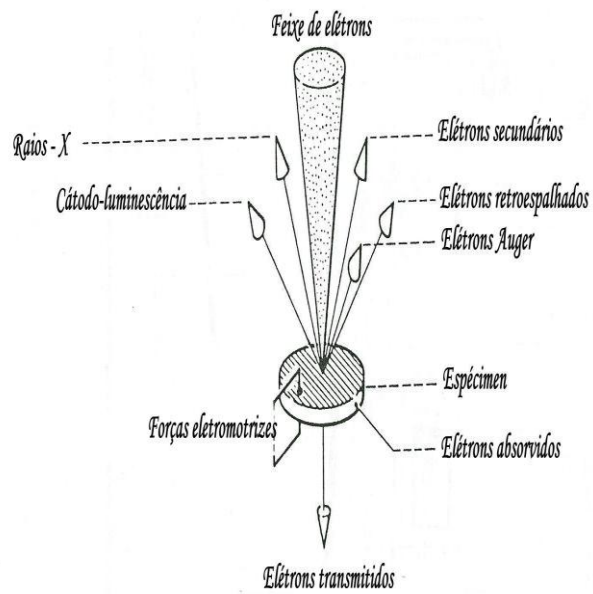


Figura 3.12: a) Microscópio eletrônico de transmissão (MET), marca JEOL JEM 1011. b) Sinais produzidos pelo espécimen sob irradiação do feixe de elétrons. Fonte: Bão (2008) [87].

A microscopia eletrônica de transmissão envolve um feixe de elétrons de alta voltagem emitido por um cátodo (geralmente um filamento de tungstênio) que é focado por eletrostática e lentes magnéticas. A Figura 3.12 apresenta alguns fenômenos que ocorrem quando um feixe de elétrons interage com a superfície da amostra. De todos os tipos de elétrons, apenas os transmitidos que são captados pelo sensor é que formam a imagem. Os elétrons transmitidos atravessam a amostra em estudo, sendo o contraste obtido principalmente pelo efeito de espalhamento (*scattering*) dos elétrons que interagem com os átomos da amostra. Este espalhamento será tanto maior quanto maior o tamanho do átomo e a densidade da nuvem eletrônica, fazendo com que os elétrons que deveriam atingir o écran ou a emulsão fotográfica não o façam, criando o contraste em relação àqueles que não foram desviados [87].

3.3.2.1 - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

Para se obter imagens dos planos cristalográficos constituintes de uma partícula de arranjo atômico cristalino, necessita-se selecionar uma grande abertura objetiva que permita a passagem de muitos feixes eletrônicos incluindo o direto. O feixe de elétron paralelo incidente na amostra, idealmente uma onda plana, interage elásticamente ao passar pelo espécimen. A imagem é formada pela interferência dos feixes difratados com o feixe direto (contraste de

fase), que pode produzir fases construtivas ou destrutivas. Se a resolução pontual do microscópio é suficientemente elevada e uma amostra cristalina adequada e orientada ao longo de um eixo de determinada zona, são obtidas imagens TEM de alta resolução (HRTEM). Em muitos casos, a estrutura atômica de um espécime pode ser investigada diretamente pelo HRTEM.

As técnicas de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução, incluindo Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM), Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura de Alta Resolução (HRSTEM) e Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (HRSEM), estão entre as mais poderosas ferramentas para caracterização de materiais em escala nanométrica e atômica e são assim indispensáveis para a nanociência e nanotecnologia[83]. Têm sido amplamente utilizadas no estudo das propriedades morfológicas, estruturais, químicas e eletrônicas de materiais, nas escalas nanométrica e de sub-angstrom. Recentemente, um significativo desenvolvimento tem sido realizado na aplicação da HRTEM em nanotecnologia, como a implementação de experimentos *in-situ* para o estudo de processos dinâmicos em escala nanométrica; obtenção de imagens de campos elétricos e magnéticos por holografia; mapeamento químico quantitativo com resolução sub-nanométrica e metodologias para correção de distorções através de *hardware* e/ou *software* para reconstrução da onda de saída, permitindo uma melhora na resolução e atingindo a escala sub-angstrom [84].

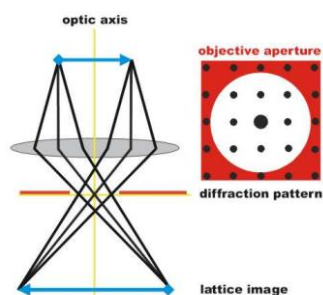


Figura 3.13: Mecanismo de funcionamento evidenciando a abertura da lente objetiva e o respectivo padrão de difração.

Fonte: http://www.microscopy.ethz.ch/TEM_HRTEM.htm [85].

O feixe de elétron paralelo incidente na amostra, idealmente uma onda plana, interage elásticamente ao passar pelo espécime.

3.3.3- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As microestruturas determinam muitas das propriedades de interesse para os materiais e sua formação depende fundamentalmente da composição química e do processo de síntese. Neste contexto, a microscopia eletrônica de varredura (MEV), tem um papel de enorme relevância pelas possibilidades de analisar micro e nanoestruturas e identificar fases e segregações químicas, que muitas vezes estão associados a interfaces ou defeitos da estrutura.

A microscopia eletrônica à microanálise possibilita a visualização da estrutura, mesmo em dimensões nanométricas e a análise química localizada na região de interesse. A razão principal de sua utilização está associada a alta resolução que pode ser atingida, da ordem de 300 vezes melhor que o microscópio ótico, resultando em imagens tridimensionais. Informações topológicas são obtidas utilizando-se elétrons de baixa energia, da ordem de 50 eV. Informações sobre número atômico ou orientação são obtidas utilizando-se elétrons de alta energia. Pode-se ainda obter informações sobre domínios em amostras magnéticas ou utilizar sinais devido à condutividade induzida pelo feixe de elétrons, para a caracterização e análise de falhas (estruturas com morfologia anômala ao padrão esperado) de dispositivos semi-condutores. Além disso, o MEV possibilita a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de microns [86].

Embora utilize um feixe de elétrons como sistema de iluminação, a geração de imagem no MEV difere marcadamente do MET. No MEV, a imagem é formada pelos elétrons que atravessam a amostra em estudo, e o contraste é obtido principalmente pelo efeito de espalhamento (*scattering*) dos elétrons que interagem com os átomos da amostra. Este espalhamento será tanto maior quanto maior o tamanho do átomo e a densidade da nuvem eletrônica, e faz com que os elétrons que deveriam atingir o écran ou a emulsão fotográfica não o façam, criando o contraste em relação àqueles que não foram desviados.

Alguns fenômenos ocorrem quando um feixe de elétrons interage com a superfície de uma amostra, como observado na Figura 3.15.

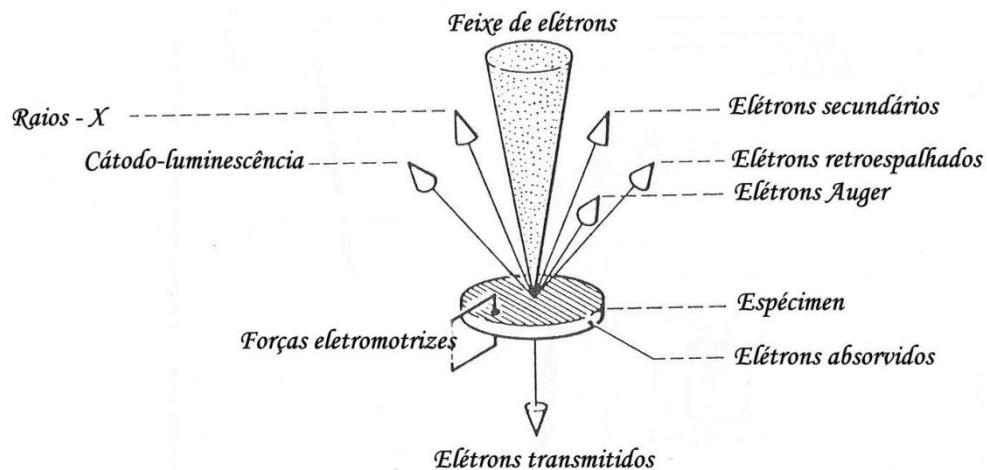


Figura 3.15: Sinais produzidos pelo espécime sob irradiação de feixe de elétrons. Fonte: Bao (2008) [87].

3.3.4- Análise de microsonda EDS (detector da energia dispersiva de raios X) acoplado ao MEV (microscópio eletrônico de varredura)

O EDS (detector da energia dispersiva de raios X) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais internos (geralmente da camada K e L) dos átomos constituintes são excitados, ocorre a mudança para níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse fóton. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual [88].

O uso em conjunto do EDS com o MEV é de grande importância na caracterização de materiais nanoestruturados. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens, o EDS permite a imediata identificação do plano cristalino e sua orientação, que será mensurado posteriormente devendo ser comparada à distância entre os planos oriundo das medidas de DRX. Além da identificação mineral, o equipamento ainda permite o mapeamento da

distribuição de elementos químicos por minerais, gerando mapas composicionais de elementos desejados.

3.3.5- UV-VIS

A análise UV-VIS permite determinar as propriedades de absorção assim como estimar o “*band-gap*” do material em estudo.

A espectroscopia do ultravioleta-visível (UV-VIS) se refere à espectroscopia da absorção ou da reflectância. Isto significa que a absorção ou reflectância difusa da luz pela matéria no espectro ultravioleta próximo (190-380 nm), no espectro visível (380-780 nm) e no infravermelho próximo (700-2.500 nm), é necessária para causar a transição do estado fundamental para o estado excitado da matéria.

Os componentes de um espectrofotômetro são: a fonte de radiação, prisma, filtro ou monocromador, obturador, célula de referência (cubeta de quartzo), célula da amostra (cubeta de quartzo), fotodetector, amplificador e o dispositivo de leitura. Em relação à fonte de radiação, os espectrofotômetros atuais utilizam lâmpadas de tungstênio, deutério ou xenônio. O prisma recebe a radiação eletromagnética (luz) oriunda da fonte gerando decomposições de diferentes comprimentos de onda, diferentes cores. O filtro ou monocromador (colimador) têm a função de selecionar o comprimento de onda desejado da banda de interesse. Posteriormente, a radiação eletromagnética selecionada pelo colimador atinge duas cubetas de quartzo, a célula de referência e a célula da amostra (líquida ou em pó). Desta forma, o fotodetector produz um sinal elétrico quando é atingido por fótons. A resposta de um fotodetector é função do comprimento de onda da radiação incidente. Assim, a informação de interesse é codificada e processada como um sinal elétrico. Há diferentes tipos de fotodetectores como fototubos, fotomultiplicadores, fotodiodos de silício e arranjo de fotodiodos.

Cada espécie molecular é capaz de absorver a radiação com determinada frequência característica. A radiação incidente emitida pela fonte de luz transfere energia para a matéria em estudo, excitando os elétrons e causando a transição eletrônica (ver Figura 3.16), vibracional e rotacional da estrutura atômica.

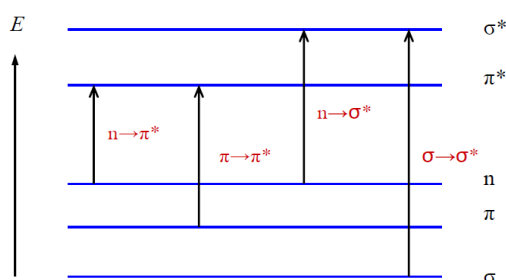


Figura 3.16: Mudanças de energia das transições eletrônicas, do estado fundamental para o estado excitado. Fonte: Siebert e Hildebrandt, 2008. [96].

Para se mensurar espectros de absorvância (A) ou transmitância (T) da matéria em estado sólido (em pó), deve-se utilizar a técnica denominada reflectância difusa (DRIFT). Esta técnica permite a aquisição de espectros UV-VIS (400–3300 nm) de amostras no estado sólido. A espectroscopia por reflectância difusa estuda a radiação refletida por uma amostra, que pode ser especular ou difusa. A reflectância especular predomina quando o material em análise produz altos coeficientes de absorção em relação ao comprimento de onda incidente, quando a penetração da radiação é muito pequena e quando as distâncias interatômicas dos átomos que compoem a amostra reflectante são maiores que o comprimento de onda da luz incidente [89]. A reflectância difusa (Figura 3.17) é explicada através da teoria de Kubelka-Munk [91].

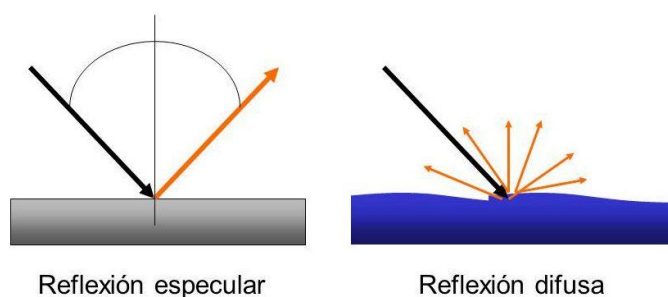


Figura 3.17: Representação ilustrativa mostrando a interação da luz em diferentes superfícies, reflexão especular e reflexão difusa.

Fonte: <http://www.alunosonline.com.br/fisica/reflexao-da-luz.html> [90].

Esta teoria assume que a radiação incidente na amostra sofre simultaneamente um processo absorção e dispersão, de forma que a radiação refletida pode ser descrita em função das

constantes de absorção (\mathbf{k}) e dispersão (\mathbf{s}). No caso de amostras opacas de espessura infinita (\mathbf{y}), a função de Kubelka-Munk é descrita da seguinte forma [91]:

$$\mathbf{f}(\mathbf{R}) = \frac{(1 - \mathbf{R})^2}{2\mathbf{R}} = \frac{\mathbf{k}}{\mathbf{s}} \quad (1)$$

onde \mathbf{R} é a reflectância absoluta da amostra.

Para materiais que possuem uma transição direta da banda de valência para a banda de condução, $\mathbf{n} = 2$ (valor característico para semicondutores que apresentam a transição direta da banda de valência para banda de condução). Para se determinar o *band gap* dos nanocristais CIS (CuInS_2 e CuInSe_2) e CISSe – $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ que possuem uma transição direta, a reflectância difusa das amostras em pó foram mensuradas utilizando um espectrofotômetro UV-VIS, da marca Shimadzu UV-2600. O *gap* óptico dos nanocristais foi calculado usando o modelo de Tauc [48], que pode ser descrito pela seguinte equação:

$$\alpha(h\nu) = \mathbf{A}(h\nu - \mathbf{Eg})^{1/\mathbf{n}} \quad (2)$$

onde α é o coeficiente de absorção linear do material, o qual é proporcional a $\mathbf{f}(\mathbf{R})$ – função que representa a reflectância absoluta da amostra, \mathbf{A} é uma constante de proporcionalidade, $h\nu$ é a energia do fóton e o expoente \mathbf{n} é determinado pelo tipo de transição da banda de valência para a banda de condução. Para determinar o *gap* óptico por este método, foi plotado $(\alpha h\nu)^2$, no eixo \mathbf{y} , sobre $h\nu$ (eV), no eixo \mathbf{x} , sendo o valor do *gap* de energia (\mathbf{Eg}) – coeficiente linear - do material o ponto de intersecção da extrapolação da linha no eixo \mathbf{x} do gráfico. A extrapolação desta linha permite determinar o *gap* experimental dos materiais em análise.

3.3.6- Espectroscopia Raman

O fenômeno de espalhamento inelástico de luz foi postulado pela primeira vez por Smekal em 1923 [92] e primeiro observado experimentalmente em 1928 por Raman e Krishnan. Desde então, o fenômeno tem sido referido como espectroscopia Raman. No experimento original a luz do Sol foi focada por um telescópio em uma amostra que era ou um líquido ou um vapor purificado livre de poeiras. A segunda lente foi colocada na amostra para recolher a radiação

espalhada e um sistema de filtros ópticos foi usado para mostrar a existência de radiação espalhada com frequência diferente da da luz incidente [93].

É uma técnica fotônica de alta resolução que pode proporcionar informação química e estrutural das nanopartículas sintetizadas. A interação da luz monocromática, colimada e de frequência determinada com a matéria (material) analisada, gera como resultado maior parte de luz espalhada de mesma frequência daquela incidente. Somente uma pequena porção da luz é espalhada inelasticamente frente as rápidas mudanças de frequência, devido à interação da luz com a matéria. Essa alteração da frequência após a interação é uma característica intrínseca do material analisado e independe da frequência da luz incidente [94]. A Figura 3.18 apresenta o esquema representativo do funcionamento de um espectrômetro Raman.

A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que os átomos presentes na área estudada estão vibrando. É essa frequência de vibração que permite descobrir como os átomos estão ligados, obter informações sobre a geometria molecular, suas interações entre si e com o ambiente. Desta forma, é possível a diferenciação em casos de polimorfismo, ou seja, substâncias que tem diferentes estruturas (calcopirita, zinco-blenda ou wurtzita) e portanto, diferentes propriedades, apesar de terem a mesma fórmula química $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$.

As principais espectroscopias empregadas para detectar vibrações em moléculas são baseadas nos processos de absorção do infravermelho e do espalhamento Raman, sendo portanto técnicas complementares. Estas são amplamente utilizadas para fornecer informações sobre as estruturas químicas e as formas físicas, ao identificar as substâncias a partir dos padrões espectrais característicos ("impressão digital") e para a determinação quantitativa ou semi-quantitativa da quantidade de uma substância numa amostra.

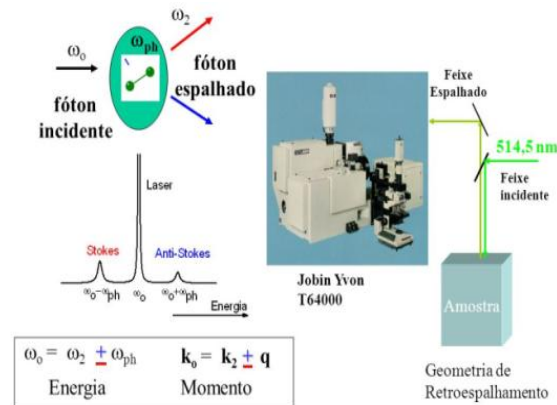


Figura 3.18: Esquema representativo do funcionamento de um espectrômetro Raman.

Fonte: Lever, (2006) [100].

As amostras podem ser examinadas em toda uma gama física de estados (sólidos, líquidos ou vapores, em estados quentes ou frias), em grandes quantidades, na forma de partículas microscópicas ou como camadas superficiais. Quando uma molécula irradia energia, esta pode ser transmitida, absorvida ou espalhada. No espalhamento Rayleigh (elástico), a interação do fóton com a molécula não provoca mudanças nos níveis de energia vibracional e/ou rotacional na molécula. Assim, as frequências da luz incidente e espalhada são as mesmas.

O efeito Raman pode ser explicado pela colisão inelástica entre o fóton incidente e a molécula. Esta interação altera o nível da energia vibracional e/ou rotacional da molécula por um incremento de energia ($\pm\Delta$). Pela lei da conservação da energia, significa que a energia dos fótons (pacotes discretos de energia) incidentes e espalhados serão diferentes, com frequências diferentes. Se a molécula absorve energia, ΔE é positiva, ou seja, a frequência incidente é maior que a frequência espalhada (linhas Stokes) do espectro. Se a molécula perde energia após a interação, ΔE é negativa, sendo a frequência incidente menor que a frequência espalhada (linhas anti-Stokes) [94].

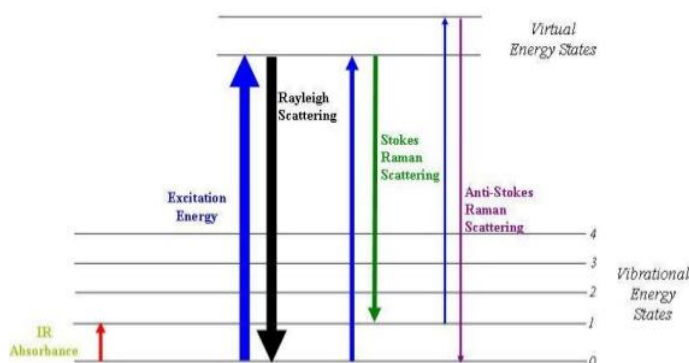


Figura 3.19: Diagrama dos níveis de energia que mostra os estados envolvidos no sinal Raman. A espessura da linha é proporcional à intensidade do sinal das diferentes transições. Fonte: ([http://www.wikiwand.com/es/Espectroscopia Raman](http://www.wikiwand.com/es/Espectroscopia_Raman)) [95].

A energia é característica do grupo de átomos de seus ligantes e corresponde à vibrações e/ou rotações da molécula. Ao examinar a Figura 3.19, vê-se que ΔE é positiva quando se formam as linhas Stokes (seta verde), ou seja, a frequência incidente (seta azul) é maior que a frequência espalhada (seta verde) do espectro. Quando há absorção de energia, significa que há uma combinação de movimentos atômicos, como flexões e estiramentos, que pode ser visualizada na Figura 3.20.

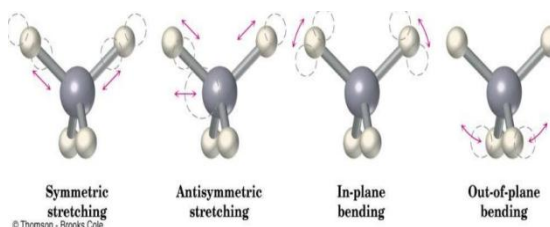


Figura 3.20: Desenho representativo exemplificando os diferentes modos vibracionais (simétrico, assimétrico, dentro do plano e fora do plano). Fonte: Smith *et.al.* (2005).[94].

O espectro é a relação da intensidade da radiação transmitida, que pode ser absorvida ou refletida, em função do comprimento de onda ou frequência da radiação. É a decomposição da radiação nos comprimentos de onda que o compõem. Sabe-se que o espectro Raman é plotado em cm^{-1} , mas esta unidade não é um valor absoluto. O espectro Raman é representado pelo comprimento de onda da radiação espalhada em relação ao da radiação emitida (laser), sendo que as leituras são feitas na região do visível (400-700 nm) e do infravermelho próximo - NIR (700-2500 nm).

Este trabalho descreve o uso e capacidades do espalhamento Raman para aplicações de monitoramento de processos e controle de qualidade em tecnologias de filmes finos de calcopirita fotovoltaicos.

3.3.7- Espectroscopia Infravermelha por transformada de Fourier (FTIR)

Sabe-se que a espectroscopia de infravermelho é uma ferramenta valiosa na determinação e verificação de estruturas orgânicas, que se encontram no intervalo de classe de radiação eletromagnética com frequências entre 4000 e 400 cm^{-1} (número de onda). Assim, a denominada radiação infravermelha envolve a coleta de informações de absorção, analisadas na forma de um espectro. Nas frequências em que há absorção de radiação infravermelha geram-se picos, que podem ser correlacionados diretamente às ligações químicas constituintes da amostra. Esta permite determinar as ligações químicas do material e, junto com a espectroscopia Raman, permite determinar as propriedades vibracionais dos nanocristais e dos resíduos orgânicos oriundos da síntese. Uma das grandes vantagens desta técnica é que a amostra pode estar em qualquer estado físico e pode ser analisada com diversas técnicas de preparação e amostragem. Pode identificar materiais orgânicos, inorgânicos e moléculas complexas, além de determinar a quantidade dos elementos constituintes.

A espectroscopia no infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida pela matéria se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, ou seja, determinados níveis vibracionais [96].

A introdução de espectrômetros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) melhorou drasticamente a qualidade dos espectros no infravermelho e minimizou o tempo necessário para a obtenção de dados. Juntamente com a evolução dos *softwares* específicos permitiu o desenvolvimento de uma variedade de técnicas pra ensaios/exames de amostras antes intratáveis [97].

Os espectrômetros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) apresentam várias vantagens quando comparados àqueles que utilizam a dispersão, apresentando resoluções extremamente altas ($\leq 0,001 \text{ cm}^{-1}$). Durante o funcionamento do FTIR, a radiação

infravermelha que contem todos os comprimentos de onda de interesse é separada em dois feixes. Um dos feixes percorre uma distância fixa e o outro uma distância variável (espelho móvel). A variação do espelho móvel é produto da alteração do comprimento do pistão. O espectrômetro varia as distâncias percorridas pelos dois feixes obtendo uma sequência de interferências construtivas e destrutivas, produzindo assim, variações na intensidade de radiação recebida pelo detector (interferograma). O algoritmo presente no *software* realiza uma transformação de Fourier dos dados detectados, convertendo estes dados em um espectro, no domínio das frequências. Sucessivas transformações de Fourier em diferentes posições do espelho produz o espectro completo no infravermelho, a faixa larga de energia.

Existem vários tipos de vibrações que provocam absorções na região do infravermelho. Provavelmente, o mais simples de visualizar são do tipo flexão e alongamento, cujos exemplos são ilustrados na Figura 3.21, que utiliza os modos possíveis de vibração de uma molécula de água (H_2O). No entanto, as frequências de ressonância podem ser, inicialmente, relacionadas ao comprimento da ligação e às massas dos átomos das extremidades. As ligações podem vibrar de seis modos diferentes: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura, torção (twist), balanço (was) e rotação. Os diferentes modos de vibração estão representados na Figura 3.21, que utiliza uma molécula de água (H_2O) como exemplo. Desta forma, um gráfico pode ser construído, sendo a abscissa o valor da energia (relaciona comprimento de onda com a sua energia), em que comumente utiliza-se o termo "número de onda" (cm^{-1}) e a transmitância (T%) no eixo vertical, no eixo das ordenadas.

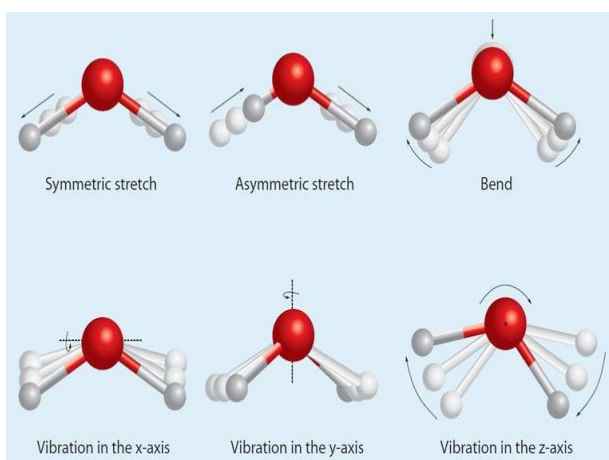


Figura 3.21: Representação dos diferentes modos de vibração das ligações. Fonte: (<https://skcchemistry.wikispaces.com/%C2%A0Infra+red+Spectroscopy>), acessada em 08/04/2016 [98].

Esta técnica se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (níveis vibracionais) [97]. Estas frequências dependem:

- da forma da superfície da energia potencial da molécula;
- da geometria molecular;
- das massas relativas dos átomos;
- do acoplamento vibrônico.

Caso a molécula receba uma radiação eletromagnética com a mesma energia de uma das vibrações citadas anteriormente, então a luz será absorvida. A condição fundamental para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula, como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. Sabe-se que o momento de dipolo elétrico é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre os centros de carga. Somente nessas circunstâncias o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. De outra forma, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais. Se a vibração destas ligações resultarem na alteração do momento dipolar (alteração do campo elétrico) da molécula, em seguida a molécula irá absorver a energia do infravermelho com uma frequência idêntica à da vibração natural da ligação. Esta absorção de energia resulta em um aumento na amplitude das vibrações, sendo conhecida como ressonância. Em outras palavras, cada frequência de absorção presente num espectro de infravermelho corresponde à uma frequência de vibração de uma parte da molécula da amostra [99].

O espectro de infravermelho é medido por percentual de absorbância ou de transmitância no eixo Y. Portanto, no eixo vertical (eixo y), é mensurada a transmitância em (%) ou absorbância (A), e no eixo horizontal (eixo x) o comprimento de onda (nm) ou número de onda (cm^{-1}) mensura a posição de uma absorção de infravermelho. A transmitância (T%) é a razão entre a energia radiante transmitida e a energia radiante incidente na amostra. Já a absorbância (A), é o logaritmo decimal do inverso da transmitância, ou seja, $(A) = \log_{10}(1/T\%)$ [100].

A maior parte dos compostos têm absorções características na região do infravermelho. Tabelas de absorções de infravermelho (IR) característicos de grupos funcionais podem ser encontradas na maioria dos livros texto de química orgânica, sendo que os elementos inorgânicos em Tabelas de livros texto de química inorgânica.

As vibrações moleculares podem ser geradas por meio de dois mecanismos físicos: a absorção dos quanta (*quantum*) de luz e o espalhamento inelástico de fótons. A absorção direta de fótons é conseguida por irradiação em moléculas por luz policromática, que inclui fótons com energia correspondente a diferença de energia entre dois níveis de energia vibracionais, o inicial (estado fundamental) e o final (estado excitado). O *software* instalado no equipamento FTIR calcula a diferença de potencial (ddp) aplicada na lâmpada policromática, sendo que as diferentes voltagens produzem comprimentos de ondas em toda faixa de infravermelho. No comprimento de onda que houver absorbância terá ocorrido o fenômeno de vibração molecular [101].

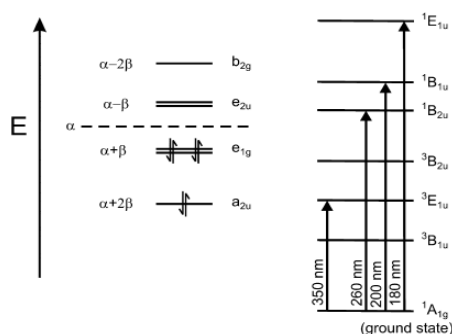


Figura 3.22: Estrutura eletrônica (lado esquerdo) e o diagrama de energia de transição eletrônica (lado direito) do benzeno. Fonte: (Straughan and Walker, 1976) [102].

A Figura 3.22 corrobora com a explicação anterior, ou seja, quanto menor for o comprimento de onda da radiação incidente maior será a energia correspondente, sendo permitido apenas absorções quantizadas de energia. A diferença de energia entre dois níveis de energia vibracionais, o inicial (estado fundamental) e o final (estado excitado) é denominado *band-gap*, sendo característico de cada elemento químico, sejam elementos simples ou compostos.

Se estas diferenças de energia potencial (ddp) forem da ordem entre 0.5 e 0.005 eV, com comprimentos de onda de luz maiores do que 2.5 mm, tornam-se suficientes para induzir transições vibracionais. Assim, a espectroscopia vibracional, que é baseada na absorção direta

dos quanta (pacotes discretos de energia) de luz é denotada como sendo o fenômeno da absorção de radiação infravermelha.

A base física da absorção da luz infravermelha é muito semelhante à absorção de luz via radiação ultravioleta (UV), raios gama (γ) e radiação visível (VIS), que provoca transições eletrônicas ou combinadas (vibrônicas) ou quando provoca transições eletrônicas-vibracionais [95].

4- RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

4.1- Caracterização estrutural por difração de raios X

Neste capítulo são apresentados os picos mais intensos do padrão de difração das cinco (05) amostras analisadas, que são consistentes com a estrutura denominada calcopirita tetragonal, grupo espacial $I-42d$ (122).

4.1.1- Amostra de CuInS_2 (ODE), de CuInS_2 (OLA) e filme

A Figura 4.1 refere-se aos difratogramas obtidos à temperatura ambiente da amostra CuInS_2 (ODE), de CuInS_2 (OLA) e do filme.

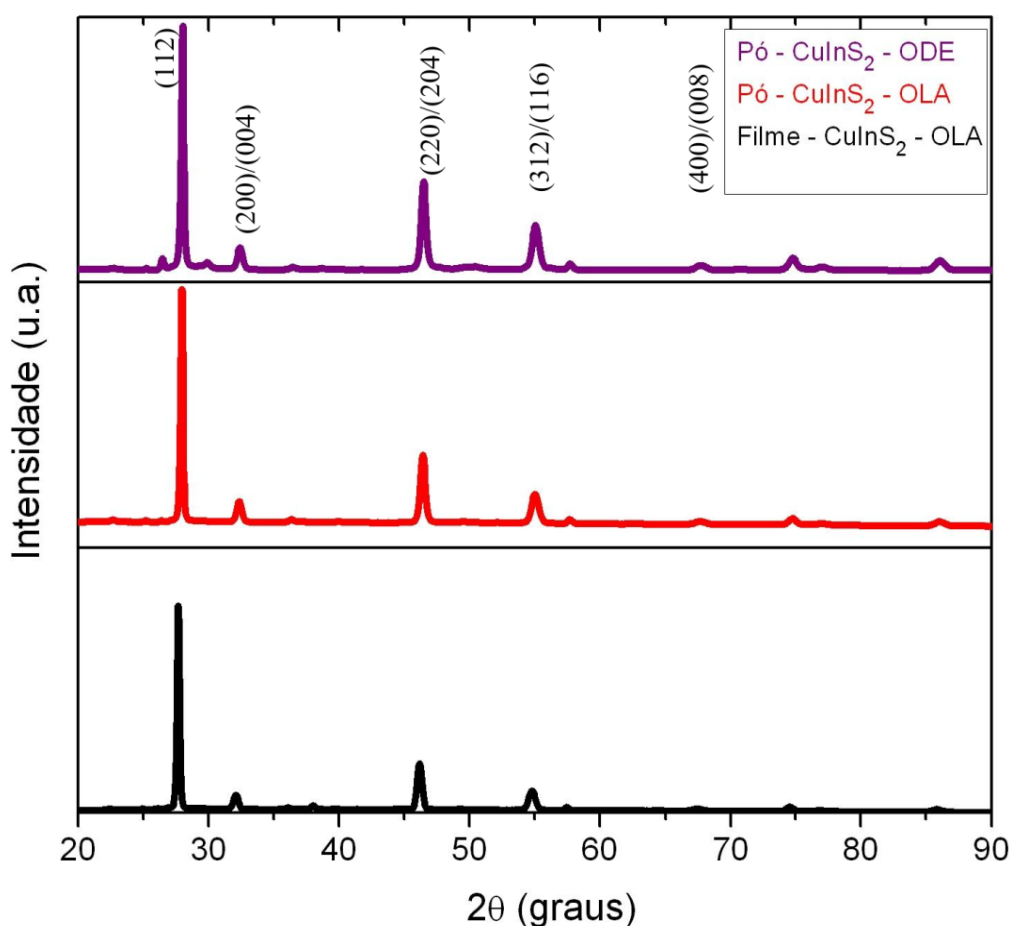


Figura 4.1: Difratograma da amostra de CuInS_2 : (oleilamina + 1-octadeceno), CuInS_2 (oleilamina) e filme(oleilamina). (OLA):Oleilamina, (ODE):1-octadeceno.

Analisando os dados dos parâmetros de rede das amostras após o refinamento, pode-se concluir que os picos da amostra $\text{CuInS}_2(\text{ODE})$ são consistentes com a estrutura denominada calcopirita tetragonal, grupo espacial $I-42d$ (122). Esta amostra pode ser indexada ao cartão (JCPDS nº. 27-0159). O padrão DRX desta amostra (Figura 4.1) apresenta cinco (05) picos principais de maior intensidade em 27.89° , 46.31° , 46.45° , 54.80° e 55.05° , que podem ser indexados aos planos (112), (204)/(220) e (116)/(312) da estrutura de calcopirita tetragonal ternária de CuInS_2 . Em relação à amostra CuInS_2 (OLA) pode-se concluir que esta também corresponde à calcopirita CuInS_2 (JCPDS nº. 27-0159). O padrão DRX (Figura 4.1) desta amostra apresenta cinco (05) picos principais de maior intensidade em 27.90° , 46.32° , 46.47° , 54.81° e 55.07° , que podem ser indexados aos planos (112), (204)/(220) e (116)/(312) da estrutura de calcopirita tetragonal de CuInS_2 . Na mesma Figura, o difratograma referente ao filme, também pode ser indexado ao cartão (JCPDS nº. 27-0159). O padrão DRX (Figura 4.1) desta amostra apresenta cinco (05) picos principais de maior intensidade em 27.92° , 46.36° , 46.50° , 54.86° e 55.11° , que podem ser indexados aos planos (112), (204)/(220) e (116)/(312) da estrutura de calcopirita tetragonal de CuInS_2 .

Na Tabela 4.1, são apresentados os parâmetros cristalinos das amostras obtidos pelo ajuste usando o método de Rietveld. A qualidade do ajuste é representada por S, na última coluna. Todos os valores (S) apresentados são próximos de 1, o que significa que os erros obtidos dos refinamentos foram muito pequenos, sendo a única exceção o valor (S) alcançado para $x = 0.5$, que foi de 4.24.

Tabela 4.1: Parâmetros cristalinos das amostras obtidos do ajuste usando o método de Rietveld. A qualidade do ajuste é representada por S, na última coluna.

x	c (Å)	S= R_{wp}/R_{exp}
0 (filme – OLA)	11.1140	1.16
0 (pó – ODE)	11.1036	0.57
0 (pó – OLA)	11.1155	1.18
0.5 (pó – OLA)	11.2985	4.24
1.0 (pó – OLA)	11.6052	1.34

Analisando os dados dos parâmetros de rede obtidos do refinamento (Figura 4.2), pode-se concluir que esta amostra corresponde à calcopirita tetragonal CuInS_2 (JCPDS nº. 27-0159). Portanto, não foi verificado qualquer variação dos picos principais do filme calcinado quanto à localização dos mesmos quando comparado aos picos referentes à amostra que não foi submetido ao tratamento térmico $(\text{CuInS}_2)(\text{OLA})$. Notou-se apenas um aumento da intensidade dos picos principais. Em relação à qualidade do ajuste, que é representada por $S = R_{wp}/R_{exp}$, esta amostra alcançou um valor de 1,18. Este valor evidencia a boa qualidade do ajuste, sendo apresentado na Tabela 4.1 para esta amostra.

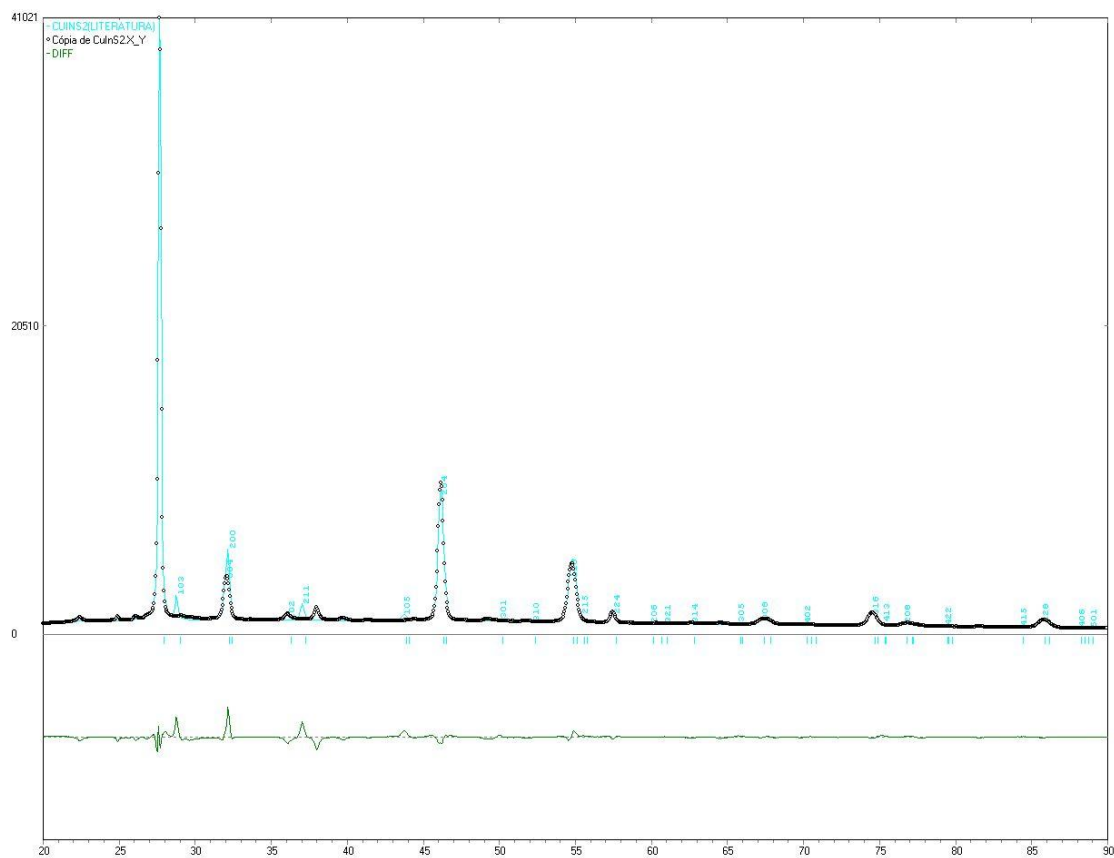


Figura 4.2: Difratoograma do filme. A linha pontilhada se refere aos dados experimentais. A linha inferior (verde) é a diferença entre os dados experimentais e a curva de refinamento.

4.1.2- Amostra de CuInS_2 (OLA), de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ (OLA) e de CuInSe_2 (OLA)

A Figura 4.3 refere-se aos difratogramas das amostras CuInS_2 , $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e de CuInSe_2 , que foram sintetizadas a partir do uso do solvente orgânico oleilamina (OLA).

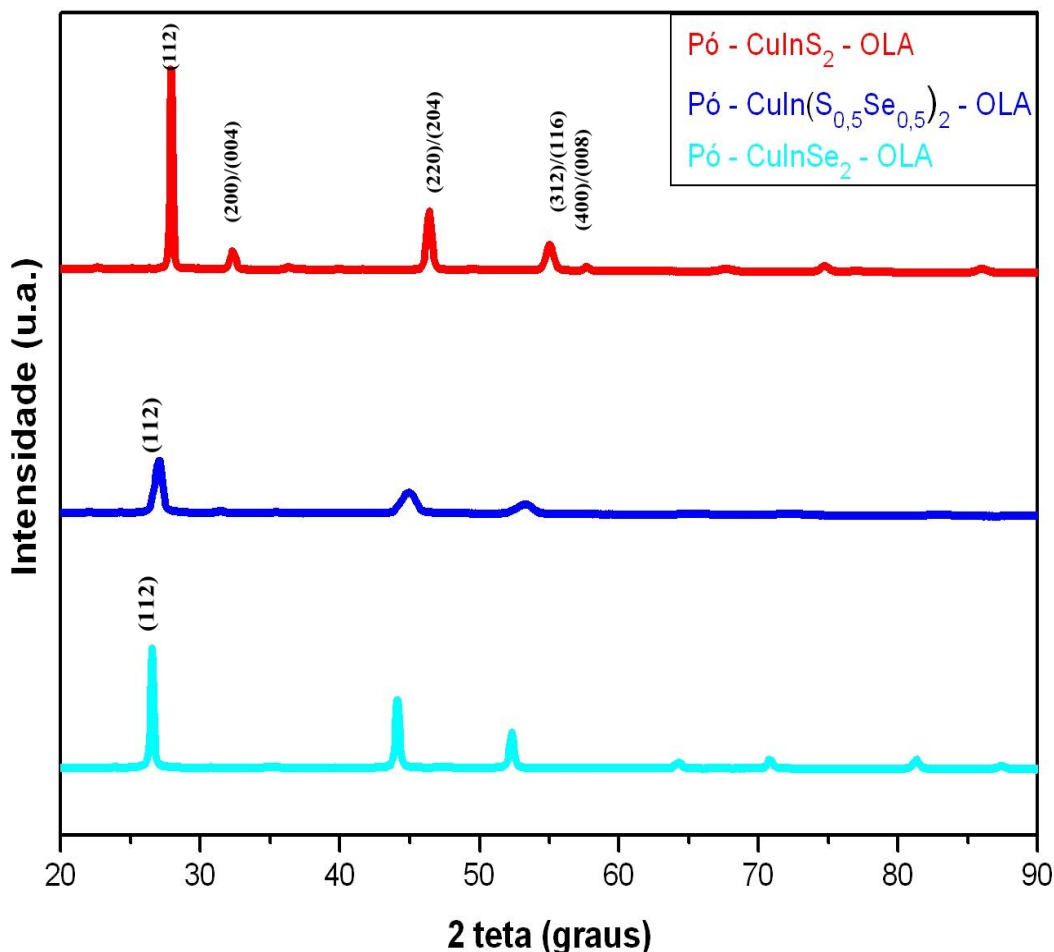


Figura 4.3: Difratograma da amostra de CuInS_2 (OLA), de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ (OLA) e de CuInSe_2 (OLA). (OLA):Oleilamina.

Os dados dos parâmetros de rede dos cinco (05) picos principais referentes à amostra de CuInS_2 já foram apresentados e discutidos no tópico anterior. Analisando os dados dos parâmetros de rede das amostras após o refinamento referentes à $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ pode-se concluir que esta corresponde à calcopirita tetragonal, sendo indexada ao cartão (JCPDS n.º 36-1311). O padrão DRX (Figura 4.3) desta amostra apresenta cinco (05) picos principais de maior intensidade em 27.11° , 44.84° , 45.10° , 53.18° e 53.66° , que podem ser indexados aos planos (112), (204)/(220) e (116)/(312) da estrutura de calcopirita tetragonal quaternária de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$. Analisando os dados dos parâmetros de rede após refinamento da amostra

CuInSe₂, pode-se concluir que esta também corresponde à calcopirita tetragonal, indexada ao cartão (JCPDS n°. 40-1487). O padrão DRX (Figura 4.3) desta amostra apresenta cinco (05) picos principais de maior intensidade em 26.76°, 44.33°, 44.54°, 52.36° e 52.72°, que podem ser indexados aos planos (112), (204)/(220) e (116)/(312) da estrutura de calcopirita tetragonal de CuInSe₂. Portanto, os três (03) difratogramas analisados anteriormente estão em plena conformidade com os valores e picos que refletem a formação cristalina tetragonal reportados na literatura, independente da estequiometria.

4.1.3- Distorção dos parâmetros estruturais (δ): distorção tetragonal

Inspirado no trabalho desenvolvido por Chiang *et.al.* [13], a Tabela 4.2 resume o ajuste obtido a partir do refinamento evidenciando os parâmetros estruturais, a razão entre os eixos c/a , a distorção dos parâmetros da estrutura (δ^*) e o tamanho médio das nanopartículas estimados com o uso da fórmula de Scherrer das diferentes amostras sintetizadas via decomposição térmica.

Tabela 4.2 : Composição, parâmetros de rede, distorção tetragonal (δ^*) e tamanho médio das três (03) estequiometrias sintetizadas e das cinco (05) amostras de nanocristais tetragonais tipo calcopirita. Tamanho médio das nanopartículas das cinco (05) amostras sintetizadas a partir da aplicação da fórmula de Sherrer. (OLA):oleilamina. (ODE): 1-octadeceno.

Amostras	Parâmetros de rede				Tamanho médio(nm)
	a (Å)	c (Å)	c/a	δ^*	
Amostra - CuInS ₂ (ODE)	5.525	11,1140	2.0115	-0,011	19.6
Filme - CuInS ₂ (OLA)	5.519	11.1036	2,0118	-0.012	19.7
Amostra - CuInS ₂ (OLA)	5.516	11,1155	2.0151	-0.015	19.8
Amostra - CuIn(S _{0,5} Se _{0,5}) ₂ (OLA)	5.713	11.2985	1.9776	0.022	6.3
Amostra - CuInSe ₂ (OLA)	5.782	11.6052	2.0071	-0.007	36.0

$$\delta^* = 2 - c/a \text{ (Distorção tetragonal).}$$

Analisando os cinco (05) picos principais que caracterizam a estrutura calcopirita pode-se notar um deslocamento progressivo dos mesmos conforme se aumenta a concentração de selênio (Se), ou seja, com a diminuição da concentração de enxofre (S). Para $\text{CuInS}_2(x=0)$, a reflexão de Bragg mais intensa corresponde ao plano cristalino (112) e fica localizada em $2\theta = 27.89^\circ$ (amostra CuInS_2 -ODE), $2\theta = 27.90^\circ$ (amostra CuInS_2 -OLA) e $2\theta = 27.92^\circ$ (filme de CuInS_2 -OLA). A alteração da estequiometria para $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2(x = 0.5)$, este pico é deslocado para $2\theta = 27.11^\circ$. Quando a concentração de selênio (Se) muda para $x = 1$, tem-se a estequiometria CuInSe_2 e o plano cristalino (112) fica localizado em $2\theta = 26.76^\circ$, indicando que o parâmetro de rede foi incrementado. Isso ocorre porque há a substituição de átomos de enxofre (S) por átomos de selênio (Se). Esse aumento linear dos parâmetros de rede (a) e (c) pode ser visualizado na Tabela 4.2, que se traduz em resultados diferentes no quisto distorção tetragonal dos nanocristais. Uma explicação para o aumento dos parâmetros de rede (a) e (c) ao se aumentar a concentração de selênio (Se) pode estar na diferença do raio calculado entre o selênio (Se) e o enxofre (S), que são 103 pm (picômetros) e 88 pm (picômetros), respectivamente. Outra explicação para este resultado pode estar na diferença de eletronegatividade, já que o enxofre (S) é mais eletronegativo que o selênio (Se), 2.58 e 2.55, respectivamente. Significa que o enxofre (S) atrai mais os elétrons de valência do sistema diminuindo as distâncias das ligações entre Cu-S e In-S, quando comparadas às distâncias entre as ligações Cu-Se e In-Se.

Na Figura 4.4, pode-se observar a relação linear entre o aumento da composição (x) e o consequente aumento do volume da célula unitária tetragonal, que aumenta de 339.84 \AA^3 ($x=0$) para 388.44 \AA^3 ($x=1$), ou seja, um aumento de 12,5 % do volume celular.

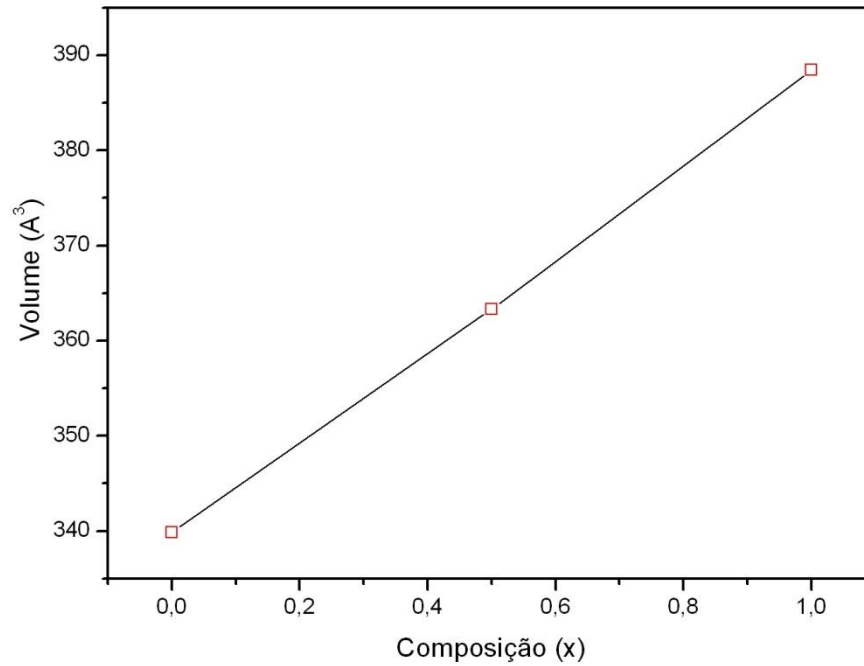


Figura 4.4: Relação linear entre o aumento da composição (x) e o consequente aumento do volume da célula unitária tetragonal.

4.2- Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

4.2.1- Amostra de $\text{CuInS}_2(\text{ODE})$, de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, de $\text{CuIn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2(\text{OLA})$ e de $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$

Na Figura 4.5 mostram-se nanopartículas da amostra $\text{CuInS}_2(\text{ODE})$. Para esta amostra não foi possível gerar um histograma.

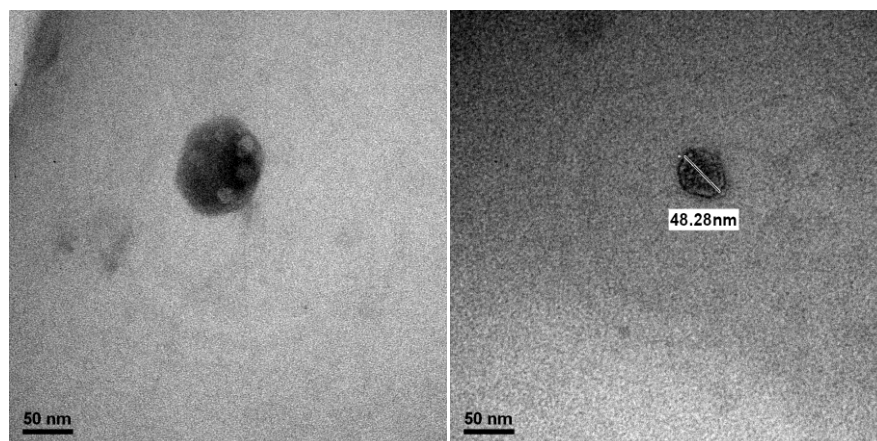


Figura 4.5: Nanopartículas de dissulfeto de cobre índio $\text{CuInS}_2(\text{ODE})$ 300.000 x 80 KeV. Solução de amostra em água destilada, amostra úmida.

Na Figura 4.6, há a micrografia que concentrou o maior número de nanopartículas da amostra $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, que apresenta uma alta homogeneidade (baixa polidispersão) e um diâmetro médio reduzido, excluídos os aglomerados.

A partir da análise da micrografia (Figura 4.6), foi realizada a contagem do diâmetro de 150 partículas. A menor partícula mensurada obteve o diâmetro de 9.7 nm e a maior partícula alcançou o valor de 73.5 nm. Foram mensurados 25 aglomerados de partículas, sendo que o maior aglomerado obteve 214 nm e o menor alcançou 114 nm. No entanto, a média do diâmetro das 150 partículas foi de 30.5 nm, ou seja, um valor superior quando comparado ao valor médio das nanopartículas calculado a partir da fórmula de Sherrer via (DRX), que foi de 19.8 nm. O valor médio do diâmetro do espaço amostral $n = (150)$ foi igual a $X_c = 30.5$ nm. Em relação ao valor do índice de polidispersão foi alcançado um valor de $W = 0.21$.

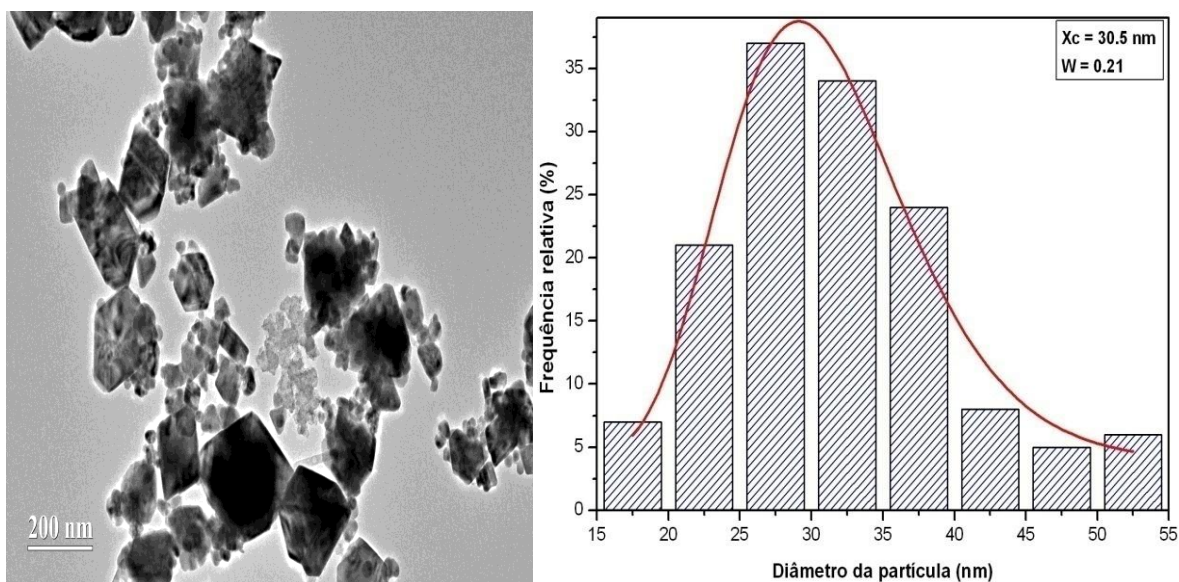


Figura 4.6: a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) com tensão de 200 KeV referente à amostra $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$. b) Histograma gerado a partir da contagem de 150 partículas da amostra $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$.

A partir da análise da micrografia apresentada na Figura 4.7 da amostra $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ foi realizada a contagem do diâmetro de 185 partículas. A menor partícula mensurada obteve o diâmetro de 14.84 nm e a maior partícula alcançou o valor de 46.36 nm. Foram mensurados 30 aglomerados de partículas, sendo que o maior aglomerado obteve 271.7 nm e o menor alcançou 52.6 nm. No entanto, a média do diâmetro das 185 partículas foi de 3.6 nm, ou seja, um valor inferior quando comparado ao valor médio das nanopartículas calculado a partir da fórmula de Sherrer via (DRX), que foi de 6.3 nm. Em relação ao valor do índice de polidispersão foi alcançado um valor de $W = 0.19$.

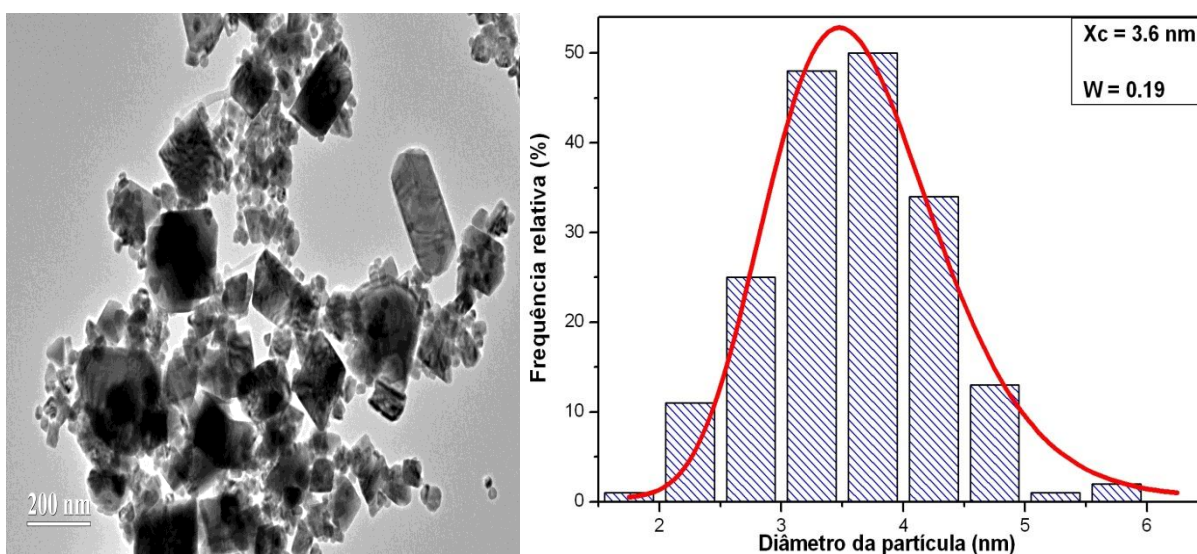


Figura 4.7: a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) com tensão de 200 KeV da amostra $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2(x=0.5)$. b) Histograma gerado a partir da contagem de 185 partículas de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$.

A partir da análise da micrografia presente na Figura 4.8, foi realizada a contagem do diâmetro de 165 partículas referentes à amostra CuInSe_2 . A menor partícula mensurada obteve o diâmetro de 15.2 nm e a maior partícula alcançou o valor de 69.55 nm. Foram mensurados 30 aglomerados de partículas, sendo que o maior aglomerado obteve 172 nm e o menor alcançou 43 nm. No entanto, a média do diâmetro das 155 partículas foi de 35.8 nm, ou seja, um valor muito próximo quando comparado ao valor médio das nanopartículas calculado a partir da fórmula de Scherrer via (DRX), que foi de 36.0 nm. Em relação ao valor do índice de polidispersão foi alcançado um valor de $W = 0.33$.

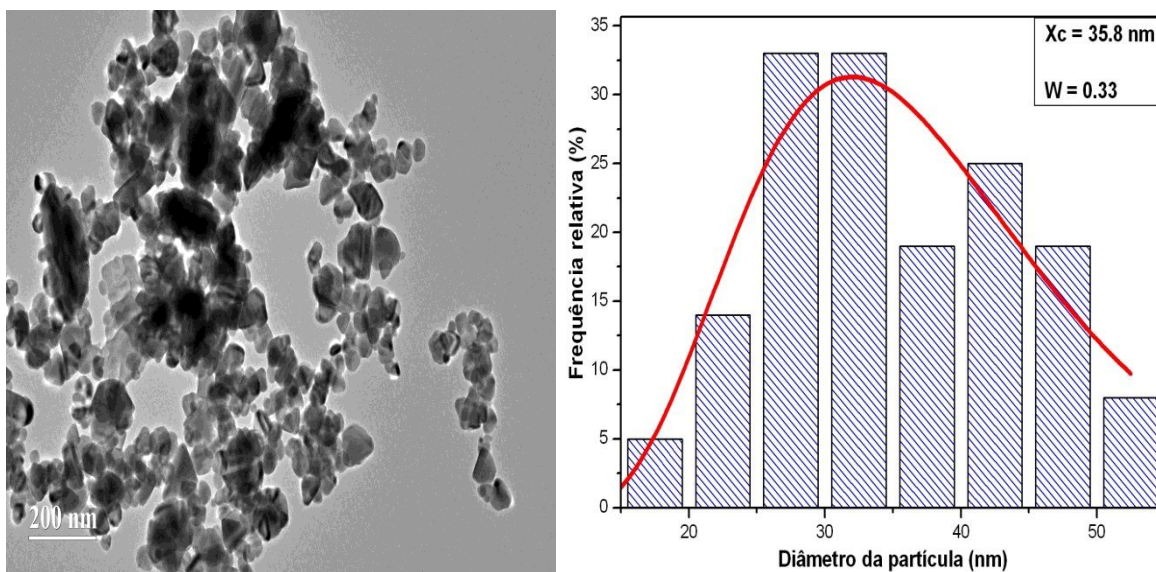


Figura 4.8: a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) com tensão de 200 KeV referente à nanopartículas da amostra $\text{CuInSe}_2(x=1)$. b) Histograma gerado a partir da contagem de 155 partículas relativas de $\text{CuInSe}_2(x=1)$.

4.2.2- Plano cristalográfico $d_{(112)}$ das amostras de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ obtidos por Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (HRTEM)

Portanto, faz-se necessário mensurar a distância d entre os planos cristalográficos (112) dos nanocristais de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$, ou seja, das três (03) estequiometrias sintetizadas e, agora, caracterizadas.

A Tabela 4.3 apresenta as distâncias interplanares dos três (03) diferentes nanocristais que foram mensurados com a utilização do *software* Image J versão 1.5. Nota-se que, com o aumento da razão de composição S/Se nos nanocristais $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ pode-se sintonizar o *band gap* através da variação do termo “x”, variando-o de 0 a 1. A variação da razão S/Se efetivada na etapa da síntese, a partir da pesagem exata dos precursores foi balizada pelo cálculo estequiométrico definido.

Tabela 4.3: Estequiometria e distância d entre os planos cristalográficos 112 das amostras de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$.

Estequiometria	$d_{(112)}$ - nm
CuInS_2	0.320
$\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$	0.328
CuInSe_2	0.335

Com o aumento gradual do conteúdo de selênio (Se), ocorre um gradual aumento dos parâmetros de rede e, conseqüentemente, um aumento do volume do cristal. Este fenômeno é atribuído aos espaçamentos de rede maiores causados pela entrada dos átomos de selênio (1.98 Å) que substituem os átomos menores de enxofre (1.84 Å), aumentando gradualmente o volume da célula cristalina.

Com $x=0$, corresponde à nanocristais tetragonais de CuInS_2 ternários tipo calcopirita (JCPDS no. 27-0159).

Com $x=0.5$, corresponde à amostra quaternária $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ tipo calcopirita (JCPDS no. 36-1311). Os parâmetros de rede (a e c) de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ são maiores quando comparados aos parâmetros de rede (a e c) de CuInS_2 .

Com $x=1$, corresponde à amostra ternária de $\text{CuIn}(\text{Se})_2$ tipo calcopirita (JCPDS no. 40-1487). Os parâmetros de rede (a e c) de cristais CuInSe_2 são maiores quando comparados aos parâmetros de rede (a e c) de cristais $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$.

Portanto, observa-se que há uma relação linear entre o valor de x (composição do elemento selênio) e o aumento dos parâmetros de rede, que está de acordo com a Lei de Vegard (Figura 4.9).

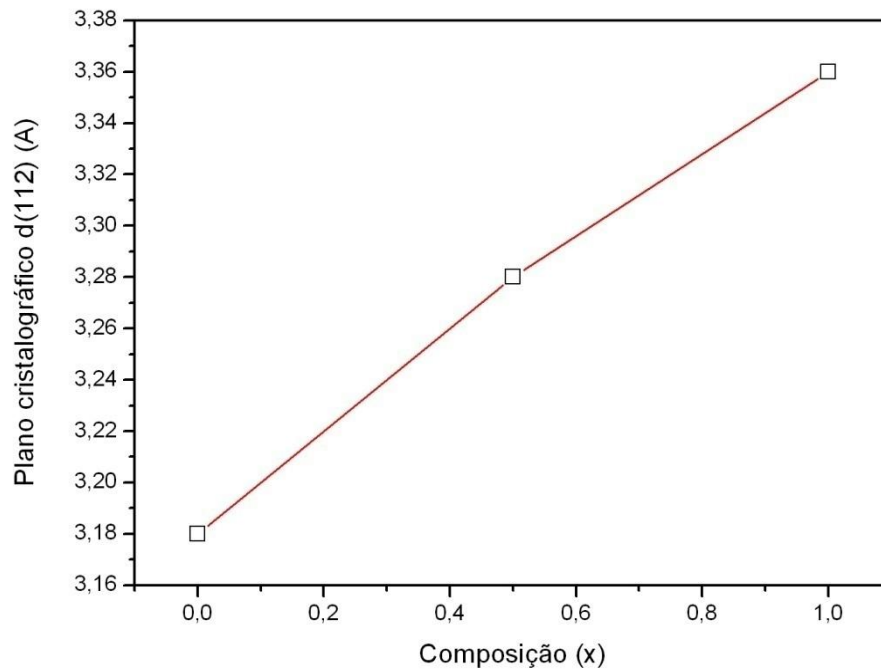
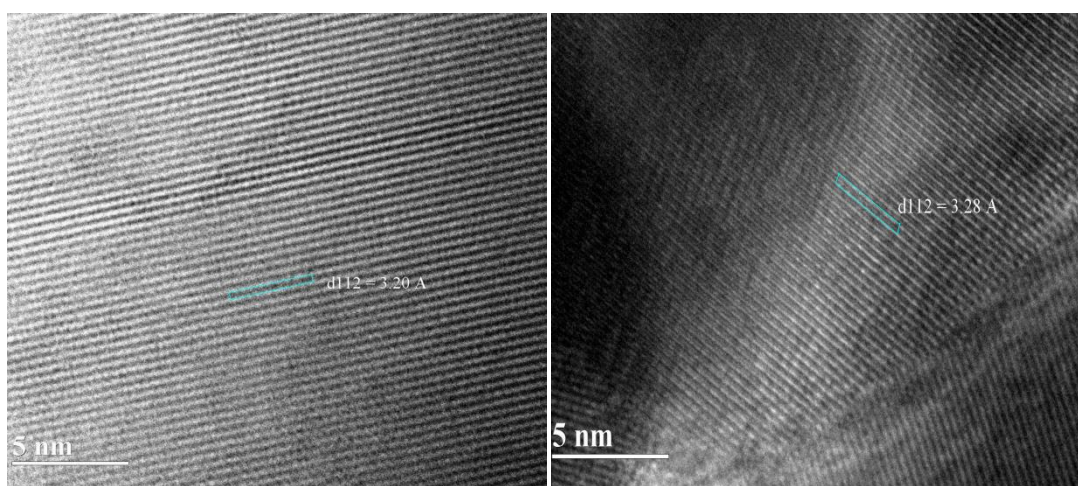


Figura 4.9: Relação linear entre o valor de x (composição do elemento selênio) e o aumento dos parâmetros de rede comprovado pela distância d entre os planos cristalográficos (112) de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$.

Na Figura 4.10, pode-se visualizar as três figuras que evidenciam o processamento das imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM).

A primeira micrografia refere-se à nanocristais ternários de CuInS_2 , a segunda à nanocristais quaternários de $\text{CuIn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$ e a terceira à nanocristais ternários de CuInSe_2 .



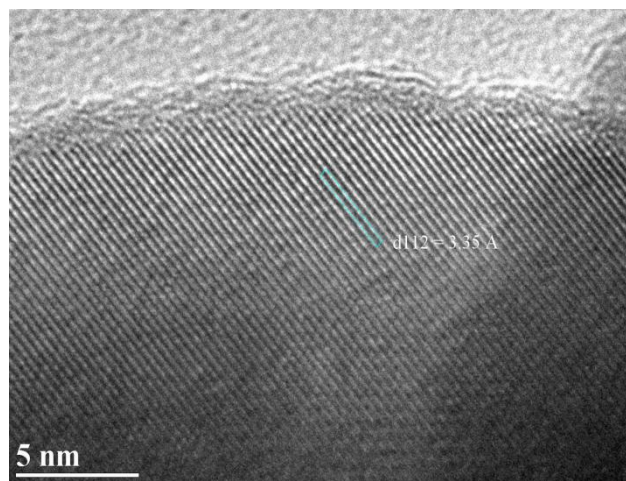


Figura 4.10: a) Imagem HRTEM de CuInS_2 . A distância interplanar (d) destacada acima se refere ao plano cristalográfico 112, sendo igual a 3.20 \AA . b) Imagens HRTEM de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$. A distância interplanar (d) destacada acima se refere ao plano cristalográfico 112, sendo igual a 3.28 \AA . c) Imagens HRTEM de CuInSe_2 . A distância interplanar (d) destacada acima se refere ao plano cristalográfico 112, sendo igual a 3.35 \AA .

As distâncias d entre os planos cristalográficos (112) de cada estequiometria foram mensuradas e comparadas aos valores anteriormente apresentados por Chiang *et.al.*[13]. Esta comparação dos dados nos possibilita confirmar que há coerência e sucesso na síntese, ou seja, todas as amostras cristalizaram na forma tetragonal e de estrutura denominada calcopirita (grupo espacial $I-42d$ (122)).

Posteriormente, estes valores experimentais das distâncias interplanares obtidos via (HRTEM) foram comparados aos valores experimentais via DRX.

4.3- Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

4.3.1- Amostra de CuInS_2 (ODE), de CuInS_2 (OLA) e filme

As micrografias geradas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) são apresentadas na Figura 4.11 referem-se ao amostra de CuInS_2 (ODE), de CuInS_2 (OLA) e ao filme.

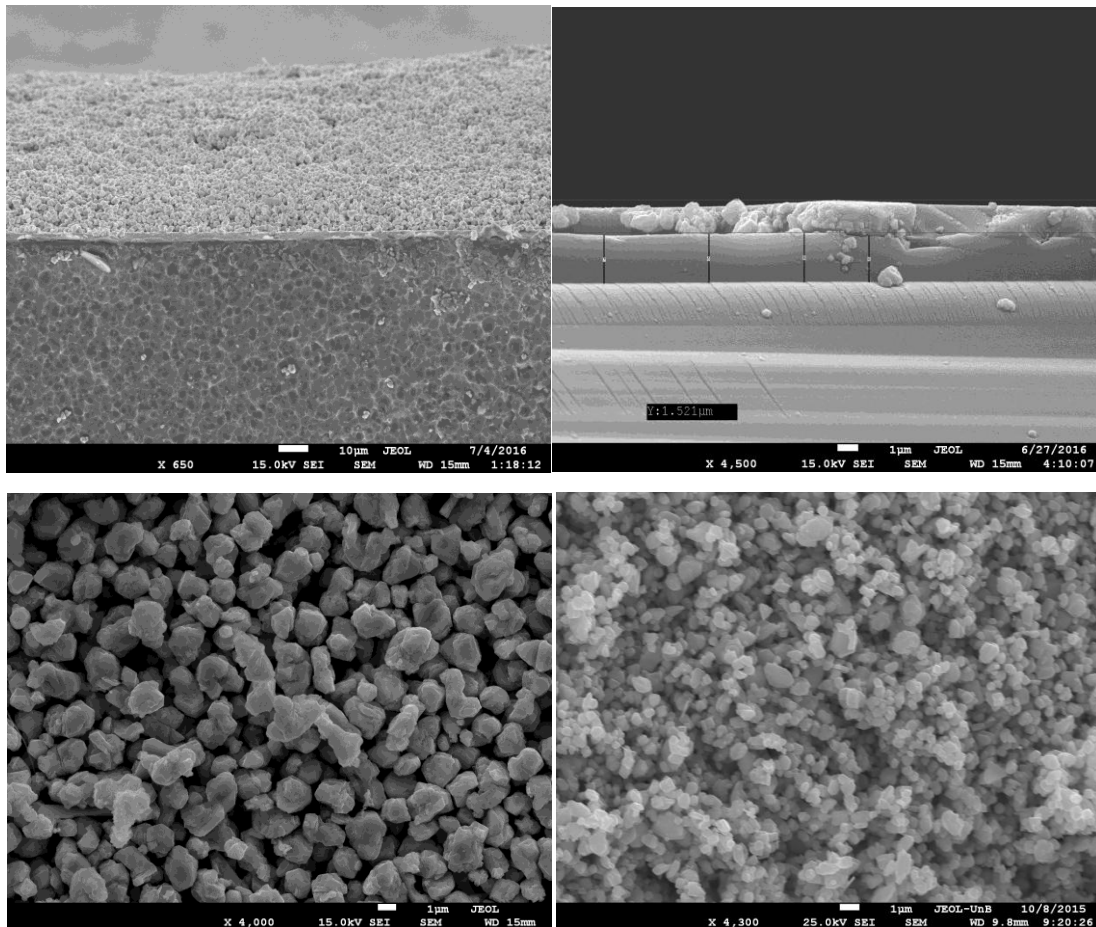


Figura 4.11: Micrografia transversal obtida a partir de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) do filme depositado via *spin-coater* sobre filme de ouro (Au) depositado em lâmina de vidro via *sputter-coater*. Aumento de 650 x e 4.500x, respectivamente. Na parte inferior esquerda, micrografia frontal obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 4.000 x do filme. Na parte inferior direita, micrografia frontal obtida com aumento de 4.300 x da amostra $\text{CuInS}_2(\text{ODE})$.

Observando a micrografia (Figura 4.11), pode-se concluir que a maior parte dos grãos de nanocristais da amostra $\text{CuInS}_2(\text{ODE})$ variaram entre 100 e 500 nm, mas pode-se visualizar alguns grãos com dimensões superiores a 1 μm . Mesmo observando a presença dos grãos maiores, a maior parte destes se apresentam de forma homogênea e uniformes. Ainda na Figura 4.11, são apresentadas duas micrografias transversais do filme, sendo a o aumento da primeira de 650 x e da segunda igual 4.500 x. O objetivo desta análise foi calcular a espessura do filme fino, tanto da camada de ouro (Au) quanto da camada do absorvedor tipo p (calcopirita tetragonal de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$). A espessura almejada para o filme de partículas de ouro (Au) era 125 nm, enquanto

que para o filme de nanocristais de calcopirita era de 2 μm . Foram mensuradas as espessuras de ambos os filmes, sendo obtidos os seguintes valores:

- Filme de ouro (Au): 2.1 μm (micrômetros)
- Filme de calcopirita (CuInS_2): 48.5 μm

Desta forma, há duas hipóteses que podem explicar estas discrepâncias em relação às espessuras almeçadas das duas primeiras camadas de um dispositivo fotovoltaico ideal. Em relação à deposição do filme de ouro (Au) via *sputter-coater*, de acordo com o diagrama extraído do manual do equipamento, cada minuto corresponderia a 15.5 nm. Como foi configurado para 8 minutos, a espessura esperada seria de 125 nm, no entanto, a espessura obtida foi de 2.100 nm (16.8 vezes mais espesso do que o desejado). Provavelmente, o metalizador (*sputter-coater*) estava desregulado. Já em relação à espessura do filme desejada (2.000 nm) e obtida (48.500 nm) pode ser explicada pela dificuldade operacional da regulagem da pressão no êmbolo do equipamento (*spin-coater*). Assim, foram depositados uma quantidade muito superior à desejada em cada uma das doze (12) camadas aplicadas durante o crescimento do filme absorvedor. Os pontos positivos alcançados nesta etapa são a uniformidade em relação à espessura que se apresenta livre de rachaduras e a aderência entre as partículas de ouro (Au) e de calcopirita, que são importantes propriedades para a fabricação de dispositivos de células solares. Na micrografia frontal do filme (Figura 4.11), pode-se observar que os nanocristais formaram aglomerados de 1 micrômetro (μm) em média, podendo ser visualizados grãos (aglomerados) com dimensões um pouco superiores e inferiores à essa medida. Em relação à amostra $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, a micrografia inferior do lado esquerdo, conclui-se que os grãos compostos de nanocristais possuem em média aproximadamente 1 micrômetro (μm), variando de 800 a 1.400 nm, mas ainda estes se apresentam de forma homogênea. Em dois pontos nota-se a presença de estruturas que aglomeraram-se formando bastões, mas em geral, apresentaram uma boa homogeneidade, tanto de forma quanto em relação ao tamanho médio.

4.3.2- Amostra de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2(\text{OLA})$ e de $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$

As micrografias geradas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) são apresentadas na Figura 4.12 e referem-se à amostra de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2(\text{OLA})$ e de $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$.

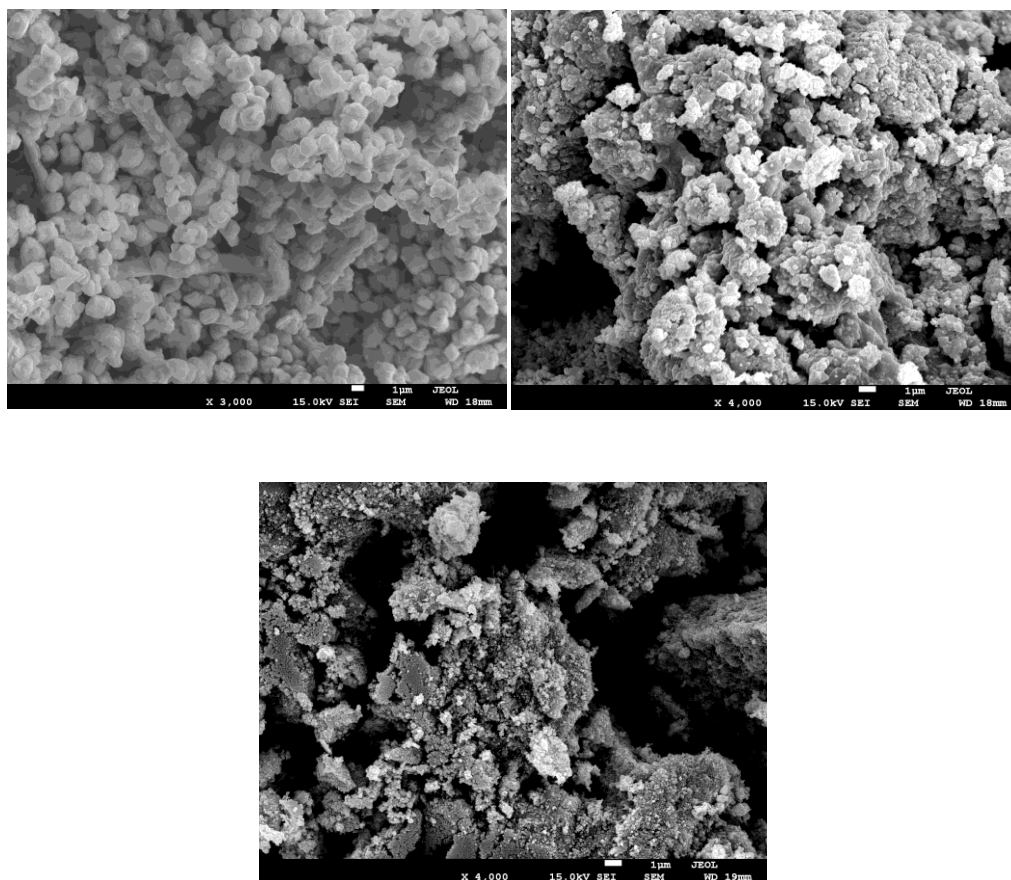


Figura 4.12: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 3.000 x, 4.000 x e 4.000 x referente à amostra $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, à $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2(\text{OLA})$ e à $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$, respectivamente.

Em relação às características dos nanocristalitos relativos à amostra $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, na micrografia superior do lado esquerdo da Figura 4.12, nota-se que os grãos compostos possuem em média aproximadamente 1 micrômetro (μm), variando de 800 a 1.400 nm, mas ainda estes se apresentam de forma homogênea. Já os grãos compostos de nanocristais de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2(\text{OLA})$ variaram entre 100 e 500 nm. Estes grãos aglomerados formaram

grandes estruturas com dimensões superiores 2 μm . Desta forma, pode-se concluir que os grãos compostos de nanocristais CISse apresentaram uma menor homogeneidade quando comparada à primeira estequiometria - $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$ - em relação ao tamanho médio. A partir da micrografia apresentada, pode-se concluir que os grãos compostos de nanocristais de $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$ variaram de 50 a 100 nm, se apresentando de forma homogênea e uniforme.

A uniformidade e a homogeneidade dos nanocristalitos é uma propriedade fundamental para a fabricação de dispositivos fotovoltaicos e deve ser almejada.

4.3.3- Caracterização por análise de microsonda (EDS) acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Os resultados abaixo correspondem às análises das 5 (cinco) amostras por microsonda EDS, com o objetivo de confirmar a composição química dos nanocristais $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$. Com a interpretação dos resultados realizados em pontos distintos e aleatórios foi possível realizar a média aritmética das porcentagens (razão atômica) dos elementos constituintes e assim, compará-las com a estequiometria e composição dos precursores utilizados na síntese.

Com o objetivo de confirmar a composição química percentual (%), ou seja, a razão atômica dos diferentes nanocristais $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ sintetizados, são apresentados na Tabela 4.4 os valores obtidos via EDS.

Tabela 4.4: Amostra e composição química (razão atômica) dos elementos constituintes dos nanocristais $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ mensurado por EDS.

Amostras	Razão atômica dos elementos por EDS (%)			
	Cobre (Cu)	Índio (In)	Enxofre (S)	Selênio (Se)
Amostra - $\text{CuInS}_2(\text{ODE})$	33	23.1	43.9	-
Filme - $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$	27.7	23.4	48.9	-
Amostra - $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$	30.54	21.66	47.80	-
Amostra - $\text{CuIn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_2$ (OLA)	26.77	25.10	20.20	27.94
Amostra - CuInSe_2 (OLA)	25.78	28.25	-	45.97

(ODE): 1-octadeceno. (OLA): oleilamina.

4.3.3.1- Amostra de CuInS_2 (ODE), de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$ e filme

A composição média de Cu/In/S da amostra $\text{CuInS}_2(\text{ODE})$ foi de 0.33; 0.23; 0.44, respectivamente, sendo que a razão molar alvo era de 0.25: 0.25: 0.50 (1;1;2). Portanto, podemos constatar que houve um maior distanciamento da razão molar em relação ao elemento cobre (Cu) e uma maior aproximação em relação ao elemento índio (In). Desta forma, nota-se que há um excesso do elemento cobre (Cu) e uma falta do elemento enxofre (S) na média das quatro (04) áreas analisadas. Em relação à composição média de Cu/In/S da amostra $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, está foi de 0.30; 0.22; 0.48, respectivamente, sendo que a razão molar alvo era de 0.25: 0.25: 0.50 (1;1;2). Podemos constatar que houve um maior distanciamento da razão molar em relação ao elemento cobre (Cu) e uma maior aproximação em relação ao elemento enxofre (S). Desta forma, nota-se que há um excesso do elemento cobre (Cu) e uma pequena falta do elemento índio (In) e do enxofre (S) na média das quatro (04) áreas analisadas. Já em relação à composição média de Cu/In/S do filme, esta foi de 0.28; 0.23; 0.49, respectivamente, sendo que a razão molar alvo era de 0.25: 0.25: 0.50 (1;1;2). Podemos constatar que houve um maior distanciamento da razão molar em relação ao

elemento cobre (Cu) e do índio (In) e uma maior aproximação da razão molar alvo em relação ao elemento enxofre (S). Desta forma, nota-se que há um pequeno excesso do elemento cobre (Cu) e uma pequena falta do elemento índio (In) e do enxofre (S) na média das dez (10) áreas analisadas.

Portanto, não podemos afirmar que Cu, In, S estão igualmente distribuídos entre os nanocristais, indicando que os nanocristais de $\text{CuInS}_2(\text{ODE})$, de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$ e do filme não são uniformes, mas os resultados estão de acordo com os dados reportados pela literatura.

4.3.3.2- Amostra de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2(\text{OLA})$ de $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$

A composição média de Cu/In/S/Se da amostra CuInS_2 já foi analisada no tópico anterior. Em relação à composição média de Cu/In/S/Se da amostra $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$, esta foi de 0.26; 0.25; 0.20; 0.27 respectivamente, sendo que a razão molar alvo era de 0.25: 0.25: 0.25; 0.25 (1;1;1;1). Podemos constatar que houve um maior distanciamento da razão molar em relação ao elemento enxofre (S) e uma maior aproximação em relação ao elemento selênio (Se). Desta forma, nota-se que há um pequeno excesso do elemento selênio (Se) e cobre (Cu) e uma pequena falta do elemento enxofre (S) na média das quatro (04) áreas analisadas. Em relação à amostra CuInSe_2 , a composição média de Cu/In/Se foi de 0.25; 0.28; 0.45, respectivamente, sendo que a razão molar alvo era de 0.25: 0.25: 0.50 (1;1;2). Podemos constatar que houve um maior distanciamento da razão molar em relação ao elemento selênio (Se) e uma razão molar exata em relação ao elemento cobre (Cu). Em relação ao elemento índio (In) foi mensurado um pequeno acréscimo e uma pequena falta do elemento selênio (Se) na média das quatro (04) áreas analisadas.

Portanto, não podemos afirmar que Cu, In, S, Se estão igualmente distribuídos entre os nanocristais, indicando que os nanocristais da amostra CuInS_2 , de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ e de CuInSe_2 não são uniformes, mas estão de acordo com os dados reportados pela literatura.

4.4- Caracterização por UV-VIS

A propriedade óptica dos nanocristais CISSe sintetizados neste trabalho também foi investigada por espectroscopia de absorção de UV-VIS, das amostras de CuInS_2 , de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$, de CuInSe_2 e do filme.

O objetivo desta análise é determinar o *band gap* (E_g) de cada material sintetizado. Para determinar estes valores de forma precisa foi mensurada a reflectância difusa com o uso de um espectrofotômetro UV-VIS. Assim, foram obtidos das medidas e gerados dois gráficos de cada amostra, totalizando oito (08) gráficos, sendo quatro (04) de Absorbância (u.a.) x Comprimento de onda (nm) para cada amostra e quatro (04) gráficos produzidos plotando $(\alpha h\nu)^2$, no eixo y, sobre $h\nu$ (eV), no eixo x. O valor do *gap* de energia (E_g) do material é o ponto de intersecção da extrapolação da linha no eixo x do gráfico. A extrapolação desta linha permitiu determinar o *gap* experimental dos materiais em análise.

4.4.1- Absorbância do amostra CuInS_2 (OLA) e do filme

Abaixo, segue o gráfico (Figura 4.13) gerado a partir da absorbância da amostra CuInS_2 (OLA) e do filme em função do comprimento de onda. Nota-se que os nanocristais da amostra CuInS_2 (OLA) começam a absorver fortemente a luz no comprimento de onda do infravermelho próximo, a partir de 900 nm até 750 nm (linha vermelha). No entanto, os nanocristais do filme apresentaram um comportamento diferente, pois começam a absorver fortemente a luz incidida a partir de 730 nm até 600 nm (linha preta). Esta diferença de comportamento está em conformidade com os dados reportados na literatura. Uma possível explicação para esta diferença de absorção, tanto em faixas de comprimento de ondas diferentes como em relação aos níveis de absorção, se deve ao fato da volatilização de parte do solvente orgânico (oleilamina) no processo de calcinação a 425 °C do filme. Após o tratamento térmico, há a tendência de absorção da radiação eletromagnética de maior energia (menor comprimento de onda), pois ocorre uma maior aproximação entre os nanocristais resultando em um maior valor de *band gap* (E_g). A análise UV-VIS relativa à amostra CuInS_2 (ODE) apresentou níveis de absorbância irrelevantes, o que a impossibilitou de uma comparação entre os nanocristalitos aqui apresentados de mesma estequiometria.

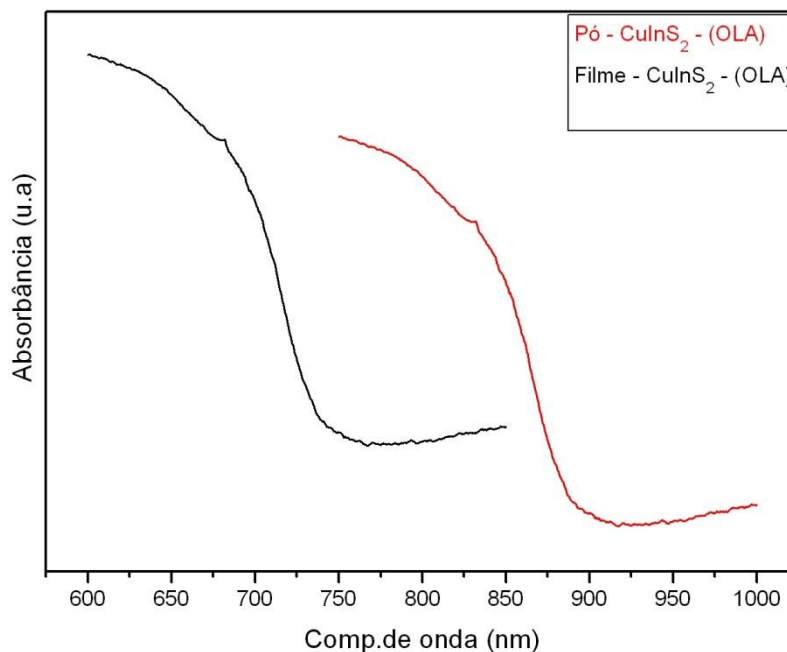


Figura 4.13: Absorbância em função do comprimento de onda (nm) da luz incidida no material, amostra CuInS₂ (linha vermelha) e filme (linha preta).

4.4.2- *Band gap* da amostra CuInS₂(OLA) e do filme

Abaixo (Figura 4.14), são apresentados os gráficos gerados a partir da aplicação do modelo de Tauc aos dados de absorbância da amostra CuInS₂(OLA) e do filme.

Em relação à amostra CuInS₂(OLA), esta apresentou um (E_g) de 0.85 eV, ou seja, um valor bem inferior ao reportado por Chiang *et.al.* [13] para esta estequiometria, que foi de 1.46 eV. No entanto, o filme apresentou um (E_g) de 0.92 eV, ou seja, um valor inferior ao reportado por Pan *et.al.*[76] em filme fino nanoestruturado para esta estequiometria, que foi de 1.37 eV, mas superior quando comparado ao (E_g) do amostra CuInS₂(OLA), que foi de 0.85 eV. Stolle *et.al.* [67] afirmam que, ao volatilizar e remover parte dos ligantes orgânicos (oleilamina) através de métodos como a calcinação ou a cura fotônica, reduz-se a inibição da geração e coleta de pares elétron-buraco (éxciton) do filme. Desta forma, com a redução da barreira do ligante orgânico entre os nanocristais, o transporte de éxcitons torna-se muito mais provável, resultando num *band gap* (E_g) maior quando comparado à amostra CuInS₂(OLA).

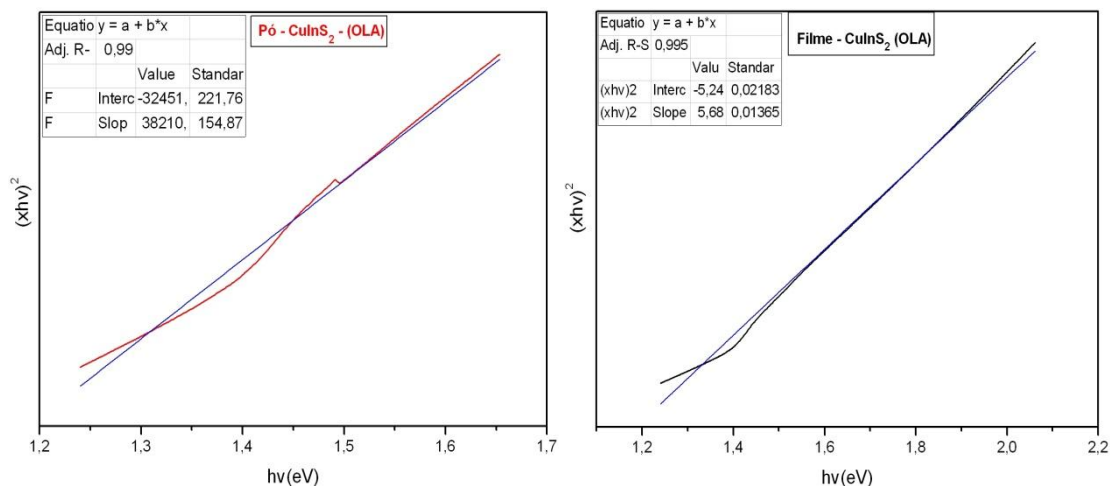


Figura 4.14: Gráfico gerado a partir da aplicação do método de Tauc, sendo plotado no eixo x : $(xh\nu)^2$ e no eixo y: $h\nu$ (eV). a) amostra $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$. b) Filme.

4.4.3- Absorbância da amostra $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2(\text{OLA})$ e de $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$

O gráfico apresentado na Figura 4.15 gerado a partir da absorbância da amostra $\text{CuInS}_{2(x=0)}$, de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_{2(x=0.5)}$ e de $\text{CuInSe}_{2(x=1)}$ em função do comprimento de onda. Nota-se que os nanocristais de $\text{CuInS}_{2(x=0)}$ começam a absorver fortemente a luz no comprimento de onda do infravermelho próximo, a partir de 900 nm até 750 nm (linha vermelha). Em relação aos nanocristais de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_{2(x=0.5)}$, estes começam a absorver fortemente a luz no comprimento de onda do infravermelho próximo, a partir de 1.250 nm até 780 nm. Em relação à absorbância de $\text{CuInSe}_{2(x=1)}$, nota-se que os nanocristais começam a absorver a luz no comprimento de onda do infravermelho próximo, a partir de 1.400 nm até 850 nm. Estes comportamentos estão em conformidade com os dados reportados na literatura. O que explica esta variação e deslocamento da faixa para comprimentos de onda maiores (menor energia) está apresentado no texto referente à Figura 4.17, que explica o porquê da relação linear inversamente proporcional entre o aumento gradual da composição de selênio (Se) no nanocristalito e a consequente redução do *band gap* (eV).

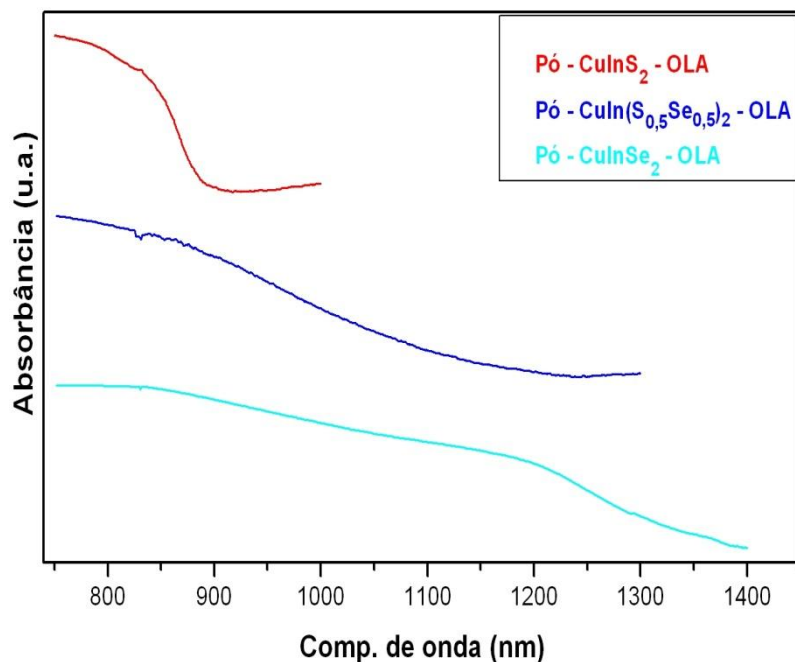


Figura 4.15: Absorbância em função do comprimento de onda (nm) da luz incidida nos materiais, amostra de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2(\text{OLA})$ e $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$.

4.4.4- Band gap da amostra de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2(\text{OLA})$ e de $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$

Na Figura 4.16, são apresentados os gráficos gerados a partir da aplicação do modelo de Tauc aos dados de absorbância da amostra de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2(\text{OLA})$ e de $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$, respectivamente.

Em relação à amostra $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, esta apresentou um (E_g) de 0.85 eV, ou seja, um valor bem inferior ao reportado por Chiang *et.al.* [13] para esta estequiometria, que foi de 1.46 eV. A amostra $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2(\text{OLA})$, apresentou um (E_g) de 0.81 eV, ou seja, um valor inferior ao reportado por Chiang *et.al.* [13] em amostra nanoestruturada para esta estequiometria, que foi de 1.18 eV. A amostra $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$ apresentou um (E_g) de 0.77 eV, que também é inferior ao reportado na literatura (0.98 eV) [13].

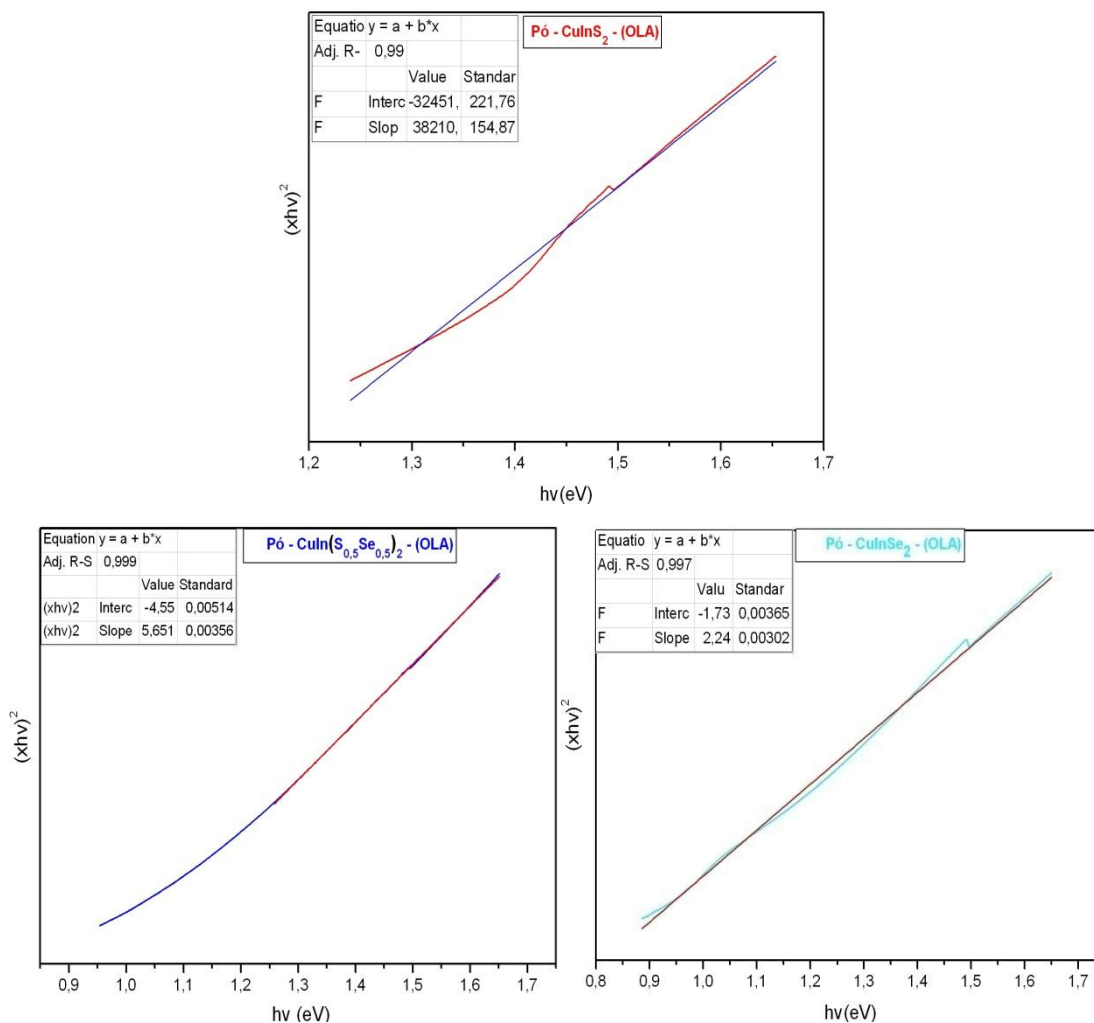


Figura 4.16: Gráfico gerado a partir da aplicação do método de Tauc, sendo plotado no eixo x: $(xhv)^2$ e no eixo y: hv (eV). a) Amostra CuInS₂(OLA). b) Amostra CuIn(S_{0.5}Se_{0.5})₂(OLA). c) Amostra CuInSe₂(OLA).

A Figura 4.17 apresenta a relação, que é inversamente proporcional, entre o aumento gradual da composição de selênio (Se) no nanocristalito e a consequente redução do *band gap* (eV). A amostra CuInS₂ apresentou um *band gap* de 0.85 eV ($x=0$), a da série CuIn(S_{1-x}Se_x)₂ ($x=0.5$) apresentou um *band gap* de 0.81 eV e a amostra CuInSe₂ ($x=1$) um *band gap* de 0.77 eV. Estes resultados estão consistentes com os dados apresentados por Chiang *et.al.* [13], que apresenta a relação linear inversamente proporcional entre *band gap* e composição de selênio (Se) na composição dos nanocristais ($0 \leq x \leq 1$).

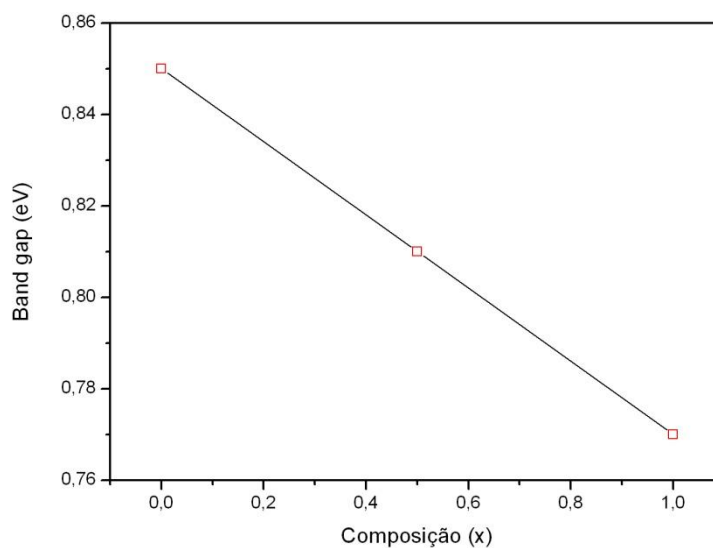


Figura 4.17: Relação linear inversamente proporcional entre o aumento gradual da composição de selênio (Se) no nanocristalito e a consequente redução do *band gap* (eV).

Apesar de termos observado uma dependência do *gap* com a concentração de Se, a diferença de *gap* de energia dos nanocristais sintetizados neste trabalho em relação aos valores reportados na literatura podem ser explicados da seguinte forma:

à mudança da razão atômica (%) entre os elementos constituintes de cada estequiometria da fase calcopirita, associada com a formação de estruturas binárias (Cu_{2-x}S ou Cu_{2-x}Se) e ternárias ($\text{CuIn}_2\text{S}_{3,5}$, CuIn_3S_5 , CuIn_5S_8 , etc.), as quais foram detectadas via espectroscopia Ramam, como se mostra na seção 4.5. Esta variação na estequiometria levaria à geração de defeitos estruturais que provocariam um fechamento do *gap* dos nanocristalitos sintetizados;

ii) à permanência de ligantes orgânicos (oleilamina) oriundos da síntese via decomposição térmica, mesmo após a lavagem em centrífuga dos nanocristais com etanol, hexano, tolueno e calcinação (filme). Sabe-se que a capa de ligantes orgânicos entre os nanocristais inibe a formação e transporte de pares elétrons-buracos, resultando em um E_g menor, como relatado por Stolle *et.al.* [67].

4.5- Caracterização por espectroscopia Raman

De posse da base teórica apresentada, pode-se agora analisar os resultados obtidos das três (03) estequiometrias sintetizadas neste trabalho a partir do uso da espectroscopia Raman. Foram analisados os espectros das amostras de nanocristais de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2(\text{OLA})$, de $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$ e do filme.

4.5.1- Amostra de $\text{CuInS}_2(\text{ODE})$, de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$ e filme

Na Figura 4.18, são apresentados os espectros Raman referentes à primeira estequiometria de $\text{CuInS}_2(\text{ODE})$, de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$ e do filme.

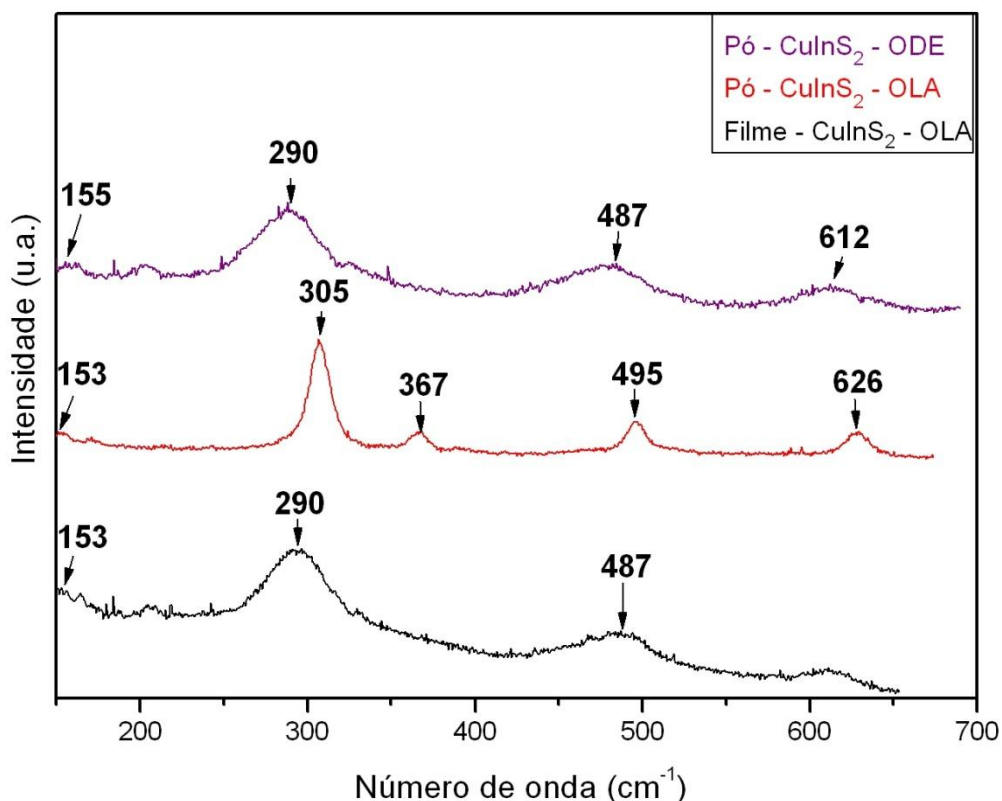


Figura 4.18: Modos de vibrações oriundos do espectro Raman da amostra CIS e do filme fino depositado em filme de ouro (Au) sobre substrato de vidro. *(OLA)=Oleilamina, (ODE)=1-octadeceno.

O primeiro espectro (linha roxa) refere-se à amostra CuInS₂(ODE). Nota-se um pico de pequena intensidade de compostos ordenados de vacância (COV's), podendo representar CuIn₂S_{3.5}, CuIn₃S₅ ou CuIn₅S₈. No entanto, como o pico centrado em 155 cm⁻¹ apresenta baixa intensidade pode-se afirmar que uma pequena porcentagem de algum destes compostos ternários não se transformaram em nanocristais CIS tipo calcopirita. O segundo pico do espectro centrado em 290 cm⁻¹, representa a presença da estrutura cristalina de nanopartículas CIS tipo calcopirita, sendo este o mais intenso. O pico centrado em 487 cm⁻¹ corresponde à estruturas binárias de Cu_{2-x}S que não se transformaram em nanocristais ternários desejáveis, sendo uma porcentagem considerável, pois é o segundo pico mais intenso. Já pico centrado em 612 cm⁻¹ corresponde à nuances de ligantes orgânicos ainda presentes na amostra mesmo após o processo de lavagem e centrifugação dos nanocristais com solventes. O segundo espectro (linha vermelha) refere-se à amostra CuInS₂(OLA). Nota-se um pico de pequena intensidade de compostos ordenados de vacância (COV's), podendo representar CuIn₂S_{3.5}, CuIn₃S₅ ou CuIn₅S₈. O pico centrado em 153 cm⁻¹ apresenta baixa intensidade, ou seja, uma pequena porcentagem de algum destes compostos ternários não se transformaram em nanocristais CIS almejados. O segundo pico do espectro centrado em 305 cm⁻¹, representa a presença da estrutura cristalina de nanopartículas CIS tipo calcopirita, sendo este o mais intenso. O pico centrado em 495 cm⁻¹ corresponde à estruturas binárias de Cu_{2-x}S que não se transformaram em nanocristais ternários de calcopirita, sendo uma porcentagem considerável, pois é o segundo pico mais intenso. Já pico centrado em 626 cm⁻¹ corresponde à nuances de ligantes orgânicos ainda presentes na amostra mesmo após o processo de lavagem e centrifugação dos nanocristais com solventes. O terceiro espectro (linha preta) refere-se ao filme. O pico centrado em 153 cm⁻¹ apresenta baixa intensidade, podendo-se afirmar que uma pequena porcentagem de compostos ternários (CuIn₂S_{3.5}, CuIn₃S₅ ou CuIn₅S₈) não se transformaram em nanocristais CIS tipo desejáveis. O segundo pico do espectro centrado em 290 cm⁻¹, representa a presença da estrutura cristalina de nanopartículas CIS tipo calcopirita, sendo este o mais intenso. O pico centrado em 487 cm⁻¹ corresponde à estruturas binárias de Cu_{2-x}S que não se transformaram em nanocristais ternários de calcopirita, sendo uma porcentagem considerável, pois é o segundo pico mais intenso. Já pico centrado em 612 cm⁻¹ corresponde à nuances de ligantes orgânicos, mas são de baixa intensidade.

Desta forma, pode-se concluir que os três (03) materiais analisados apresentaram espectros que estão em conformidade com a literatura, mas foram detectadas estruturas binárias e ternárias que não se transformaram em nanocristalitos CIS. Este fenômeno resultou numa

diminuição da intensidade do pico referente às nanopartículas CIS nos três (03) espectros analisados. Outro ponto a se destacar é a baixa intensidade do pico referente aos ligantes orgânicos do filme. Este baixa concentração se deve à calcinação do filme em forno tubular a 425 °C, o que volatilizou quase a totalidade dos resíduos orgânicos ainda presentes no amostra $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$.

4.5.2- Amostra de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2(\text{OLA})$ e de $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$

Na Figura 4.19, são apresentados os espectros Raman referentes à amostra de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2(\text{OLA})$ e de $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$.

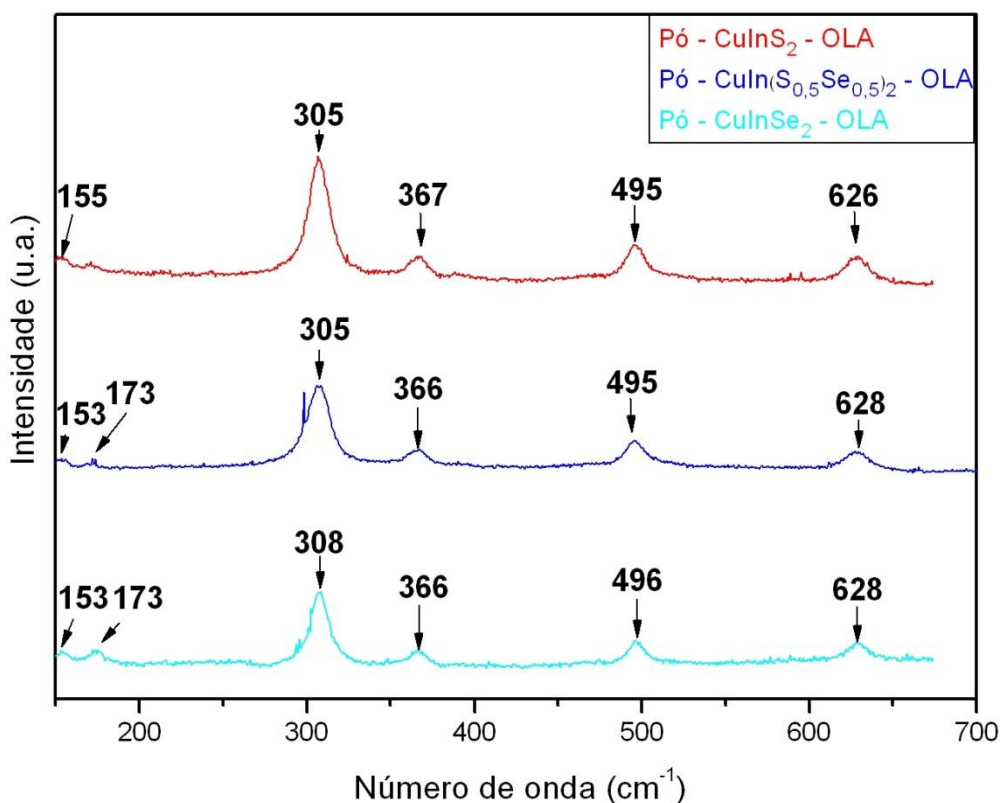


Figura 4.19: Modos de vibrações oriundos do espectro Raman de amostras CIS, CISSe e CISe. *(OLA)=Oleilamina.

O primeiro espectro (linha vermelha) refere-se à amostra $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, já mencionado no tópico anterior. Já o segundo espectro (linha azul), refere-se à amostra $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2(\text{OLA})$. O pico centrado em 153 cm^{-1} apresenta baixa intensidade, podendo-se afirmar que uma

pequena porcentagem de compostos ternários ($\text{CuIn}_2\text{S}_{3.5}$, CuIn_3S_5 ou CuIn_5S_8) não se transformaram em nanocristais CIS tipo calcopirita. Já o pico centrado em 173 cm^{-1} de baixa intensidade refere-se à nanocristais de CuInSe_2 . O terceiro pico do espectro centrado em 305 cm^{-1} representa a presença da estrutura CuInS_2 tipo calcopirita, sendo este o mais intenso. O pico centrado em 495 cm^{-1} corresponde à estruturas binárias de Cu_{2-x}S que não se transformaram em nanocritais CIS, sendo uma porcentagem considerável, pois é o segundo pico mais intenso. Já pico centrado em 628 cm^{-1} corresponde à nuances de ligantes orgânicos, mas é de baixa intensidade. O último espectro (linha verde), refere-se à amostra $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$. O pico centrado em 153 cm^{-1} e em 173 cm^{-1} apresentam baixa intensidade, podendo-se afirmar que uma pequena porcentagem de compostos ternários ($\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$, CuIn_3Se_5 ou CuIn_5Se_8) não se transformaram em nanocristais CIS. O segundo pico do espectro centrado em 308 cm^{-1} representa a presença da estrutura cristalina CISE , sendo este o mais intenso. O pico centrado em 496 cm^{-1} corresponde à estruturas binárias de Cu_{2-x}Se que não se transformaram em nanocristais CISE , sendo uma porcentagem considerável, pois é o segundo pico mais intenso. Já pico centrado em 628 cm^{-1} corresponde à nuances de ligantes orgânicos ainda presentes, mas são de baixa intensidade.

Desta forma, pode-se concluir que os três (03) materiais analisados apresentaram espectros que estão em conformidade com a literatura, mas foram detectadas estruturas binárias e ternárias que não se transformaram em nanocristalitos CIS/CISSe/CISE . Este fenômeno resultou numa diminuição da intensidade do pico referente às nanopartículas CIS/CISSe/CISE nos três (03) espectros analisados.

4.6- Caracterização por espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR)

Sabe-se que a espectroscopia de infravermelho é uma ferramenta valiosa na determinação e verificação de estruturas orgânicas, que se encontram no intervalo de classe de radiação eletromagnética com frequências entre 4000 e 400 cm^{-1} (número de onda). Assim, a denominada radiação infravermelha envolve a coleta de informações de absorção, analisadas na forma de um espectro. Nas frequências em que há absorção de radiação infravermelha geram-se picos, que podem ser correlacionados diretamente às ligações químicas constituintes da amostra.

4.6.1- Amostra de $\text{CuInS}_2(\text{ODE})$, de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$ e filme

A Figura 4.20 compila os grupos funcionais e as respectivas características de absorção com os respectivos números de onda (cm^{-1}) da amostra de $\text{CuInS}_2(\text{ODE})$, de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$ e do filme.

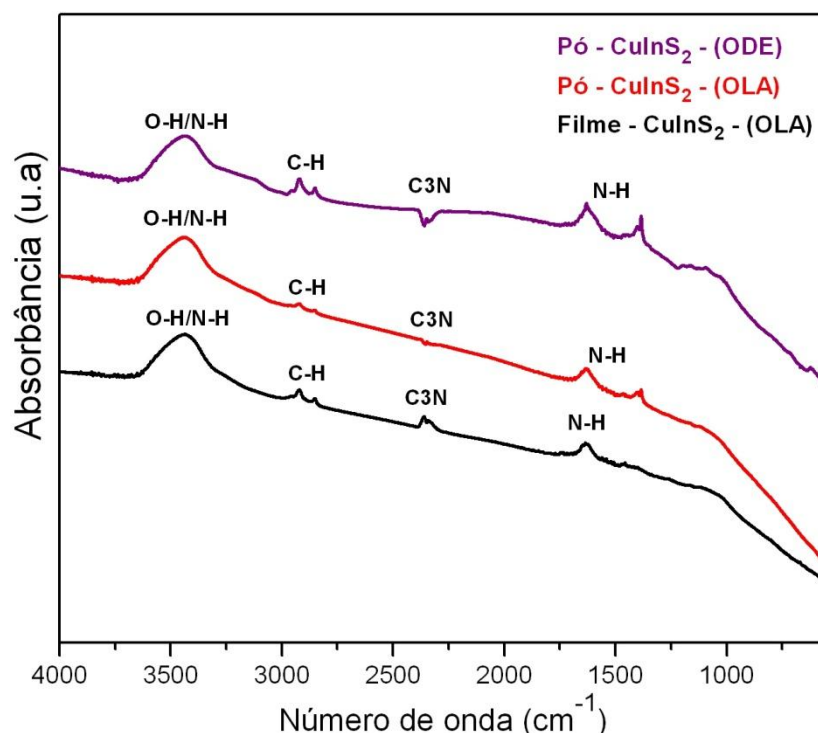


Figura 4.20: Espectros de absorbância FTIR da amostra de $\text{CuInS}_2(\text{ODE})$, de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$ e do filme. (OLA): oleilamina. (ODE): 1-octadeceno.

Os espectros relativos à amostra de $\text{CuInS}_2(\text{ODE})$, de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$ e do filme se apresentaram de forma muito similar, ou seja, foram detectados os mesmos grupos orgânicos nos três (03) materiais. Os espectros dos três (03) materiais apresentaram o primeiro pico em (3440 cm^{-1}) que refere-se à um hidrogênio ligado a um heteroátomo, O-H ou a N-H, amida (tipo estiramento), por se encontrarem entre $3500 - 3300 \text{ cm}^{-1}$. O segundo pico (2845 cm^{-1}) e terceiro pico (2920 cm^{-1}) referem-se à uma ligação alquil C-H (tipo estiramento), por se encontrarem entre $2950 - 2850 \text{ cm}^{-1}$. Já o quarto pico (1630 cm^{-1}) refere-se à uma ligação amida N-H (tipo estiramento), por se encontrar entre 1690 e 1630 cm^{-1} . O único ponto a ser destacado ao se comparar os três (03) espectros é a ausência do quinto pico no espectro do filme. Isso significa que o processo de calcinação a 425 °C em forno tubular a que foi submetido o filme volatilizou parte dos ligantes orgânicos N-H (tipo estiramento).

4.6.2- Amostra de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2(\text{OLA})$ e de $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$

Abaixo, se encontra a Figura 4.21, que compila os grupos funcionais e as respectivas características de absorção com os respectivos números de onda (cm^{-1}) da amostra $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2(\text{OLA})$ e de $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$.

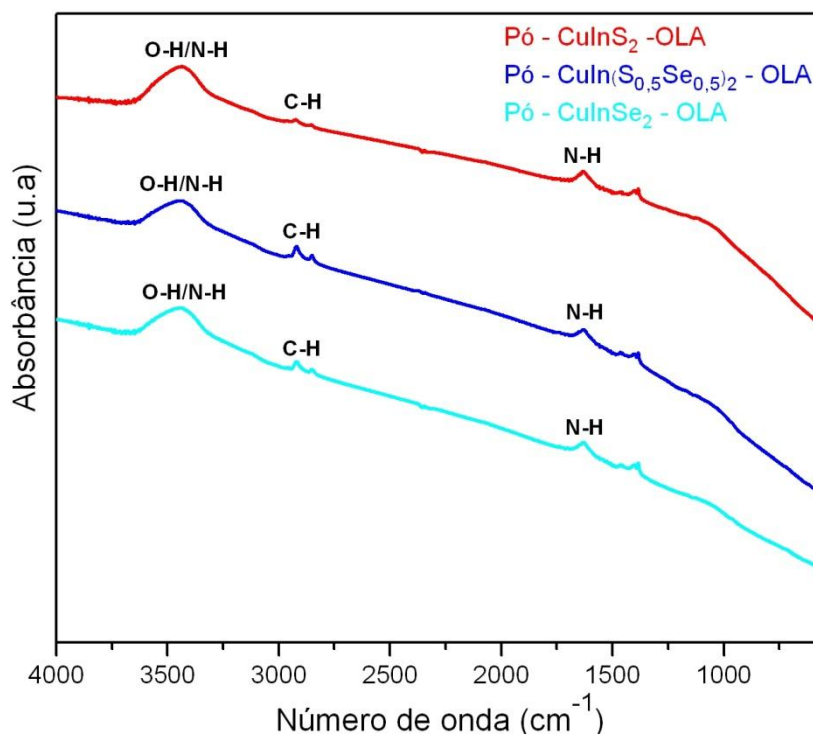


Figura 4.21: Espectros de absorbância FTIR das três (03) amostras - CuInS_2 - $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ - CuInSe_2 sintetizadas com o solvente orgânico oleilamina (OLA).

Os espectros relativos à amostra de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$, de $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2(\text{OLA})$ e de $\text{CuInSe}_2(\text{OLA})$ se apresentaram de forma muito similar, ou seja, foram detectados os mesmos grupos orgânicos nos três (03) materiais. Os espectros dos três (03) materiais apresentaram o primeiro pico em (3440 cm^{-1}), que refere-se à um hidrogênio ligado a um heteroátomo, O-H ou a N-H, amida (tipo estiramento), por se encontrarem entre $3500 - 3300 \text{ cm}^{-1}$. O segundo (2845 cm^{-1}) e terceiro pico (2920 cm^{-1}) referem-se à uma ligação alquil C-H (tipo estiramento), por se encontrarem entre $2950 - 2850 (\text{cm}^{-1})$. Já o quarto pico (1630 cm^{-1}) refere-se à uma ligação amida N-H (tipo estiramento), por se encontrar entre $1690 \text{ e } 1630 \text{ cm}^{-1}$. Desta forma, podemos concluir que não houve diferença significativa entre as intensidades dos picos em análise, salientando que os três (03) materiais foram submetidos ao mesmo processo de lavagem e centrifugação com a aplicação de três (03) solventes.

5- CONCLUSÕES

Foram sintetizadas com êxito nanopartículas de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ com $x=0.0, 0.5$ e 1.0 usando o método solvotermal (decomposição térmica). Através da análise de padrões de difração de raios X (DRX) determinou-se a formação da fase cristalina de estrutura tetragonal do tipo calcopirita nas três estequiometrias. Os parâmetros de rede bem como o volume da célula unitária mostram um comportamento crescente ao se incrementar a concentração de Se. O aumento linear dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária evidenciam a substituição dos átomos de S por átomos de Se. Uma comparação entre os difratogramas evidencia um deslocamento do primeiro pico, relativo ao plano cristalográfico (112), em direção ao menor ângulo 2θ , que significa um aumento da distância entre os planos cristalográficos $d(112)$ ao aumentar x . O tamanho médio do cristalito obtido da análise dos difratogramas de DRX foi de 19.8, 6.3, 36.0 nm para $x = 0.0, 0.5$ e 1.0 , respectivamente. Estes tamanhos foram também calculados a partir da análise das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados confirmaram o tamanho obtido por DRX para a amostra com $x=1.0$. Para as amostras com $x=0.0$, o tamanho médio é ligeiramente maior (30 nm) e para $x = 0.5$ é ligeiramente menor (3.6 nm). Estes resultados podem ser explicados devido à formação de aglomerados de nanopartículas decorrentes da extração de parte do solvente orgânico oleilamina, o que induz a formação destes. Em relação à mensuração dos planos cristalográficos $d_{(112)}$ obtidos por microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) constatou-se a relação linear entre o valor de x e o aumento da distância entre os planos (112), o que confirma o obtido por DRX.

Em relação à caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos pós dos nanocristais de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ e do filme de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$ conclui-se que a maior parte do tamanho dos grãos de nanocristais variaram entre 100 e 500 nm, mas podem ser visualizados alguns grãos com dimensões superiores a 1 μm . Através de imagens de micrografia transversal obtida para o filme de CuInS_2 foi possível mensurar a espessura tanto da camada de ouro como do filme depositados sobre substrato de vidro. A espessura do filme de calcopirita obtida foi de 48.5 micrômetros (μm).

Os resultados da análise da composição química, ou seja, a razão atômica dos diferentes elementos que compõem os nanocristais de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ determinada por espectroscopia de

energia dispersiva de raios X (EDS) indicam valores próximos aos nominais para todos os elementos, considerando a faixa de incerteza.

A caracterização por espectroscopia Raman possibilitou detectar a presença de compostos ordenados de vacância (COV's) ternários, como $\text{CuIn}_2\text{S}_{3.5}$, CuIn_3S_5 ou CuIn_5S_8 e a estrutura binária de Cu_{2-x}S , que não foram detectados por DRX devido ao limite de resolução. O estudo feito por espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR) possibilitou identificar os grupos funcionais orgânicos oriundos da etapa da síntese. As respectivas características de absorção de todos os pós foram idênticas. Apenas o espectro de absorbância relativo ao filme de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$ que apresentou uma leve redução na intensidade da ligação amida N-H (tipo estiramento). Este fato pode ser atribuído à calcinação a $425\text{ }^\circ\text{C}$ que o filme foi submetido, o que volatilizou parte dos ligantes orgânicos, mas não os eliminou completamente. Provavelmente, a resiliência dos ligantes orgânicos detectados formam uma capa entre os nanocristais.

A partir das medidas de caracterização por UV-VIS das amostras em pó de $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2(\text{OLA})$ e do filme de $\text{CuInS}_2(\text{OLA})$ determinou-se a energia do *gap* (E_g). Apesar de todas as amostras em pó e o filme terem apresentado *gap* de energia menores aos reportados na literatura, estes valores mostraram uma clara dependência na concentração de Se (x). O valor menor do *gap* foi atribuído à presença de estruturas binárias e ternárias indesejáveis detectadas via Raman que causam a mudança da razão atômica (%) entre os elementos constituintes de cada estequiometria. Outro fator que poderia explicar este menor valor é a presença de resíduos orgânicos ainda resilientes.

6- TRABALHOS FUTUROS

Perante os resultados obtidos mediante a síntese e caracterização de nanoestruturas de calcopirita $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ surge a instigante vontade de aprimorar tanto o método de síntese como o de deposição de filmes finos. Nesse sentido, é preciso experimentar outro método de síntese, que possa formar nanocristais de tamanho médio menor a 10 nm, com maior grau de pureza e maior homogeneidade. Desta forma, se poderia melhorar a qualidade do material a ser depositado em substrato de vidro com o intuito de se formar um filme fino com a espessura ideal. Para alcançar o objetivo de produzir células solares, deve-se escolher a melhor técnica de deposição tanto para a camada absorvedora tipo p como para as demais camadas. Posteriormente, seria de grande interesse a realização da caracterização elétrica dos materiais produzidos. Também seria interessante aprofundar o conhecimento teórico sobre o fenômeno fotoelétrico, objetivando a geração de multiéxcitons no filme absorvedor tipo p. Isto seria alcançado com a aplicação da cura fotônica no filme de calcopirita, antes de depositar as camadas seguintes. Desta forma, pode-se alcançar uma eficiência quântica externa máxima (EQE) acima de 120% em condições de alta luminosidade. Isto é possível porque há uma maneira de superar o limite de Shockley-Queisser, que é usar pontos quânticos que convertem fótons de alta energia em múltiplos pares de elétrons-buracos, que são extraídos como fotocorrente pelo dispositivo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **Perlin, J.** “From Space to Earth: The Story of Solar Electricity”. Cambridge: Harvard University Press, 2002, p. 17.
- [2] **Alberts, V., Titus, J. and Birkmire, R. W.** *Thin Solid Films*, vol. 451-452, pp. 207–211, 2004.
- [3] **Dejene, F. B.** *Advances in Materials Science and Engineering* Vol. 14, Article ID 361652, 6 p, 2014.
- [4] **Ramanathan, K. M. A. and Contreras, E. B.** *Progress in Photovoltaics*, vol. 11, no. 4, pp. 225–230, 2003.
- [5] **Marudacalam, M., Birkmire, R. W., Hichri, H. and Schulz, J. M.** *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 6, p. 2896, 1997.
- [6] **Norako, M. E. and Brutchey, R. L.** *Chem. Mater.* 2010. 22 (5), 1613-1615.
- [7] **Wooten, A. J., Werder, D. J., Williams, D. J., Casson, J. L. and Hollingsworth, J. A.** *J. Am. Chem. Soc.* 131, 16177–16188 (2009).
- [8] **Hillhouse, H. W. and Beard, M. C.** *Colloid Interface Sci.* 2009, 14, p. 245-249.
- [9] **Liang Li, N. and Coates, D. M.** *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132 (1), pp 22–23.
- [10] **Panthani, M. G., Akhavan, V., Goodfellow, B., Schmidtke, J. P., Dunn, L., Dodabalapur, A., Barbara, P. F. and Korgel, B. A.** *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 16770.
- [11] **Guo, Q. J., Kim, S. J., Kar, M., Shafarman, W. N., Birkmire, R. W., Stach, E. A., Agrawal, R. and Hillhouse, H. W.** *Nano Lett.* 2008, 8, 2982.
- [12] **Guo, Q.J., Ford, G.M., Hillhouse, H.W. and Agrawal, R.** *Nano. Letters.* 9, 8 3060-3065 (2009).
- [13] **Chiang, M. Y., Chang, S. H., Chen, C. Y., Yuan, F. W., Tuan, H. Y.** *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 1592–1599.
- [14] Ptolemy: Egyptian astronomer, mathematician and geographer. Disponível em: <<http://global.britannica.com/biography/Ptolemy>>. Acesso em: 24 de fevereiro de 2016.
- [15] **Martins, R. A.** "A Óptica de Ibn al-Haytham – 1.000 anos de luz". Reunião anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência. 2015.
- [16] **Elert, G.** The Nature of Light. Disponível em: <<http://physics.info/light/>>. Acesso em: 20 de março de 2016.
- [17] **Franco, H.** “Evolução dos conceitos da Física” . Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Disponível em: <<http://plato.if.usp.br/1-2003/fmt0405d/Index.html>>. Acesso em: 17 de fevereiro de 2016.
- [18] **Vavilov, S. I.** Isaac Newton . Turim, Einaudi, 1954.

- [19] **Hartmann, R.** “Theoretical Optics: An Introduction”. 2nd, Revised and Enlarged Edition. pp. 6-9. 2009.
- [20] **Smith, Z. A. and Taylor, K. D.** “Renewable and Alternative Energy Sources: A Reference Handbook”. Santa Barbara: ABC-CLIO Inc., 2008, p. 157.
- [21] **Elert, G.** The Nature of Light. Disponível em: <<http://physics.info/photoelectric/>>. Acesso em: 24 de fevereiro de 2016.
- [22] **Elert, G.** The Nature of Light. Disponível em: <<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/mod1.html>>. Acesso em: 09 de março de 2016.
- [23] **Moller, J. H.** *Semiconductors for Solar Cells*. ARTECH House, Inc, Norwood, MA. 1993.
- [24] U.S. Department of Energy 2003 Annual Report. Disponível em: <<https://energy.gov/management/downloads/us-department-energy-2003-annual-report>>. Acesso em: 28 de fevereiro de 2016.
- [25] **Yunlu, X. Tao. and Jeremy, G. N. M.** *Scientific Reports*. 2015 (5), 13536.
- [26] **Shockley, W. and Queisser, H. J.** *J. Appl. Phys.* 32, 510–519 (1961).
- [27] Energy efficiency & renewable energy. Disponível em: <<http://www.energybandgap.com/power-generation/efficiencyofsolarpanels/>>. Acesso em: 25 de março de 2016.
- [28] **Kosyachenko, L. A.** “Solar Cells - New Approaches and Reviews”. Book (Chapter 1). 2015.
- [29] **Hosseinpour-Mashkani, S. M., Salavati-Niasari, M., Mohandes, F.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, Issue 5, 2014, Pages 3800-3807
- [30] **Dzhagan, V. M., Litvinchuk, A. P., Valakh, M. Y., Kruszynska, M., Kolny-Olesiak, J., Himcinski, C. and Zahn, D. R. T.** *Phys. Status Solidi A* 211, No. 1, 195–199 (2014).
- [31] **Fontané, X., Izquierdo-Roca, V., Saucedo, E., Schorr, S., Yikhymchuk, V. O., Valakh, M. Y., Pérez-Rodríguez, A. and Morante, J. R. J.** *Alloys Compd.* 539, 190 (2012).
- [32] **Milekhin, A. G., Yeryukov, N. A., Sveshnikova, L. L., Duda, T. A., Protasov, D. Y., Gutakovskii, A. K., Batsanov, S. A., Surovtsev, N. V., Adichtchev, S. V., Himcinski, C., Dzhagan, V., Haidu, F. and Zahn, D. R. T.** *J. Vac. Sci. Technol. B* 31, 04D109 (2013).
- [33] **Kuzuya, T., Hamanaka, Y., Itoh, K., Kino, T., Sumiyama, K., Y. Fukunaka, Y. and Hirai, S. J.** *Colloid Interface Sci.* 388, 137 (2012).
- [34] **Ho, J. C. W., Batabyal, S. K., Pramana, S. S., Lum, J., Pham, V. T., Li D., Xiong, X., Tok, A. I. Y. and Wong, L. H.** *Mater. Express* 2, 344 (2012).

- [35] Izquierdo-Roca, V., Fontané, X., Saucedo, E., Jaime-Ferrer, J. S., Álvarez-García, J. and Pérez-Rodríguez, A., Bermudez, V., Morante, J. R. *New J. Chem.*, 35 (2), 453 (2011).
- [36] Álvarez-García, J., Barcones, B., Pérez-Rodríguez, A., Romano Rodríguez, A., Morante, J. R., Janotti, A., Wei S. H. and Scheer, R. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2005, 71, 54303-1.
- [37] Xu, C. M., Xu, X. L., Xu, J., Yang, X. J., Zuo, J., Kong, N., Huang, W. H. and Liu, H. T. *Semicond. Sci. Technol.*, 2004, 19, 1201–1206.
- [38] Álvarez-García, J., Pérez-Rodríguez, A., Romano-Rodríguez, A., Morante, J. R., Calvo-Barrio, L., Scheer R. and Klenk, K. J. *Vac. Sci. Technol.*, A, 2001, 19, 232–239.
- [39] Alberts, V. and Dejene, F. D. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35 (16), 2021 (2002).
- [40] Scheer, R., Pérez-Rodríguez, A. and Metzger, W. K. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2010, 18, 467–480.
- [41] Morocoima, M. and Quintero, M. *Ciencia*, 13 (2), 205 (2005).
- [42] Dzhagan, V. M., Litvinchuk, A. P., Ya. M., Valakh, M., Kruszynska, J. K. O., Hincinschi, C. and Zahn, D. R. T. *Phys. Status Solidi A* 211, No. 1, 195–199 (2014).
- [43] Ya, M., Valakh, A. P., Litvinchuk, G. S. and Polisskii, P. *Fiz. Tverd. Tela* 23, 1010 (1981).
- [44] Ya, M., Valakh, A. P. and Litvinchuk, G. S. *Fiz. Tverd. Tela* 26, 2570 (1984).
- [45] Rousseau, D. L., Bauman, R. P. and Porto, S. P. S. *J. Raman Spectrosc.* 10, 253 (1981).
- [46] Koschel, W. H. and Bettini, M. *Phys. Status Solidi B* 72, 729 (1975).
- [47] Wei, S.-H., Zhang, S. B. and Zunger, A. *Phys. Rev. B* 59, R2478 (1999).
- [48] Valencia-Gálvez, P., Galdamez, A., Manríquez, V. and González, G. *Chalcogenide Letters* Vol. 13, No. 5, May, 2016, p. 207 – 216.
- [49] Würfel, U., Neher, D., Spies, A. and Albrecht, S. *Nat. Commun.*, 6, 2015 6951.
- [50] Fontané, X., Izquierdo-Roca, V., Saucedo, E., Schorr, S., Yuhymchuk, V. O., Valakh, M. Y., Pérez-Rodríguez, A. and Morante, J. R. *J. Alloys Compd.* 539, 190 (2012).
- [51] Shay, J. L., Wagner, S. and Kasper, H. M. *Appl. Phys. Lett.* 27: 89-90 (1975).
- [52] Abrahams, S. C. and Bernstein, J. L. *J. Chem. Phys.* 59, 5415 (1973).
- [53] Ma, W., Luther, J. M., Zheng, H., Wu, Y. and Alivisatos, A. P. *Nano letters*, 9 (4), 1699 (2009).
- [54] Table of IR Absorptions. Disponível em: <<http://webspectra.chem.ucla.edu/irtable.html>>. Acesso: 25 de abril de 2016.

- [55] Stahl, M. S., Azimi, H. and Brabec, C. J. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3.
- [56] So, D. and Konstantatos, G. *Solids Chemistry of Materials* 2015 27 (24), 8424-8432.
- [57] Malik, S. N., Malik, A. Q., Mehmood, R. F., Murtaza, G., Alghamdid, Y. G. and Malik, M. A. *New J. Chem.*, 2015, 39, 4047.
- [58] Peng, S. J., Liang, Y. L., Cheng, F. Y. and Liang, J. *Science China Chemistry*. 2011. Vol.55 No.7: 1236–1241.
- [59] Peng, S. J., Cheng, F.Y., Liang, J., Tao, Z.L., Chen, J. *J Alloys Compd*, 2009, 481: 786–791.
- [60] Casula, M. F., Jun, Y. W., Zaziski, D.J., Chan, E. M., Corrias, A., Alivisatos, A. P. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 1675–1682.
- [61] Zhao, F., Sun, H. L., Su, G., Gao, S. *Small*, 2006, 2: 244–248.
- [62] Kuo, K. T., Hu, S. H., Liu, D. M., Chen, S. Y. *J Mater Chem*, 2010, 20: 1744–1750.
- [63] Trindade, T., O'Brien, P. and Pickett, N. L. *Chem Mater*, 2001, 13:3843–3858.
- [64] Brus, L. *J Phys Chem*, 1986, 90: 2555–2560.
- [65] Leach, D. P. A. and Macdonald, J. E. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7 (3), pp 572–583
- [66] Xie, B. B., Hu, B. B., Jiang, L. F., Li, G. and Du, Z. L. *Nanoscale Research Letters* (2015) 10:86
- [67] Stolle, C. J., Harvey, T. B., Pernik, D. R., Hibbert, J. I., Du, J., Rhee, D. J., Akhavan, V. A., Schaller, R. D. and Korgel, B. A.. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 304–309.
- [68] Oliveira, M. M., Schnitzler, D. C. and Zarbin, A. J. G. (2003). *Chemistry of Materials* 15 (9): 1903–1909.
- [69] Jump, A. M., Österlund, L., Ljungström, S. and Palmqvist, A. *The Journal of Physical* (2002).
- [70] Guo, Q., Kim, S. J., Kar, M., Shafarman, W. N., Birkmire, R. W., Stach, E. A., Agrawal, R., Hillhouse, H. W. *Nano Lett.* 2008, 8, 2982.
- [71] Chang, J. and Waclawik, E. R. *Cryst. Eng. Comm.* 2013, 15,5612.
- [72] Kruszynska, M., Borchert, H., Parisi, J. and Kolny-Olesiak, J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 15976–15986.
- [73] Choi, S.-H., Kim, E.-G. and Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 2520–2521.
- [74] Han, W., Yi, L., Zhao, N., Tang, A., Gao, M. and Tang, Z. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 13152–13161.
- [75] Qi, Y., Liu, Q., Tang, K., Liang, K., Ren, Z. and Liu, X. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 3939–3944.

- [76] **Pan, D. C., L. J. An, L. J., Sun, Z. M., Hou, W., Yang, Y., Yang, Z. Z. and Lu, Y. F.** *J. Am. Chem. Soc.* 130, 5620 (2008).
- [77] **Huang, W.-C., Tseng, C.-H., Chang, S.-H., Tuan, H.-Y., Chiang, C.- C., Lyu L.-M. and Huang, M. H.** *Langmuir*, 2012, 28, 8496–8501.
- [78] **Nose, K., Soma, Y., Omata, T. and Otsuka-Yao-Matsuo, S.** *Chem. Mater.*, 2009, 21, 2607–2613.
- [79] **Tang, J., Hinds, S., Kelley, S. O. and Sargent. E. H.** *Chem. Mater.*, 2008, 20 (22).
- [80] **Panthani, M. G., Akhavan, V., Goodfellow, B., Schmidtke, J. P., Dunn, L., Dodabalapur, A., Barbara, P. F. and Korgel, B. A.** *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 16770.
- [81] **Peter, G. J. and Birte, A.** *New J. Chem.*, 1998,22, 1041-1042.
- [82] **Mitzi, D. B., Yuan, M., Liu, W., Kellock, A. J., Chey, S. J., Deline, V. and Schrott, A. G.** *Adv. Mater.*, 2008, 20: 3657–3662.
- [83] **Zanchet, D., Tolentino, H., Martins, A. M. C., Alves, O. L., Ugarte, D.** *Chemical Physics Letters*, v. 323, n. 1, p. 167-172, 2000. (97/04236-4, 96/12550-8).
- [84] **Rodrigues, V. and Ugarte, D.** *Nanotechnology*, v. 13, n. 3, p. 404, 2002.
- [85] **Krumeich, F.** Image modes in TEM - lattice images (HRTEM). Disponível em: http://www.microscopy.ethz.ch/TEM_HRTEM.htm. Acesso: 26 de abril de 2016.
- [86] **Júnior, A. M. M.J. e Filho, W. J. B.** “Apostila do Curso de Introdução à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)”. UFSCar/2003.
- [87] **Báo, S. N.** “Apostila do Curso de Microscopia Eletrônica de Transmissão [MET] em Biologia”. UnB /2008.
- [88] **Nunes, P. G. A., Costa, A. R., Cassino, F. S. L. and Souza, Jr. P. A.** *Rev. Esc. Minas* vol.63 no.3 Ouro Preto July/Sept. 2010.
- [89] **Nunes, P. G. A.** “Uma nova técnica para seleção de variáveis em calibração multivariada aplicada às espectrometrias UV-VIS e NIR”. 2008. 106 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.
- [90] Reflexão da luz. Disponível em: <http://www.alunosonline.com.br/fisica/reflexao-da-luz.html>. Acesso: 30 de abril de 2016.
- [91] **Kubelka, P. and Munk, F. Z.** *Tech. Phys.* (Leipzig), 12(1931), 593–601.
- [92] **Smekal, A.** *Naturwissenschaften*, 43, 873 (1923).
- [93] **Raman, C. V. and Krishnan, K.S.** *Nature*, 121, 501 (1928).
- [94] **Smith, E. and Dent, G.** “Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach”. Geoff Dent. 225 p. 2005.

- [95]Espectroscopia Raman. Disponível em: <http://www.wikiwand.com/es/Espectroscopia_Raman>. Acesso: 03 de maio de 2016.
- [96] **Siebert, F. and Hildebrandt, P.** “Vibrational Spectroscopy in Life Science”. Copyright 8, 2008, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-40506-0.
- [97]Perkin Elmer. Infrared spectroscopy (FTIR). Disponível em: <<http://www.perkinelmer.com/category/infrared-spectroscopy-ft-ir>>. Acesso: 07 de maio de 2016.
- [98]Infra red spectroscopy. Disponível em: <<https://skcchemistry.wikispaces.com/%C2%A0Infra+red+Spectroscopy/>>. Acesso: 09 de maio de 2016.
- [99] **Haack, M. S.** Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme a ABNT NBR ISO/IEC 17025. (Dissertação de mestrado).Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química p. 8-12. Porto Alegre, 2010.
- [100] **Lever, E. I.** “IR, Raman, and resonance Raman spectroscopy, in Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy”. Solomon, E. I., Lever, A. B. P. (Eds.), Vol. 1, Wiley, New York, pp. 353–441. 2006.
- [101] **Herzberg, G.** “Molecular spectra and molecular structure Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules”. Vol.2. New York: Van Nostrand, Reinhold, 1945.
- [102] **Straughan, B. P. and Walker, S.** “Spectroscopy”. [New ed.] / edited by B.P. Straughan and S. Walker. London : Chapman and Hall ; New York : Wiley ; distributed in the U.S.A. by Halsted Press, 1976.