



UFC

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENERGIAS RENOVÁVEIS

JOÃO PEDRO SANTANA MOTA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE KESTERITA EM
DIFERENTES SUBSTRATOS**

FORTALEZA

2024

JOÃO PEDRO SANTANA MOTA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE KESTERITA EM
DIFERENTES SUBSTRATOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Graduação em Engenharia de
Energias Renováveis do Centro de Tecnologia
da Universidade Federal do Ceará, como
requisito parcial à obtenção do grau de
bacharel em Engenharia de Energias
Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar
Freire.

Coorientadora: Dra. Vanja Fontenele Nunes.

FORTALEZA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M871s Mota, João Pedro Santana.

Síntese e caracterização de filmes finos de kesterita em diferentes substratos / João Pedro Santana Mota. – 2024.

53 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia de Energias Renováveis, Fortaleza, 2024.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

Coorientação: Profa. Dra. Vanja Fontenele Nunes.

1. Filmes finos. 2. Células solares. 3. CZTS. 4. Kesterita. I. Título.

CDD 621.042

JOÃO PEDRO SANTANA MOTA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE KESTERITA EM
DIFERENTES SUBSTRATOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Graduação em Engenharia de
Energias Renováveis do Centro de Tecnologia
da Universidade Federal do Ceará, como
requisito parcial à obtenção do grau de
bacharel em Engenharia de Energias
Renováveis.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Vanja Fontenele Nunes (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dra. Amanda Pereira Monteiro
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À Deus.

À minha família e aos amigos.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo na minha vida.

Ao CNPQ, pelo suporte financeiro, em especial a concessão da bolsa de Iniciação Científica (PIBIC).

À minha família e às minhas cachorrinhas, pelo apoio, amor e carinho.

Aos meus amigos, por todo apoio e pelos bons momentos.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire e Dra. Vanja Fontenele Nunes, pela excelente orientação, por me guiarem pelo caminho acadêmico e por terem acreditado no meu potencial desde o começo.

Aos amigos e companheiros do LAFFER, em especial, a Vanja, Paulo e Marcone, por toda ajuda na minha etapa acadêmica, conselhos e pão de queijo.

Aos integrantes da banca, Ana Fabíola Leite Almeida e Amanda Pereira Monteiro por disporem de seu tempo para estarem presentes.

Aos companheiros do NUTEC, em especial a Dra. Fatima Andrea Lima Girao e Dra. Janaina Sobreira Rocha, pela ajuda na produção das amostras e orientações.

Ao departamento de Engenharia Mecânica e a todos os seus integrantes, em especial a Raimunda, por todo apoio ao longo da minha jornada.

À Central analítica do programa de pós-graduação em química, em especial, a Ma. Nadia Aline de Oliveira Pitombeira e Dra. Débora Hellen Almeida de Brito, pelas análises de Uv-Vis.

Ao Dr. Daniel de Castro Girão, pelas análises de Voltametria Cíclica.

O Laboratório de Raios-X - UFC, em especial, ao Prof. Dr. José Marcos Sasaki, pelas Análises de DRX e FRX, CNPq (Processo: 402561/2007-4) Edital MCT/CNPq nº 10/2007.

À Central Analítica-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES.

Ao Laboratório de Ligantes - UFC, em principal a Dra. Maria Leônia da Costa Gonzaga, pelas análises de IFTR.

Ao LAMEV - UFC, em, principal ao Joel Pedrosa Sousa pelas análises de MEV/EDS.

“Um *paper* é mais do que uma publicação; é uma jornada onde os amigos que fazemos se tornam parte das nossas conquistas e memórias para sempre“

- João Pedro Santana

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização filmes finos e pós de Kesterita, Cu_2ZnSnS_4 ou CZTS, por meio dos métodos de Síntese em forno a Vácuo e Drop Casting com banho térmico em forno mufla, utilizando a diferença dos fornos na eficiência de síntese. O material foi depositado utilizando três metodologias diferentes: (1) deposição em placa de vidro de microscopia, (2) síntese a seco sob vácuo com reagentes sólidos, e (3) deposição em placa de vidro de FTO (*Fluorine Tin Oxide*). A caracterização do material foi realizada por meio de diversas técnicas analíticas, incluindo: Uv-Vis (Espectroscopia Uv-Visível), IFTR (Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier), DRX (Difração de Raios-X), MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e Voltametria Cíclica. A obtenção desse material teve como objetivo dar continuidade à pesquisa envolvendo o desenvolvimento de painéis solares fotovoltaicos (FV), contra-eletrodos (CE) para eletroquímica e coletores solares térmicos.

Palavras-chave: Filmes Finos; Células Solares; CZTS.

ABSTRACT

This work aims to obtain and characterize thin films and powders of Kesterite, Cu_2ZnSnS_4 or CZTS, using the methods of Synthesis in a Vacuum Furnace and Drop Casting with a thermal bath in a muffle furnace, using the difference between the furnaces in synthesis efficiency. The material was deposited using three different methodologies: (1) deposition on a microscopy glass plate, (2) dry synthesis under vacuum with solid reagents, and (3) deposition on an FTO (Fluorine Tin Oxide) glass plate. The characterization of the material was carried out using several analytical techniques, including: Uv-Vis (Uv-Visible Spectroscopy), IFTR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), XRD (X-Ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscopy) and Cyclic Voltammetry. Obtaining this material aimed to continue research involving the development of photovoltaic solar panels (PV), counter electrodes (CE) for electrochemistry and solar thermal collectors.

Keywords: Thin Films; Solar Cell's; CZTS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Tipos de Células Comerciais.....	17
Figura 02 - Representação do processo de Spray-Pirólise.....	18
Figura 03 - Representação do processo de eletrodeposição.....	19
Figura 04 - Representação do processo de spin coating.....	20
Figura 05 - Representação do processo de Dip-Coating.....	20
Figura 06 - Representação do processo de Sputtering.....	21
Figura 07 - Processo de síntese.....	24
Figura 08 - Síntese de Solução Precursora.....	25
Figura 09 - Síntese do Pó V-1.....	26
Figura 10 - Pó de kesterita obtido a vácuo.....	26
Figura 11 - Uv-Vis Amostras MIC Absorbância	29
Figura 12 - Uv-Vis Amostras MIC Reflectância (%).....	29
Figura 13 - Uv-Vis Amostras MIC Transmitância (%).....	30
Figura 14 - IFTR Amostras MIC Absorbância.....	31
Figura 15 - DRX Amostras MIC.....	32
Figura 16 - Mev Amostras MIC.....	33
Figura 17 - Uv-Vis Amostras FTO-A Absorbância	35
Figura 18 - Uv-Vis Amostras FTO-A Reflectância (%).....	35
Figura 19 - Uv-Vis Amostras FTO-A Transmitância (%).....	36
Figura 20 - IFTR Amostras FTO-A Absorbância.....	37
Figura 21 - DRX Amostras FTO-A.....	38
Figura 22 - Mev Amostras FTO-A.....	39
Figura 23 - Voltametria Cíclica FTO-A-1 e FTO-A-2.....	40
Figura 24 - Voltametria Cíclica FTO-A-3 e FTO-A-4.....	40

Figura 25 - Uv-Vis Amostra V-1 Absorbância.....	42
Figura 26 - Uv-Vis Amostra V-1 Reflectância (%).....	42
Figura 27 - Uv-Vis Amostra V-1 Transmitância (%).....	43
Figura 28 - IFTR Amostra V-1 Absorbância.....	43
Figura 29 - DRX Amostra V-1.....	44
Figura 30 - Mev Amostra V-1.....	45
Figura 31 - Voltametria Cíclica Amostra V-1.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Identificação das amostras.....	24
Tabela 2 - FRX MIC.....	34
Tabela 3 - FRX FTO-A.....	41
Tabela 4 - FRX V-1.....	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

μm	Micrômetro
nm	Nanômetro
H_2	Hidrogênio
ET	Eletrodo de Trabalho
CE	Contra Eletrodo
Pt	Platina
FV	Fotovoltaico
p-Si	Silício Policristalino
m-Si	Silício Monocristalino
Si	Silício
O_2	Oxigênio
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	Kesterita
$e\text{V}$	Elétron Volts
CZTS/Se	Copper Zinc Tin Sulfide/Selenium (Cobre Zinco Estanho Enxofre /Selênio)
Cu	Cobre
Zn	Zinco
Sn	Estanho
S	Enxofre
Se	Selênio
FTO	Fluorite Tin Oxide (Óxido Transparente de Estanho dopado com Flúor)
I	Corrente
V	Voltagem
Uv-Vis	Espectroscopia Uv-Visível
FTIR	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier
DRX	Difração de Raio-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
FRX	Fluorescência de Raios-X
Ti	Titânio
ITO	Indium Tin Oxide (Óxido Transparente de Estanho dopado com Índio)

ER	Eletrodo de Referência
° C	Graus Celsius
°C/min	Graus Celsius por Minuto
ml	Mililitros
DMSO	Dimetilsulfóxido
MM	Milimol
ZnCl ₂	Cloreto de Zinco
SnCl ₂	Cloreto de Estanho
CZS	Copper Zinc Sulfide (Sulfeto de Cobre e Zinco)
u.a	Unidades Arbitrárias
SnS ₂	Sulfeto de Estanho
CuS	Sulfeto de Cobre
ZnS	Sulfeto de Zinco
Cu ₄ SnS ₃	Sulfato de Cobre e Estanho
nm/s	Nanômetro por Segundo
KBr	Brometo De Potássio

LISTA DE SÍMBOLOS

I Corrente

V Voltagem

μ Micro

Ω OHM

θ Theta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVO	16
2.1	Objetivos Gerais.....	16
2.2	Objetivos Específicos.....	16
3	Revisão Bibliográfica.....	17
3.1	Aplicações para a Kesterita.....	17
3.1.1	Gerações de Células Solares.....	17
3.2	Metodologias de deposição de filmes finos mais utilizadas.....	18
3.2.1	Metodologia Spray Pirólise.....	18
3.2.2	Metodologia Eletrodeposição.....	18
3.2.3	Metodologia Spin Coating.....	19
3.2.4	Metodologia Dip Coating.....	20
3.2.5	Metodologia Sputtering.....	21
3.3	Análises importantes para a caracterização e seus princípios.....	21
3.3.1	Espectroscopia Uv-Visível (UV-VIS).....	21
3.3.2	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (IFTR).....	22
3.3.3	Difração de Raios-X (DRX).....	22
3.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	22
3.3.5	Voltametria Cíclica.....	22
4	METODOLOGIA.....	23
5	Resultados e Discussão.....	28
5.1	Placa de Microscopia (MIC).....	28
5.1.1	UV-Vis MIC.....	28
5.1.2	IFTR MIC.....	30
5.1.3	DRX MIC.....	31
5.1.4	MEV MIC.....	32
5.1.5	Voltametria Cíclica MIC.....	33
5.1.6	FRX MIC.....	33
5.2	Placa de FTO com baixa taxa de aquecimento (FTO-A).....	34
5.2.1	Uv-Vis FTO-A.....	34
5.2.2	IFTR FTO-A.....	36

5.2.3	DRX FTO-A.....	37
5.2.4	MEV FTO-A.....	38
5.2.5	Voltametria Cíclica FTO-A.....	39
5.2.6	FRX FTO-A.....	40
5.3	Placa de FTO com Pó de Kesterita.....	41
5.3.1	Uv-Vis V-1.....	41
5.3.2	IFTR V-1.....	43
5.3.3	DRX V-1.....	44
5.3.4	MEV V-1.....	44
5.3.5	Voltametria Cíclica V-1.....	45
5.2.6	FRX V-1.....	45
6	CONCLUSÃO.....	47
7	Trabalhos Futuros.....	48
	REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

Filmes finos são camadas delgadas de materiais depositados sobre uma superfície, seja ela metálica, composta ou plana. A principal finalidade dessa camada, chamada de substrato, é aderir e servir como suporte para a fabricação do filme fino. Diversos fatores contribuem para a versatilidade dos filmes finos, permitindo seu uso em diversas áreas (PEIXOTO, 2021; BEZERRA, D. A., 2023).

É caracterizado como filme fino quando se há uma espessura abaixo de 10 μm , acima dessa espessura ele é considerado como filme espesso. Ademais, diversos fatores contribuem para a versatilidade e flexibilidade para usos de filmes finos para diversas áreas, como sensores, células solares, eletrodos para eletroquímica e aplicações na área de telecomunicações (PEIXOTO, 2021).

A partir da Segunda Revolução Industrial, a necessidade de produzir energia e produtos utilizando energia cresceu de forma exponencial. Nesse contexto, o aumento do consumo de energia foi proporcionado por meio de fontes não renováveis de forma proporcional à demanda energética. Nesse viés, o desenvolvimento tecnológico e científico das fontes de energias renováveis e meios eficientes de produção é uma chave para a diversificação da matriz energética mundial e nacional (NUNES, 2023; TEIXEIRA, 2022).

Com o crescente uso do Hidrogênio (H_2) como fonte de armazenamento e geração de energia, principalmente pelo seu grande potencial para a descarbonização, convencionalmente o H_2 é produzido a partir da eletrólise. Contudo, esse processo tem como problema enormes gastos de energia para uma pouca quantidade de Hidrogênio (SILVA, 2024). Nesse contexto, com o aumento do uso do Hidrogênio, houve uma demanda crescente na produção e desenvolvimento de eletrodos de trabalho (ET) e contra eletrodos (CE) , principalmente os contra eletrodos. O material mais utilizado atualmente é a Platina (Pt), que é um material bastante raro e de difícil extração, possuindo, assim, um alto valor agregado no mercado. Nesse viés, a viabilidade do desenvolvimento de novos CE para a diminuição do custo de produção do Hidrogênio é algo fundamental (AL-ZOUBI et al., 2024).

Com o crescente potencial no setor *FV*, o desenvolvimento de filmes finos com aplicações para energia solar fotovoltaica e energia solar térmica tendem a crescer conforme

há um aumento nas mudanças climáticas e maior interesse na geração de energia limpa e renovável. Dessa forma, diversos trabalhos começaram a surgir para conseguir aumentar a eficiência das células de silício, sendo o *m-Si* (Silício Monocristalino) ou *p-Si* (Silício Policristalino). Com o objetivo de conseguir um substituto com custo de produção menor, seja ele em relação a gastos elétricos, trabalho ou matéria prima, pois para a fabricação de um filme fino de silício (*Si*), é necessário o trabalho de síntese em altas temperaturas, e ainda sim, o silício puro precisa ser dopado e não pode haver nenhum contato com atmosfera oxidativa, com presença de Oxigênio (O_2), pois o mínimo contato é o suficiente para gerar uma reação rápida de oxidação deste material, diminuindo drasticamente sua eficiência solar.

No âmbito tecnológico, com o surgimento de diversos materiais potencialmente inovadores para agir como substitutos do silício ou da platina, existem pesquisas atuais relacionadas a uma liga metálica, chamada de Kesterita (Cu_2ZnSnS_4), que possui um Band Gap, quantidade de energia necessária para que um elétron (*e*) se mova da banda de valência para a banda de condução, de 1,0 a 1,5 *eV* (TODOROV et. al., 2020; ZHANG et al., 2024; EL MAHBOUB et al., 2024; SHAFI et al., 2022; ZHAO et al., 2022; AL-ZOUBI et al., 2024). Essa liga está em um grupo chamado CZTS/Se (Copper Zinc Tin Sulfide/Selenium), que são compostos formados por Cobre (*Cu*), Zinco (*Zn*), Estanho (*Sn*), Enxofre (*S*) e em alguns casos, o Enxofre é substituído pelo Selênio (*Se*) com o objetivo de aumentar sua eficiência energética. Contudo, por motivos ambientais, foi optado pelo uso padrão da Kesterita, utilizando enxofre em sua composição no lugar de selênio.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivos Gerais

Sintetizar e Caracterizar filmes finos de Kesterita, avaliando a eficácia das metodologias e substratos.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar Kesterita utilizando placas de microscopia pelo método de Drop Casting.
- Sintetizar e Caracterizar Kesterita por meio de Placas de Vidro de FTO utilizando o método de Drop Casting a baixa taxa de aquecimento.
- Sintetizar e Caracterizar Kesterita por meio de Placas de Vidro de FTO utilizando o método de Drop Casting a alta taxa de aquecimento.
- Sintetizar e caracterizar pó de Kesterita a partir de reagentes secos, utilizando um forno a vácuo.
- Aplicar o pó de Kesterita em placas de vidro de FTO pelo método de deposição sonoquímica, utilizando água deionizada
- Teste de curvas I x V (Corrente e Tensão) por meio da Voltametria Cíclica para testes de Contra Eletrodos de Eletroquímica para filmes aplicados em vidros de FTO.
- Caracterização via Uv-Vis, FTIR, DRX, MEV e Voltametria Cíclica.

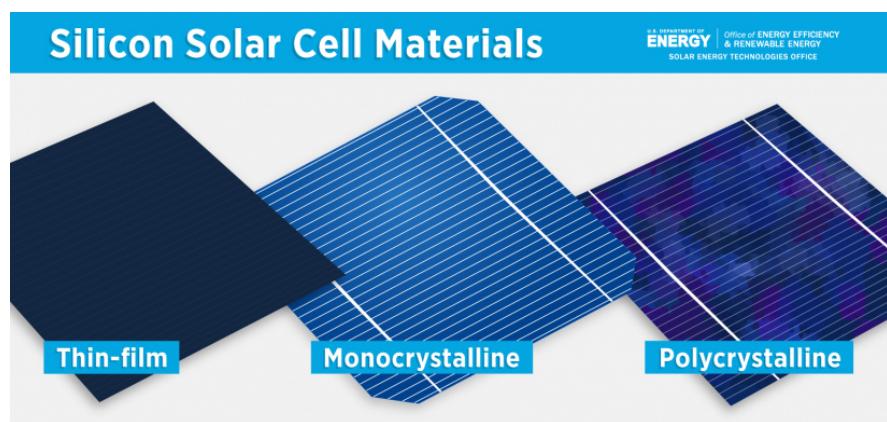
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aplicações para a Kesterita

3.1.1 Gerações de Células Solares

Atualmente, existem três gerações de células solares, conforme ilustrado na Figura 01. A primeira geração é caracterizada por células comerciais, sejam elas majoritariamente de *m-Si* e *p-Si*. Essas células funcionam a partir de radiação solar, convertendo-a para eletricidade de forma direta.

Figura 01: Tipos de Células Comerciais



Fonte: (“Solar photovoltaic cell basics”)

A segunda geração é caracterizada pelo uso de filmes finos, feitos a partir de semicondutores. Os mais utilizados são estanho (*Sn*), zinco (*Zn*) e titânio (*Ti*), em formas de óxidos e cloretos, com o objetivo principal de reduzir o custo de produção e melhorar a eficiência na conversão fotovoltaica.

Já a terceira geração de células solares fotovoltaicas (FV), consiste em células orgânicas e de perovskita, o material de estudo deste trabalho se enquadra na terceira geração quando sintetizado com Chumbo (*Pb*). Contudo, por questões ambientais, não foi utilizado esse composto químico. Então, este trabalho se encontra entre a segunda e terceira geração (SILVA, et. al., 2024; NUNES, 2018).

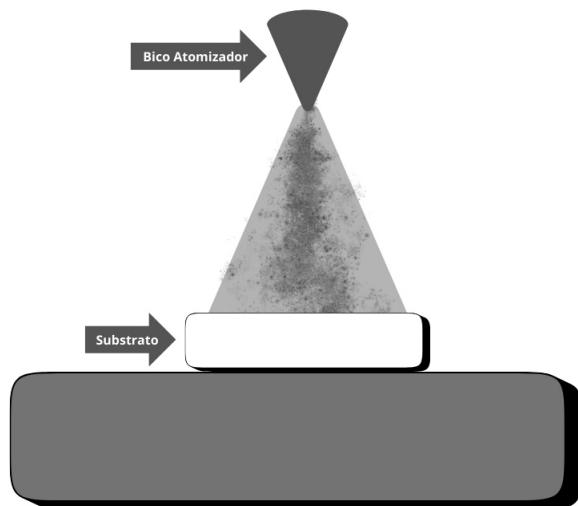
3.2 Metodologias de deposição de filmes finos mais utilizadas

3.2.1 Metodologia Spray Pirólise

Essa técnica de deposição utiliza o Efeito de Venturi, que se baseia em passar um ar por um tubo, diminuindo o diâmetro do tubo, aumentando assim a pressão e velocidade do fluido. Esse fluido comprimido é conectado a um aerógrafo, que por sua vez se conecta a uma solução no tubo em que o gás passa. Devido a fenômenos físicos, esse fluido é bombeado por meio da diferença de pressão, resultando em uma mistura de ar comprimido com solução particulada. Esse fenômeno é chamado de gás de arraste (JUNIOR, 2015).

Quando o diâmetro do tubo aumenta para o tamanho inicial, assim reduzindo a pressão e velocidade, o líquido fica mais particulado em meio ao fluido, criando uma espécie de jato de névoa. Esse líquido é aplicado por meio de um aerógrafo em um substrato, preferencialmente um vidro condutor, seja ele de ITO (*Indium Tin Oxide*) ou FTO (*Fluorite Tin Oxide*), conforme a Figura 02 apresentada abaixo (JUNIOR, 2015; LIMA, 2013; ZAKI; VELEA, 2024).

Figura 02: Representação do processo de Spray-Pirólise



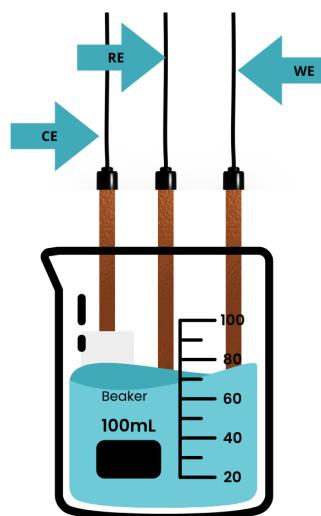
Fonte: Autor

3.2.2 Metodologia Eletrodeposição

A eletrodeposição é um método que funciona a baixas temperaturas e pressão ambiente e que não apresenta toxicidade no seu processo de formação do filme fino. esse método se baseia na deposição eletroquímica, ou seja é colocado um vidro de FTO no ET

(Eletrodo de Trabalho), Platina como CE (Contra Eletrodo) e Nitrato de Prata como RE (Eletrodo de Referência), conforme a Figura 03 (NUNES, 2024; VALDÉS et al., 2020; SHAFI et al., 2022; ZAKI; VELEA, 2024).

Figura 03: Representação do processo de eletrodeposição



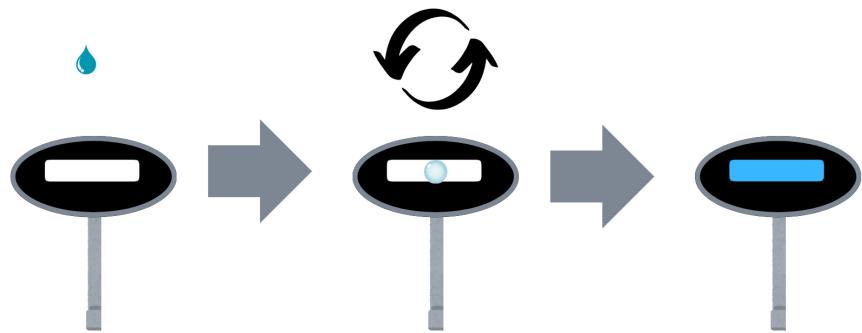
Fonte: Autor

3.2.3 Metodologia Spin Coating

O Spin Coating é uma técnica amplamente utilizada para a fabricação de filmes finos poliméricos. Consiste na aplicação de um fluido viscoso sobre um substrato seguido de rotação em alta velocidade. Esse processo distribui o fluido de maneira uniforme, enquanto o solvente evapora, resultando na formação do filme, conforme a Figura 04 (PEIXOTO, 2021).

Essa metodologia é uma técnica simples que possui como vantagens a uniformidade superficial e de espessura, uma técnica relativamente simples de fabricar filmes finos, de fácil aplicação e principalmente em baixas temperaturas, reduzindo, assim, os custos de fabricação de filmes finos poliméricos depositados em substrato (TEIXEIRA, 2022; TEIXEIRA, et. all., 2020; Todorov et al., 2020; ZHAO, 2025; ZAKI, VELEA, 2024).

Figura 04: Representação do processo de spin coating

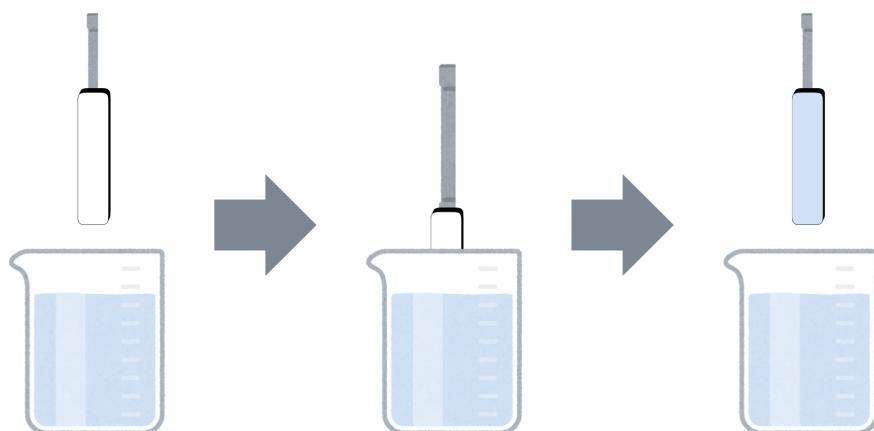


Fonte: Autor

3.2.4 Metodologia Dip Coating

O Dip-Coating consiste em um motor, que eleva e declina a elevação do substrato em uma solução com determinado grau de viscosidade que ao decorrer do tempo se deposita no filme de forma uniforme. É importante ressaltar que esse motor submerge e emerge o substrato de forma contínua e controlada com o objetivo de gerar um filme com o maior grau possível de uniformidade, conforme ilustrado na Figura 05. Ademais, essa metodologia pode ser aplicada para fabricação de substratos de óxidos transparentes de qualidade surpreendente com espessuras de até $1\mu\text{m}$ com camadas sobrepostas (PEIXOTO, 2021; BOERASU, VASILE, 2022).

Figura 05: Representação do processo de Dip-Coating

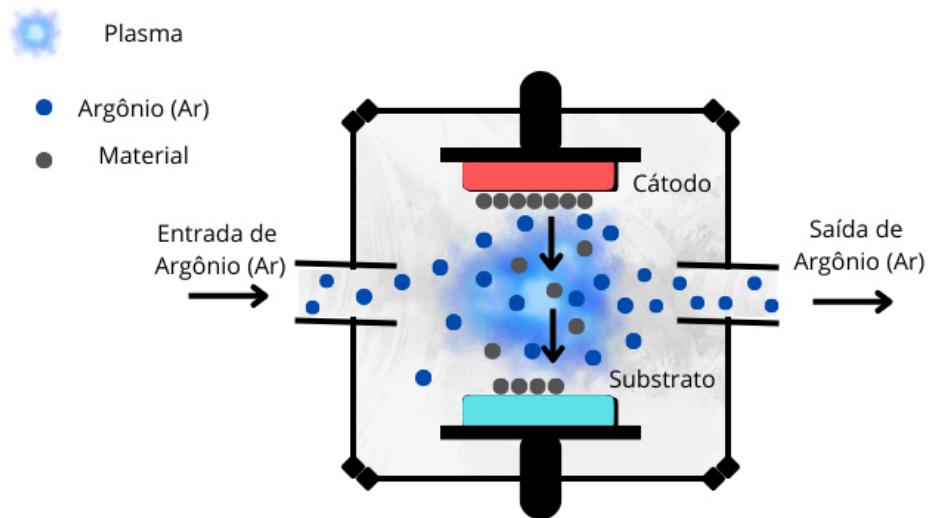


Fonte: Autor

3.2.5 Metodologia Sputtering

O Sputtering consiste em uma câmara de alto vácuo, em que um ânodo e um catodo, ambos metálicos, vão obter uma alta descarga de energia (Argônio), proporcionando um ambiente de alta tensão (V) e baixa pressão, contribuindo para a deposição do filme fino. De forma prática, essa alta descarga de energia faz com que as moléculas sejam liberadas com maior energia no cátodo e se deposita no substrato, conforme ilustrado na Figura 06 (PEIXOTO, 2021; ZHAO, 2025).

Figura 06: Representação do processo de Sputtering



Fonte: Autor

3.3 Análises importantes para a caracterização e seus princípios

3.3.1 Espectroscopia Uv-Visível (UV-VIS)

Essa análise não destrutiva se baseia na emissão de um espectro visível e ultravioleta, sendo o visível com comprimento de onda de 400 a 800 nm e o ultravioleta pertencente a faixa de 800 a 3000 nm. Com essa análise, é possível obter 3 tipos de dados: Transmitância, capacidade do material transmitir o feixe luminoso, Absorbância, capacidade de absorver algum feixe luminoso, e por fim, Reflectância, capacidade do material refletir o feixe luminoso (NUNES, 2023; TEIXEIRA, 2022).

3.3.2 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (IFTR)

Essa análise não destrutiva se baseia na emissão de um espectro na faixa infravermelha, sendo sua faixa referente aos comprimentos de onda de 500 a 4000 cm⁻¹. Com essa análise, é possível se obter a absorbância do material no espectro infravermelho. Com o uso da análise IFTR, é possível analisar os picos de absorção do material e delimitar inúmeras aplicações nanomateriais na área de superfícies seletivas.

3.3.3 Difração de Raios-X (DRX)

Nessa análise não destrutiva, se obtém uma análise estrutural de material, assim resultando em dados quantitativos da composição do mesmo. Com o DRX, é possível obter diversas informações sobre o material, como: distância entre os planos, tamanho dos grãos, orientação dos picos característicos do material, e a qualidade cristalina dos filmes. Sendo as duas últimas informações as mais utilizadas nessa pesquisa. O funcionamento do equipamento se baseia na emissão de um feixe de raios-X em uma amostra e na direção dos raios e característica do material, assim possibilitando sua identificação (NUNES, 2023; TEIXEIRA, 2022).

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nesse método de análise não destrutiva, se utiliza filamentos de tungstênio, sujeitos a um alto vácuo, que produzem elétrons acelerados direcionados a amostra a ser analisada, esse equipamento possui uma ampla faixa de variação de eV, sendo possível configurar entre 30 eV e 50 eV de acordo com a necessidade. Com isso, forma-se uma imagem a partir dos sinais captados pelo microscópio por meio de detectores. Para um melhor foco da imagem, se utiliza uma fita de fibra de carbono condutora e quanto mais condutor o material, ou substrato que o material está inserido, melhor a qualidade da imagem (NUNES, 2023; TEIXEIRA, 2022).

3.3.5 Voltametria Cíclica

Essa análise não destrutiva, se utiliza uma curva I x V, ou seja, uma tensão é aplicada nos eletrodos e, em resposta os eletrodos transmitem uma corrente, que é analisada pelo

potenciómetro. Essa análise tem como finalidade avaliar o potencial de oxidação e redução de um material aplicado como eletrodo. Caso seja um material catódico, ele será utilizado no catodo e o eletrodo de trabalho (ET) sendo um padrão. Caso seja um material anódico, ele será utilizado no anodo e o eletrodo de platina será utilizado como contra eletrodo (CE). Após dados obtidos o material pode ser aplicado para diversas áreas, principalmente para a área de sensores ou eletrodos com diversas finalidades.

4 Metodologia

Primeiramente, foi realizada uma análise bibliométrica para selecionar o método de síntese e deposição do material. Apesar da grande divergência nos métodos de síntese, especialmente em relação às faixas de temperatura e à presença de múltiplas fases com baixa eficiência, foi identificada, a partir da revisão bibliográfica, a faixa mais estável para a síntese desse material. Assim, foi seguida diretamente a metodologia de Todorov et al., pois sua metodologia é amplamente difundida na literatura, essa metodologia consiste na síntese de uma solução precursora, aplicação da mesma em um substrato e por fim, tratamento térmico juntamente com a síntese do composto desejado.

Diversos fatores foram considerados para a formação do material e a organização da sua microestrutura, como temperatura de patamar para síntese, taxa de aquecimento do forno, atmosfera oxidativa ou sob vácuo, espessura da camada e a adequação dos substratos para a síntese.

Conforme a Figura 07, a metodologia base consiste em uma síntese realizada a 550°C em um forno mufla, com tempo de patamar de 1 hora, taxa de aquecimento de 10°C/min e resfriamento ao longo de 24 horas, conforme descrito por Todorov et al. (2020) e observado na Figura 12. Contudo, conforme apresentado anteriormente, diversos fatores alteram a formação do material e de suas fases espúrias. Conforme segue a tabela 01, as amostras foram enumeradas com MIC, FTO-A e V, sendo a MIC; com foco em superfícies seletivas, FTO-A; com foco em eletrodos para eletroquímica e células solares e V; para eletrodos e células solares de alta pureza e eficiência.

Figura 07: Processo de síntese



Fonte: Autor

Tabela 1: Identificação das amostras

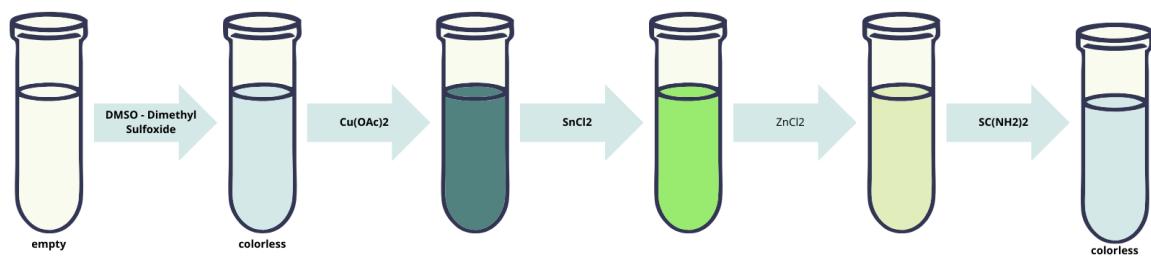
Nome da amostra	Substrato	Quantidade de Camadas	Atmosfera	Taxa de Aquecimento	Temperatura de Patamar
MIC-1	Placa de Microscopia	1	Oxidativa	10°C/min	550° C
MIC-2	Placa de Microscopia	2	Oxidativa	10°C/min	550° C
MIC-3	Placa de Microscopia	3	Oxidativa	10°C/min	550° C
MIC-4	Placa de Microscopia	4	Oxidativa	10°C/min	550° C
FTO-A-1	Placa de FTO	1	Oxidativa	10°C/min	550° C
FTO-A-2	Placa de FTO	2	Oxidativa	10°C/min	550° C
FTO-A-3	Placa de FTO	3	Oxidativa	10°C/min	550° C
FTO-A-4	Placa de FTO	4	Oxidativa	10°C/min	550° C
V-1	Cadinho de Reação	Nenhuma	Baixo Vácuo	20°C/min	550° C

Fonte: Autor

Para síntese do material em substratos é necessário a produção de uma solução precursora descrita na metodologia de Todorov. Conforme a Figura 08, abaixo a solução é composta por 4 ml de DMSO (Dimetilsulfóxido), 4 *MM* Acetato de Cobre, 2,75 *MM* SnCl₂, 2,8 *MM* de ZnCl₂ e 13,2 *MM* de Thiourea adicionados a essa ordem com agitação magnética constante. Nota-se que o processo de síntese da solução é exotérmico, ou seja libera uma

grande quantidade de calor, assim evidenciando que a composição do Béquer utilizado seja de Borossilicato (Todorov et al., 2020).

Figura 08: Síntese de Solução Precursora



Fonte: Autor

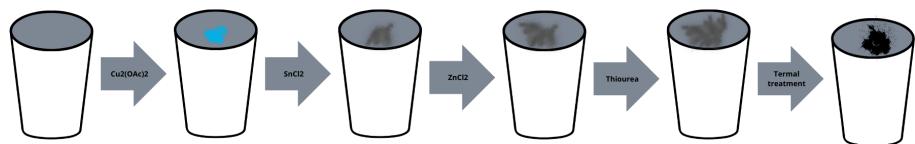
Para aplicação da solução precursora nos substratos das amostras MIC e FTO-A, foi utilizado o método de deposição *Drop Casting*, que consiste no uso de uma pipeta ou ferramenta para reter uma pequena quantidade de solução e assim aplicar a menor quantidade de material ou solução possível com o objetivo de criar uma camada extremamente fina. Dito isso, foram feitos testes de aplicação sucessiva com o objetivo de sobrepor múltiplas camadas de material por meio de processos de síntese e aplicação consecutivos, ou seja, foram feitas de uma a quatro aplicações da metodologia de drop casting para observar os efeitos da espessura na formação do material desejado ou a formação de outras fases do grupo CZTS ressaltando sempre a retirada de uma ou mais das duplicatas para análise e caracterização.

Para a amostra V-1, processo de síntese a baixo vácuo da Kesterita, não foi feito primeiro uma adequação na reação química, Dimetilsulfóxido na reação anterior, além de servir como excesso de enxofre atua como solvente dos metais na reação química para formação da kesterita. Portanto, não houve aumento na quantidade de thiourea. Outra mudança importante foi a taxa de aquecimento, que dobrou por conta do aquecimento mínimo do forno utilizado, sendo impossível uma redução em sua taxa de aquecimento. O principal motivo do uso da síntese a vácuo e a redução na formação de fases além da desejada, diminuindo a interação dos metais com gás cloro, monóxido de carbono, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, e dióxido de enxofre.

Preparada a mistura dos reagentes 4 *MM* de Acetato de Cobre, 2,75 *MM* de *SnCl2*,

2,80 MM de $ZnCl_2$ e 13,2 MM de Thiourea. Os reagentes foram colocados em um cadinho de reação. Após esse processo, foi inserido no forno à vácuo e iniciado o processo de síntese, conforme ilustrado na Figura 09. Este processo utilizou uma temperatura de patamar igual a dos anteriores 550° C, taxa de aquecimento de 20 C/min, vácuo ativo do início do processo de aquecimento até fim do tempo de patamar e tempo de resfriamento de 24 horas.

Figura 09: Síntese do Pó V-1



Fonte: Autor

O pó obtido nesse processo, conforme Figura 10, foi solubilizado em água deionizada e essa solução foi sonicada durante 30 minutos no banho de ultrassom para assim haver homogeneização da solução e suspensão das partículas na água. Após isso foi feito o mesmo método de Drop Casting e por fim um tratamento térmico igual ao de temperatura utilizada na síntese.

Figura 10: Pó de kesterita obtido a vácuo



Fonte: Autor

Para Caracterização Uv-Visível, em Transmitância e Reflectância, foi analisado no espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 com esfera integradora ISR-2600Plus na faixa de espectro de 220 nm a 1200 nm com velocidade média (intervalo de amostragem) de 1 nm/s. Após análise de Reflectância, foi utilizado a transformação Kubelka-Munk para extração de dados de Absorbância.

Para Caracterização FTIR, em Absorbância, foi utilizado um espectrofotômetro infravermelho Shimadzu IRXross utilizando a faixa de frequência de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , utilizando 64 varreduras, a análise foi feita por meio de pastilhas de brometo de potássio (KBr) como suporte da análise

Para caracterização via DRX utilizando o equipamento de Difratômetro de Raios-X, Xpert Pro MPD PANanalytical diffractometer, com eletrodo de CoKa ($k = 1.789\text{ \AA}$) operando a 40 KV e 40 mA, utilizando um feixe de geometria paralelo com um monocromador composto por dois espelhos paralelos de cristais de Germânio (Ge) (220).

Para a caracterização via MEV, utilizou-se o equipamento Inspect S50 Fei, operando entre 10,00 a 30,00 kV, conforme a necessidade da amostra. A magnificação base adotada foi de 20.000 vezes.

Para caracterização via Voltametria Cíclica foi utilizado o Potenciómetro PGSTAT302N Metrohm, para realizar utilizando esse equipamento foi necessário um eletrodo de referência de prata cloreto de prata (Ag/AgCl) e o procedimento de voltametria cíclica. Além disso, para análise dos eletrodos, foram utilizados 3 potenciais, 1V -1V, 0,5V -2V e 0,3V -3V. Os potenciais tem foco negativo, pois é necessário comprovar o potencial dos filmes como contra eletrodo, ou eletrodo tipo p. Foram feitos 4 ciclos para melhor uniformidade dos dados, todos com uma taxa de 0,1 V/s.

5 Resultados e Discussão

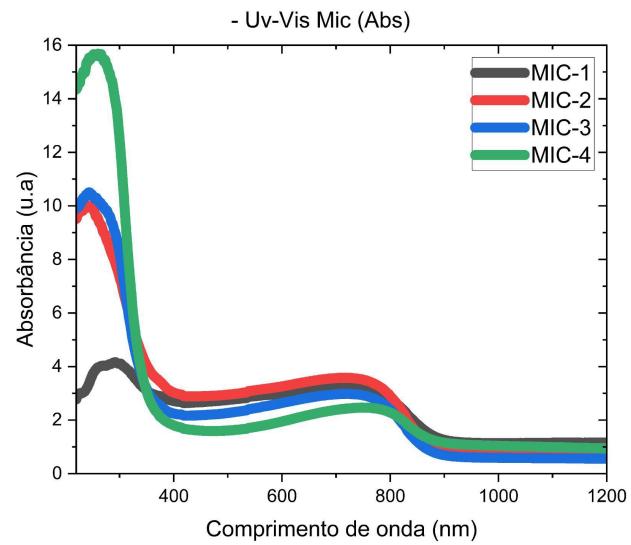
5.1 Placa de Microscopia (MIC)

5.1.1 UV-Vis MIC

Utilizando a placa de microscopia como substrato, observou-se a formação de um filme, onde 1 camada apresentava coloração cinza clara, 2 camadas exibiam tom cinza escuro, 3 camadas apresentavam coloração verde clara e 4 camadas mostram tonalidades de verde claro e azul claro. A partir disso, foram feitas as análises de absorbância, transmitância e reflectância de ambos os filmes finos.

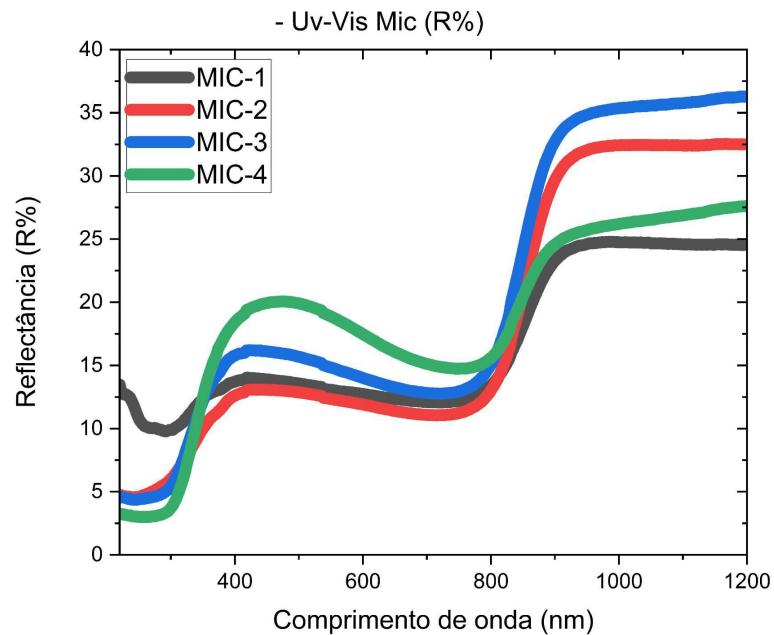
Como observado na Figura 11, os filmes finos tem como destaque picos de baixa Absorbância na faixa 220 a 300 nm, indicando uma pequena quantidade possível de absorção do feixe luminoso. Em Reflectância, conforme a Figura 12 tem-se destaque em duas faixas de comprimento de onda, sendo a faixa de 350 a 500 nm, representando uma média de 10% a 20% de reflectância, e na faixa de 800 a 1200 nm, tendo como média de 22% a 35% de reflectância, sendo consideravelmente maior que a de 350 a 500 nm. Em Transmitância tem dois patamares de transmitância, como observado na Figura 13, sendo a faixa de 300 a 800 nm uma transmitância variando de 0% a 44% e no segundo patamar, localizando na faixa de 800 a 1200 nm, tem uma transmitância variando de 11% a 55% dependendo da amostra, sendo apenas a primeira amostra, MIC-1 a única que possui potencial como filme fino transparente, esses valores indicam a eficiência óptica dos filmes em termos de passagem do feixe luminoso. De forma comparativa, os gráficos de Absorbância e Transmitância apresentaram quase a mesma ordem de intensidade das amostras no espectro visível.

Figura 11: Uv-Vis Amostras MIC Absorbância



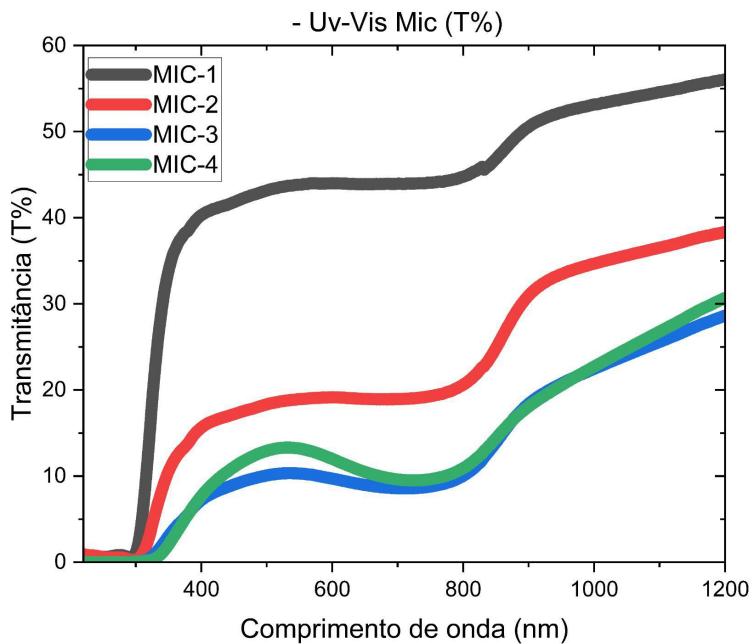
Fonte: Autor

Figura 12: Uv-Vis Amostras MIC Reflectância (%)



Fonte: Autor

Figura 13: Uv-Vis Amostras MIC Transmittância (%)

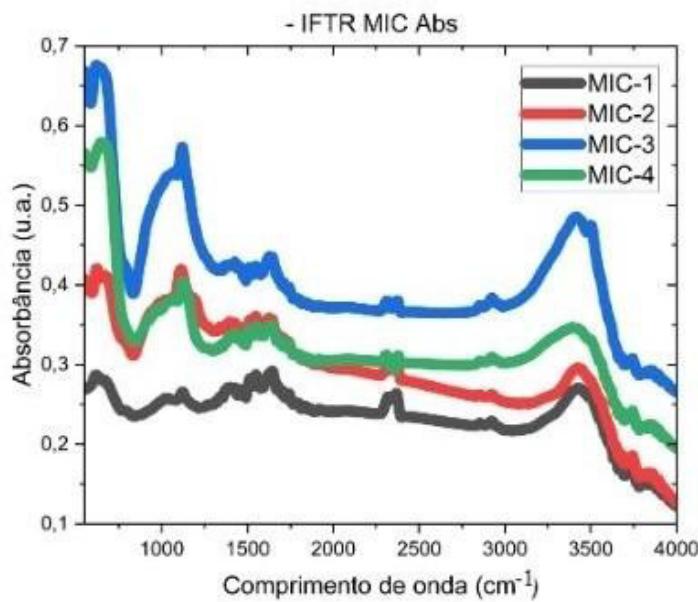


Fonte: Autor

5.1.2 IFTR MIC

Como observado na Figura 14, as amostras MIC-3 e MIC-4 foram as que obtiveram a maior absorção no espectro infravermelho nos picos variados com comprimentos de onda nas faixas de 550 a 750 cm^{-1} , de 1000 a 1100 cm^{-1} e de 1450 a 1650 cm^{-1} . Esta Figura possui diversos picos devido a diversas formações de fases espúrias no material, sendo a amostra MIC-3 a amostra com maior potencial de Absorbância e MIC-2 a única amostra com Kesterita em sua composição. A partir disto, pode-se observar um padrão de absorbância no espectro infravermelho a partir da utilização da amostra MIC-2 como base, variando apenas a intensidade da Absorbância evidenciada pelos picos presentes em 1400 a 1700 cm^{-1} , com essa análise, podemos aplicá-las para superfícies seletivas como coletores solares.

Figura 14: IFTR Amostras MIC Absorbância

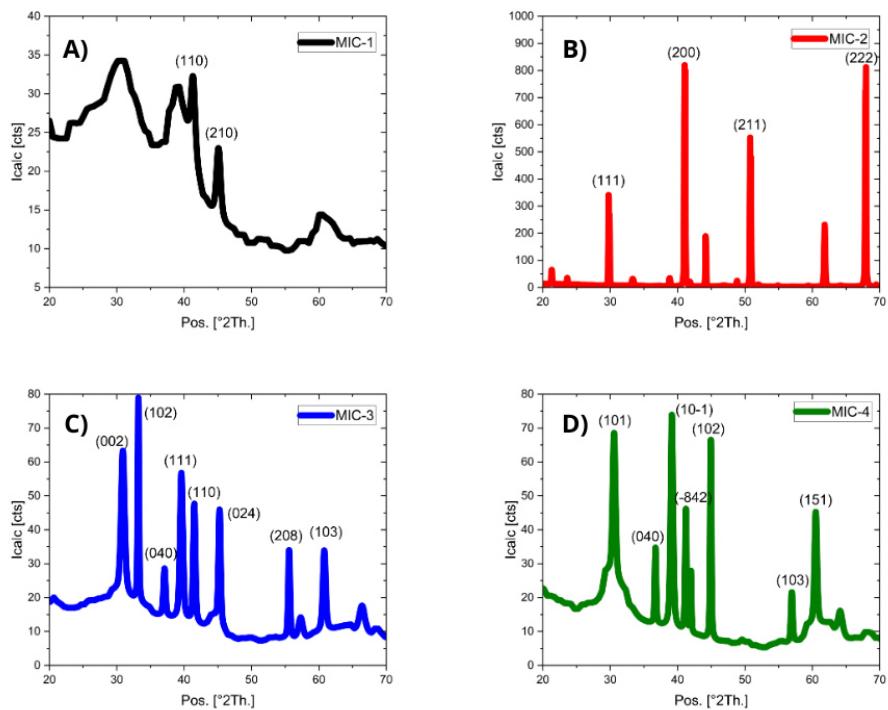


Fonte: Autor

5.1.3 DRX MIC

Conforme os gráficos apresentados na Figura 15, se pode observar que os picos da Amostra MIC-1 representam uma composição majoritária de Estanho (Sn) (110) em 45,270° e Sulfeto de Cobre (CuS_2) (210) em 41,410°. Seu tamanho médio de grão é de 50,1398 nm. A amostra MIC-2 apresenta de forma majoritária uma liga de Cobre-Estanho (Cu_xSn) (200) em 38,036° ,(211) em 50,902° e Sulfeto de Zinco (ZnS) (222) em 70,035°, (111) em 33,346°, seu tamanho médio de grão é de 53,7727 nm, os demais picos significativos não foram identificados e necessitam de um refinamento melhor. A amostra MIC-3 foi obtido em sua composição de forma majoritária Kesterita (Cu_2ZnSnS_4) (112) em 33,167°,(024) em 55,592°, Estanho (Sn) (110) em 45,270°, Enxofre (S) (111) em 33,373° e Sulfeto de Zinco (ZnS) (002) em 31,241° em , em minoria comparada aos outros compostos teve Sulfato de Cobre e Estanho (Cu_xSnS_x) (208) em 40,184° e Sulfeto de Estanho (Sn_xS_x) (103) em 37,358°, e seu tamanho médio de grão e de 30,7490 nm. A amostra MIC-4 conforme a análise feita, foi observado na composição de Sulfato de Estanho (SnS) (10-1) em 39,183°, (100) em 33,722°, (040) em 36,505°, (151) em 59,560°, Sulfeto de Cobre (CuS) (-842) em 43,889°, (102) em 43,747°, (103) em 56,958°, o tamanho médio dos grãos na amostra e de 25,6031 nm.

Figura 15: DRX Amostras MIC

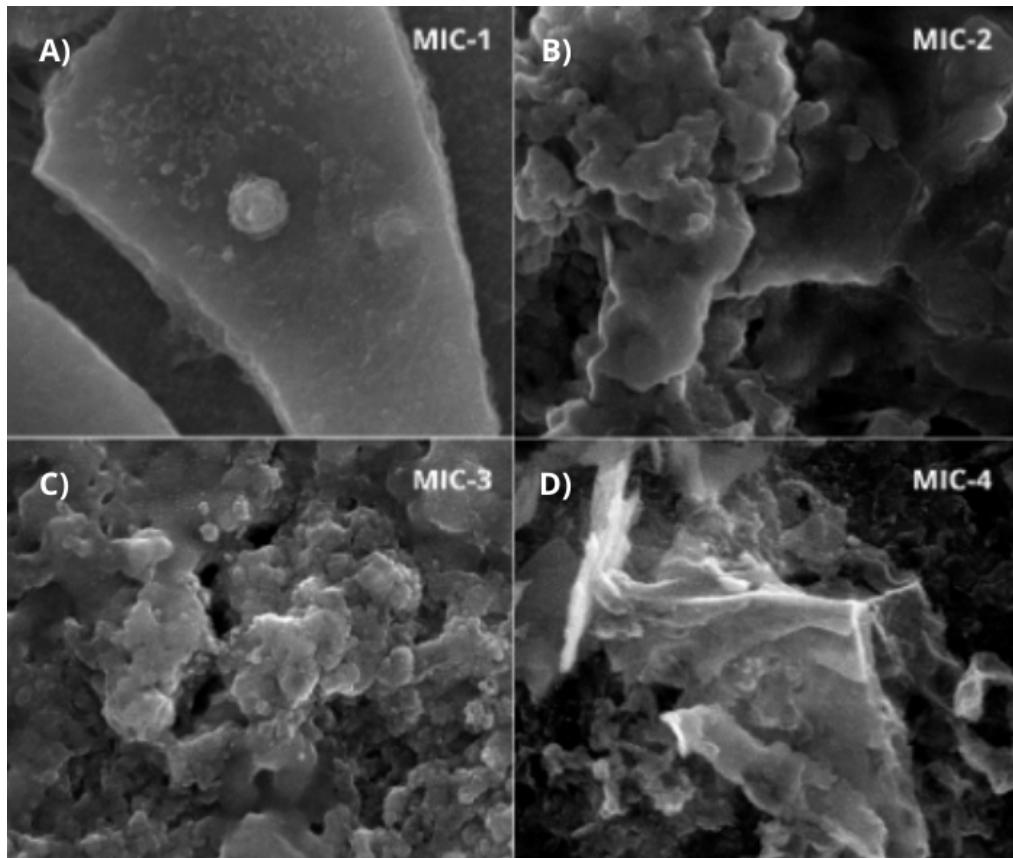


Fonte: Autor

5.1.4 MEV MIC

Segundo a Figura 16, pode-se observar que a amostra MIC-1 possui grandes aglomerados e grandes espaços entre essas aglomerações, resultando em um filme fino fragmentado, assim a utilização do filme se torna pouco viável devido a fragmentação da microestrutura. Na amostras MIC-2 se é observado a presença de grandes aglomerados, juntamente com a alta porosidade desse filme fino, resultando assim no grande potencial de dopagem pelo fato de ter grandes espaçamentos, como analisado anteriormente por meio do DRX, essa amostra possui uma parcela em Kesterita. Na amostra MIC-3 se observa algo semelhante à amostra anterior. Contudo, se há uma melhor uniformidade dos filmes e poros, sendo das quatro amostras a mais uniforme. Na amostra MIC-4 é possível observar grandes aglomerados com o início de uma formação laminar, esse filme possui uma baixa porosidade e baixa uniformidade. Contudo, diferentemente do primeiro filme, não há espaços vazios entre o substrato e o material depositado (VALDÉS et al., 2020; HENRÍQUEZ et al., 2024; PAL et al., 2021).

Figura 16: Mev Amostras MIC



Fonte: Autor

5.1.5 Voltametria Cíclica MIC

Por conta dessa metodologia utilizar placas de microscopia, a utilização da técnica de Voltametria Cíclica se torna inviável devido a ausência de uma superfície condutiva no substrato utilizado, impossibilitando a atuação das amostras como eletrodos para eletroquímica e suas aplicações.

5.1.6 FRX MIC

Conforme a Tabela 02, é possível observar que na amostra 1 possui uma alta deficiência de *Sn* e uma pouca deficiência de *Cu* na composição. Na amostra 2 possui, mesmo formando fases de Kesterita, uma grande deficiência de *Sn* e pouca deficiência de *Cu*. Na amostra 3, se possui uma composição com leves deficiências de *Sn*. Na amostra 4, é notável a alta deficiência em *Zn* e *S* na composição da amostra, ambas deficiências podem ser fatores importantes para a formação de fases espúrias no material.

Tabela 02: FRX MIC

Elemento/Amostra	MIC-1	MIC-2	MIC-3	MIC-4
Si	49,89%	23,17%	37,92%	10,29%
Cu	6,49%	5,22%	12,97%	13,66%
Sn	0,48%	-	2,08%	6,64%
Zn	7,24%	8,47	6,98%	0,02%
S	30,49%	58,12%	37,08%	0,12%

Fonte: Autor

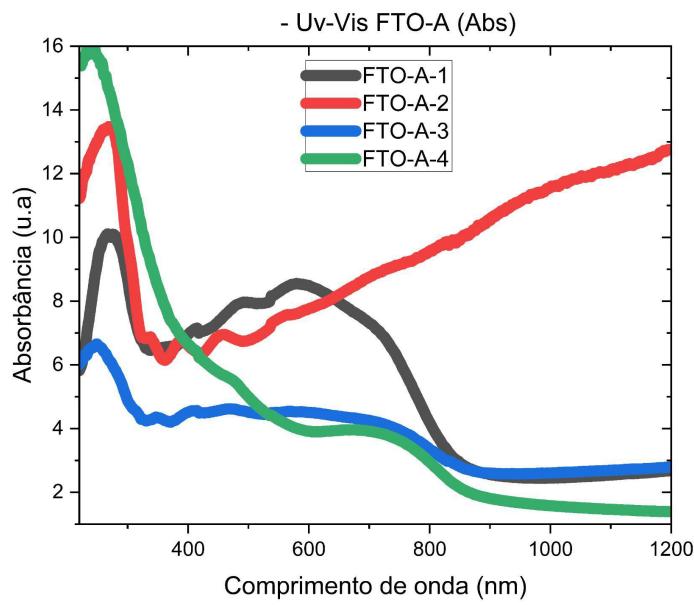
5.2 Placa de FTO com baixa taxa de aquecimento (FTO-A)

5.2.1 Uv-Vis FTO-A

Utilizando a Placa de FTO como substrato, e utilizando a metodologia de utilizar baixa taxa de aquecimento, foram obtidos 4 filmes finos com espessuras referentes a 1, 2, 3 e 4 camadas da coloração cinza.

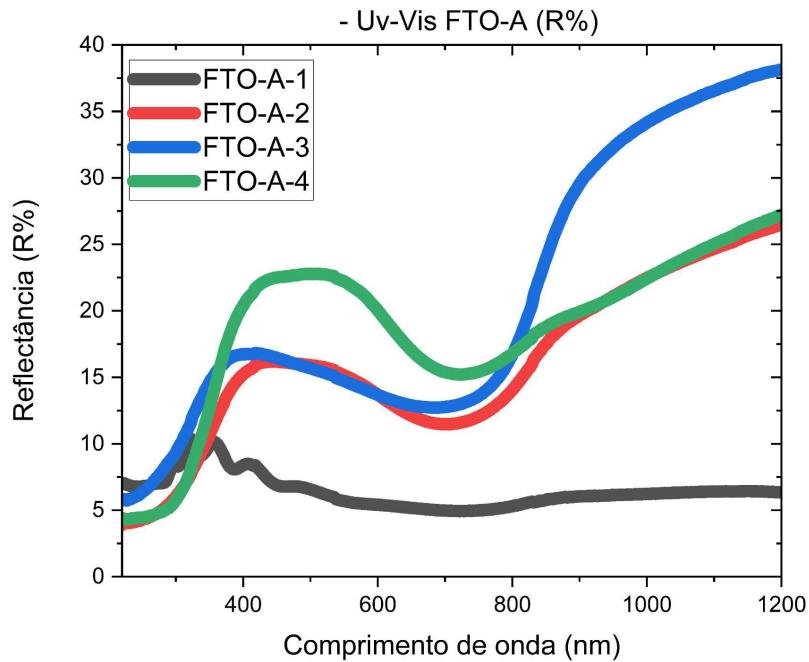
Conforme observado na Figura 17, as Amostras de forma comum possuem um pico com maior Absorbância, localizada na faixa de 220 a 440 nm, sendo a amostra FTO-A-2 a única que possui um aumento na absorção de 400 a 1200 nm (SHAFI et al., 2022). Em relação a Reflectância, conforme a Figura 18, as amostras possuem 2 picos localizados nas faixas de 330 a 600 nm e de 770 a 1200 nm. Transmitância conforme a Figura 19 conforme o aumento de espessura dos filmes finos analisados a porcentagem de transmitância foi diminuindo. Sua principal faixa de comprimento de onda de transmitância foi entre 350 e 1200 nm sendo a maior transmitância a do FTO-A-1 com 32%, pico das outras amostras foram FTO-A-2 igual a 18%, FTO-A-3 igual a 9,5% e por fim, FTO-A-4 igual a 2,30%. De forma comparativa, os gráficos de Absorbância e Transmitância apresentaram a mesma classificação das amostras em intensidade em ambas as análises, apresentando filmes com alta Absorbância e Transmitância no espectro visível.

Figura 17 : Uv-Vis Amostras FTO-A Absorbância.



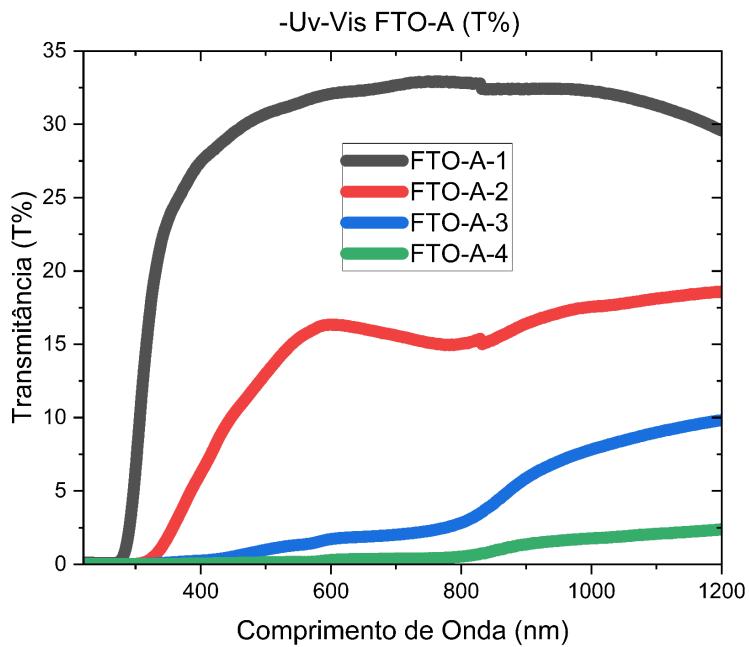
Fonte: Autor

Figura 18: Uv-Vis Amostras FTO-A Reflectância (%)



Fonte: Autor

Figura 19: Uv-Vis Amostras FTO-A Transmitância (%)

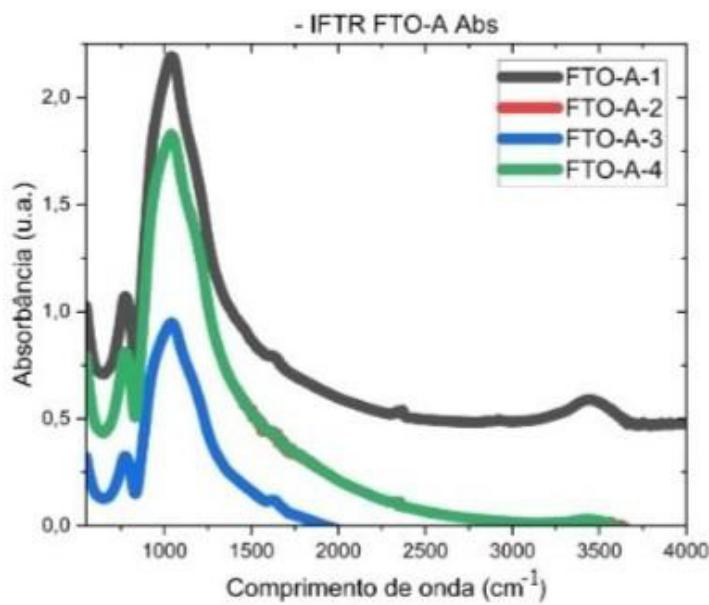


Fonte: Autor

5.2.2 IFTR FTO-A

Como observado na Figura 20, as amostras FTO-A-1 e FTO-A-4 tiveram a maior absorção no espectro infravermelho comparado com as demais amostras no pico na faixa de comprimento de onda de 700 a 1400 cm^{-1} sendo a primeira amostras composta por fases espúrias e a última amostra sendo composta por fases de Kesterita e CZS (Copper Zinc Sulfide) em sua maioria. Tais camadas podem ser utilizadas tanto para coletores solares, e principalmente a amostra FTO-A-4 para células solares fotovoltaicas devido seu grau de absorção considerável.

Figura 20: IFTR Amostras FTO-A Absorbância

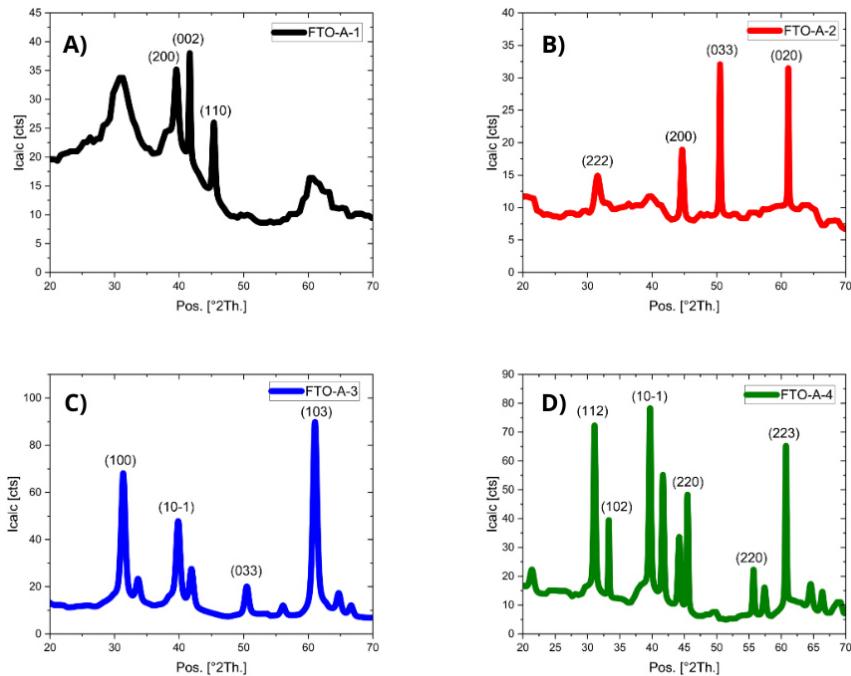


Fonte: Autor

5.2.3 DRX FTO-A

Conforme os gráficos apresentados na Figura 21, a amostra FTO-A-1 Estanho (Sn) (110) em $45,270^\circ$, (002) em $42,401^\circ$ e Sulfato de Cobre (CuS) (200) em $37,124^\circ$, o tamanho médio de grão calculado é de 65,2222 nm. A amostra FTO-A-2, obtida em sua maioria, Cobre-ZInco (Cu_xZn_x) (033) em $50,583^\circ$, Enxofre (S) (222) em $31,553^\circ$, Cobre (Cu) (020) em $59,324^\circ$ e Óxido de Estanho (SnO_x) (200) em $44,154^\circ$, o tamanho médio de grão calculado é de 32,0818 nm. A Amostra FTO-A-3, apresenta em sua composição; Sulfeto de Zinco (ZnS) (100) em $31,553^\circ$ (103) em $61,239^\circ$, Sulfeto de Estanho (SnS_2) (10-1) em $39,841^\circ$, Cobre-ZInco (Zn_xCu_x) (033) em $50,614^\circ$, tamanho médio de grão igual a 17,6828 nm. A amostra FTO-A-4 apresenta uma composição composta por Kesterita (Cu_2ZnSnS_4) (112) em $33,255^\circ$, (220) em $55,567^\circ$ e Sulfeto de Cobre e Zinco (Cu_xZnS_x) (102) em $33,321^\circ$, (223) em $59,487^\circ$, Sulfato de Estanho (SnS_2) (10-1) em $39,657^\circ$, os picos $41,8076^\circ$ e $44,3816^\circ$ não foram identificados pelo banco de dados, necessitando um melhor processo de refinamento de dados, com tamanho médio de grão igual a 19,2598 nm.

Figura 21: DRX Amostras FTO-A

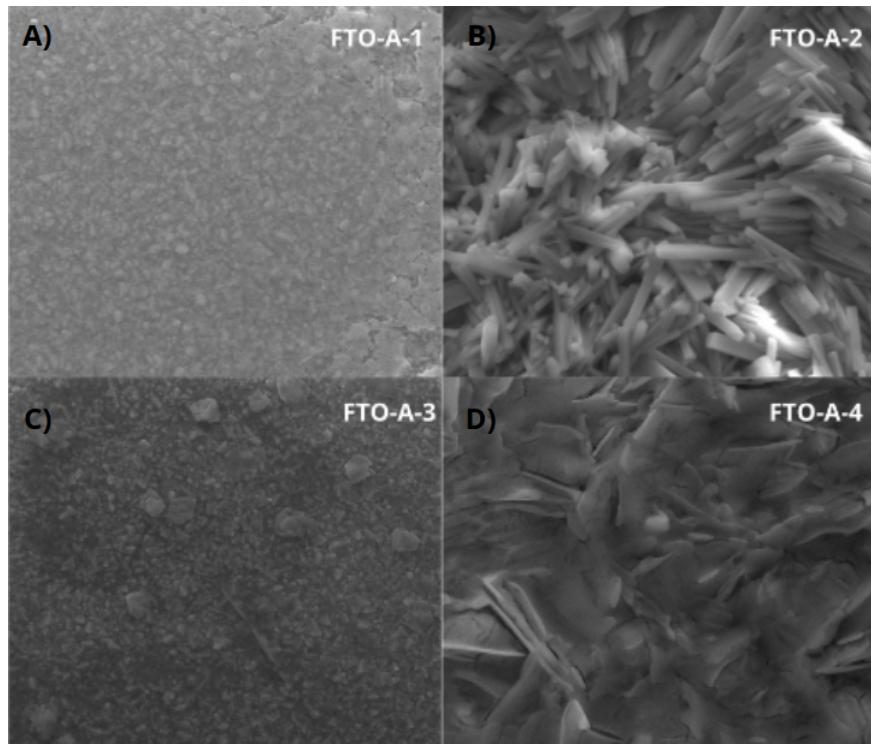


Fonte: Autor

5.2.4 MEV FTO-A

Conforme a Figura 22, é possível observar que a amostra FTO-A-1 possui uma semelhança com o substrato sem material. Contudo, é possível observar pequenas formações na superfície do vidro, de forma espaçada e não uniforme. Na amostra FTO-A-2 é possível observar a formação de diversas estruturas semelhantes a bastões, semelhantes a cristais de forma desorganizada. Essa formação possui uma alta uniformidade superficial e alta porosidade, sendo possível a dopagem do filme fino. Na amostra FTO-A-3 é possível observar o desaparecimento da estrutura anterior e a formação de um filme fino com pequenos aglomerados ao decorrer do mesmo, de forma que o filme possui um alto grau de uniformidade e grau mediano de porosidade, ou seja, sendo possível a dopagem, mas apenas com elementos de baixo raio atômico. Na amostra FTO-A-4 é possível observar um filme bastante aglomerado e com a sua estrutura cristalina desorganizada, essa estrutura possui um bom grau de preenchimento, porosidade e espessura, indicando a fase semelhante a Kesterita. (SHAFI et al., 2022; ZHAO, 2025; ZHOU et al., 2023).

Figura 22: Mev das Amostras FTO-A



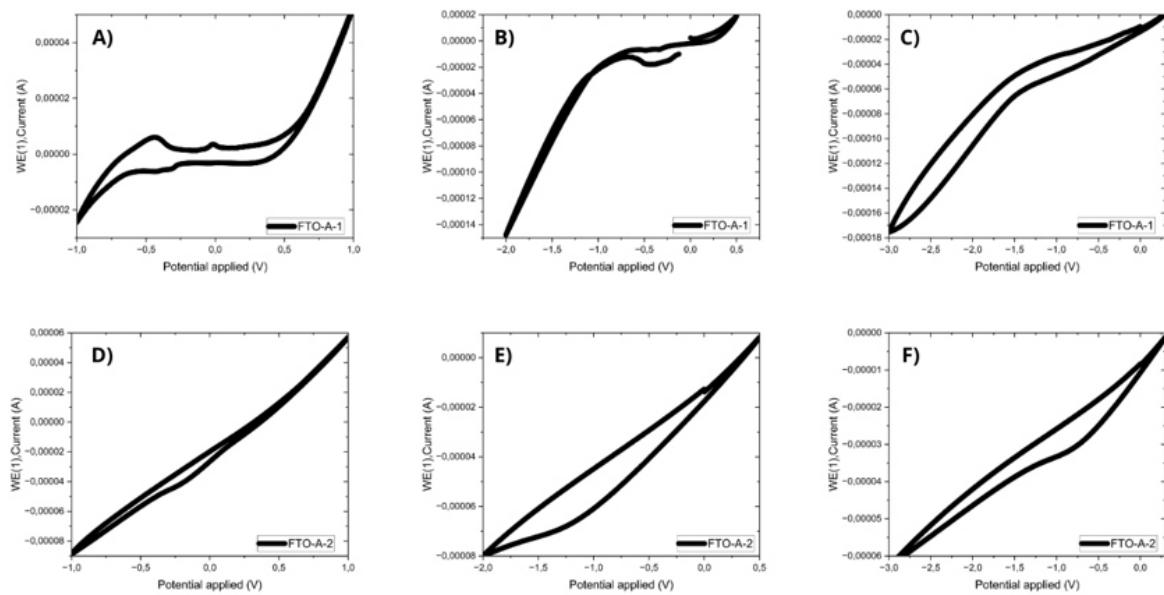
Fonte: Autor

5.1.5 Voltametria Cíclica FTO-A

Conforme a Figura 23, apenas o gráfico A), que possui tanto potencial de redução, quanto de oxidação a 1V a -1V. O gráfico B), possui o mesmo potencial catódico de A), porém com menor resolução. O gráfico C), mostra que a redução na queda de tensão levou a um comportamento resistivo, Os gráficos D), E) e F) possuem um comportamento resistivo mesmo diante da redução na queda de tensão, sendo ineficientes comparados com os gráficos A) e B).

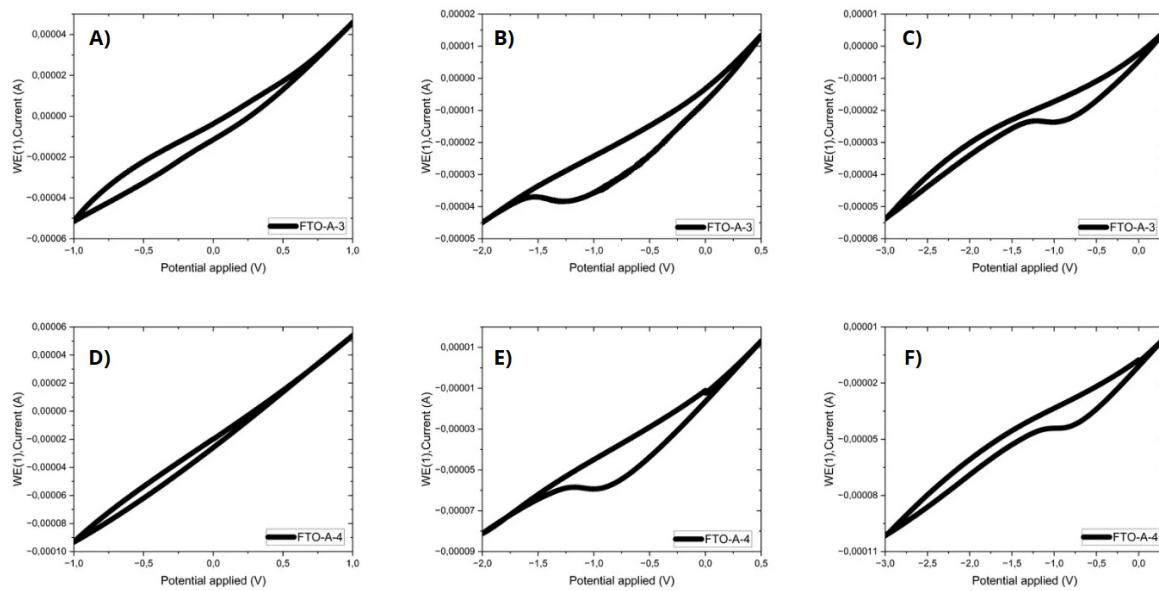
Conforme a Figura 24, os gráficos A) e D) apresentam comportamento puramente resistivo, sem potencial catódico e anódico. O gráfico B) exibe um potencial catódico na faixa de tensão entre -1,5V e -1V. O gráfico C) mantém o mesmo potencial catódico de B), porém com menor resolução. A diminuição da tensão de -2V para -3V resultou em um comportamento apenas resistivo. O gráfico E) mostra um potencial catódico entre -1,75V e -0,75V, enquanto o gráfico F) reproduz o comportamento do gráfico E). Tal como no gráfico C), a redução da tensão levou a um comportamento resistivo..

Figura 23: Voltametria Cíclica FTO-A-1 e FTO-A-2



Fonte: Autor

Figura 24: Voltametria Cíclica FTO-A-3 e FTO-A-4



Fonte: Autor

5.2.6 FRX FTO-A

Conforme a Tabela 03, a amostra FTO-A-1 possui uma leve deficiência em *Sn*. A amostra FTO-A-2 possui excesso de *S* em sua composição e alta deficiência em *Zn*. A amostra FTO-A-3 possui uma leve deficiência de *Sn* em sua composição. A amostra FTO-A-4 possui uma baixa deficiência em *S* em sua composição. Nesse viés, apenas a amostra FTO-A-2 possui divergências na proporção dos reagentes em sua forma elemental listados

abaixo.

Tabela 03: FRX FTO-A

Elemento/Amostra	FTO-A-1	FTO-A-2	FTO-A-3	FTO-A-4
Si	17,83%	3,43%	18,90%	5,41%
Cu	16,64%	9,49%	18,03%	29,35%
Sn	4,72%	5,32%	5,34%	11,77%
Zn	7,42%	0,03%	8,07%	13,51%
S	47,82%	77,63%	46,51%	37,96%

Fonte: Autor

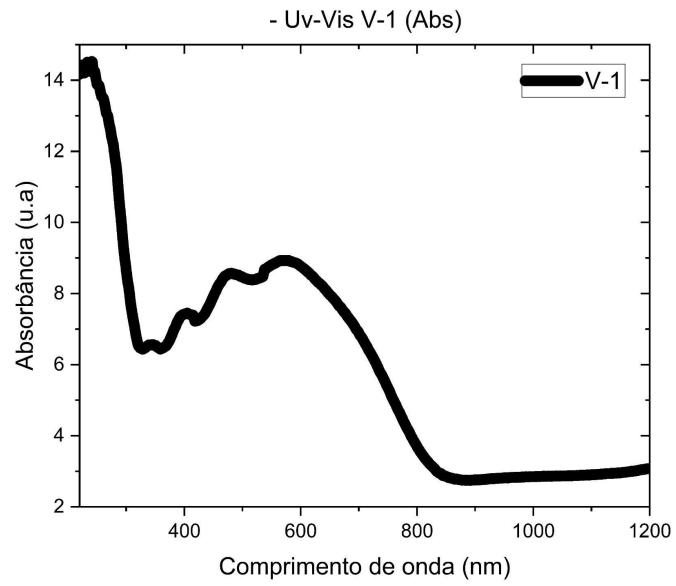
5.3 Placa de FTO com Pó de Kesterita

5.3.1 Uv-Vis V-1

Utilizando a placa de FTO como Substrato, o pó de kesterita foi depositado por meio do método sonoquímico e sujeito a um tratamento térmico. Após isso, o filme fino foi analisado neste equipamento.

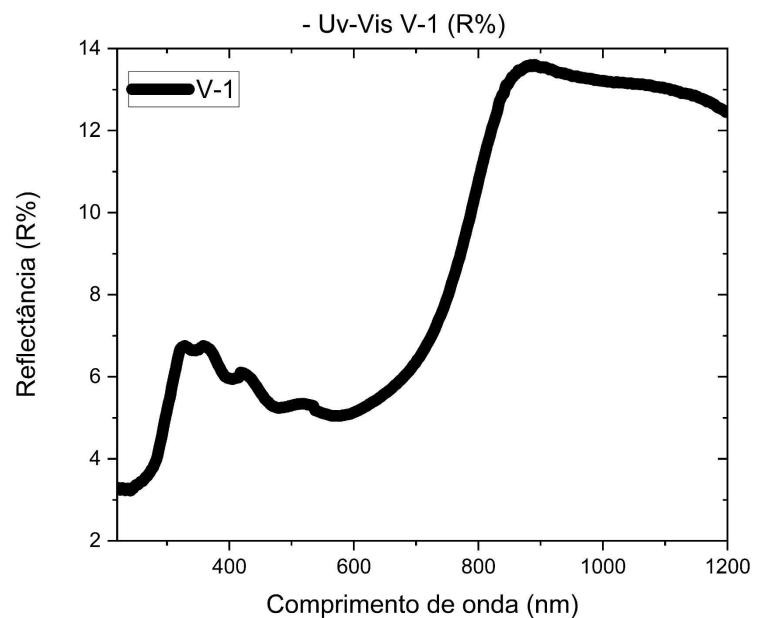
Conforme observado na Figura 25, a Absorbância do material possui 2 picos, o primeiro localizado na faixa de 220 a 250 nm e o segundo pico na faixa de 430 a 690 nm (SHAFI et al., 2022). A Reflectância do material também possui dois picos, conforme a Figura 26, o primeiro na faixa de 306 a 440 nm, sendo a porcentagem da reflectância variando de 3% a 6,7% e o segundo pico na faixa de 800 a 1200 nm, tendo a porcentagem de reflectância variando de 11% a 13%. A Transmitância do material, conforme Figura 27 as maiores porcentagem de transmitância estão na faixa de 500 a 1200 nm variando sua porcentagem de 60% a 71%, essa porcentagem se dá ao fato do filme ser extremamente fino. De forma comparativa, a Absorbância e Transmitância apresentaram altos valores no espectro visível, indicando um material depositado com alto potencial de transmissão e absorção do feixe luminoso.

Figura 25: Uv-Vis Amostra V-1 Absorbância



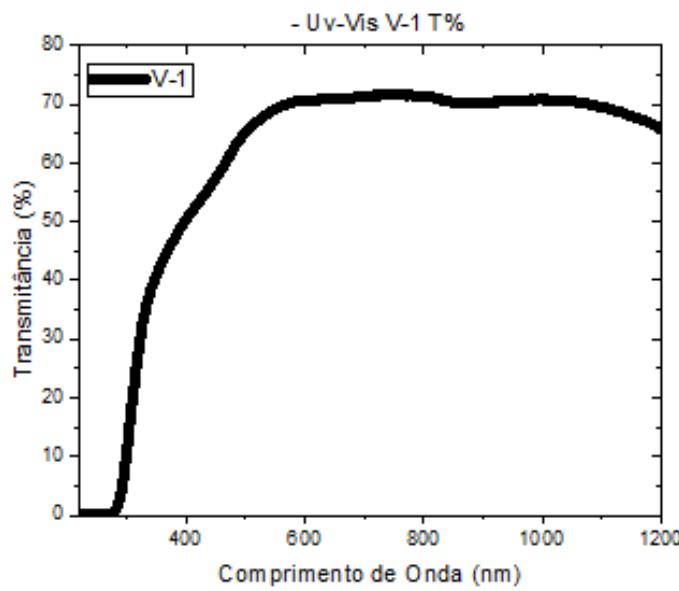
Fonte: Autor

Figura 26: Uv-Vis Amostra V-1 Reflectância (%)



Fonte: Autor

Figura 27: Uv-Vis Amostra V-1 Transmitância (%)

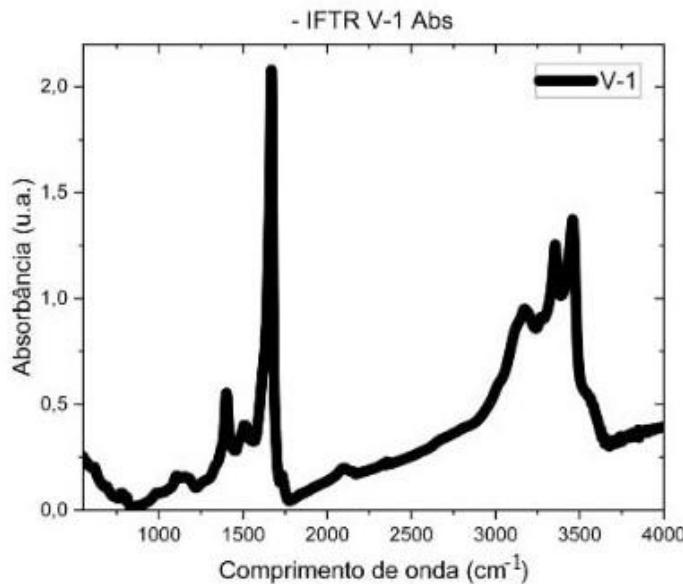


Fonte: Autor

5.3.2 IFTR V-1

Como observado na Figura 28, a amostra V-1 possuiu vários picos de absorção em faixas de comprimento de onda entre 1500 a 1700 cm^{-1} e de 3000 a 3500 cm^{-1} . Essa amostra possui um alto nível de pureza de Kesterita.

Figura 28: IFTR V-1 Absorbância

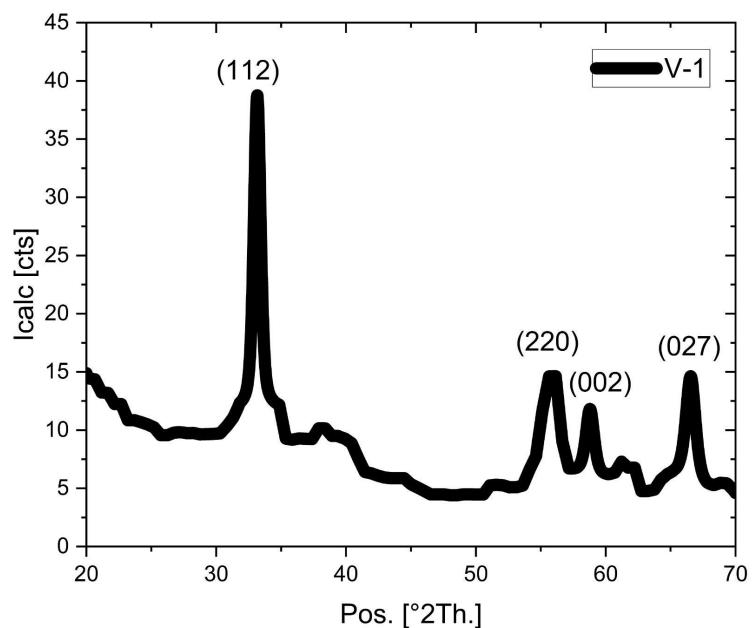


Fonte: Autor

5.3.3 DRX V-1

Conforme visto na Figura 29 por meio do método de análise utilizado, foi possível obter uma composição majoritária de Kesterita ($Cu_4Zn_2Sn_2S_8$) (112) em $33,144^\circ$, Kesterita (Cu_2ZnSnS_4) (220) $55,567^\circ$, Cobre Estanho ($CuSn$) (002) em $58,877^\circ$ e Sulfeto de Zinco (ZnS) (027) em $66,544^\circ$, o tamanho médio do grão da amostra K-1 e de 19,3814.

Figura 29: DRX da Amostra V-1

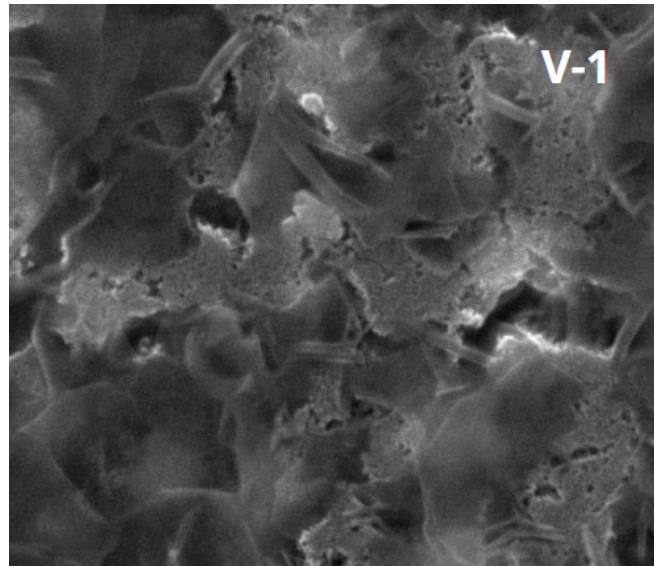


Fonte: Autor

5.3.4 MEV V-1

Conforme a Figura 30, pode-se observar um filme com um alto grau de preenchimento e porosidade mediana, é possível observar uma desorganização da microestrutura, formada por grandes aglomerados e cristais menores. Contudo, de forma mais superficial, é possível observar uma uniformidade muito maior que nas demais amostras testadas, apresentando grande potencial para produção de filmes uniformes e com alto grau de pureza.

Figura 30: Mev da Amostra V-1

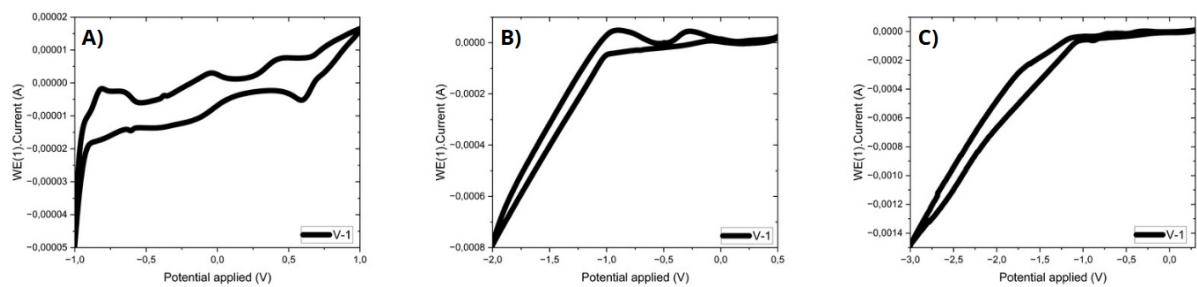


Fonte: Autor

5.3 Voltametria Cíclica V-1

Conforme a Figura 31, o gráfico A) apresentou o melhor resultado, com picos anódicos e catódicos, nas tensões de 0V e 0,5V, com uma corrente próxima a 0A, 0,5V e 0,75V, com uma corrente máxima aproximada de -0,005 mA, ambas as faixas de tensão são anódicas, enquanto na faixa de tensão -0,25 a -0,64 possui um potencial catódico. Os gráficos B) e C) possuem os mesmos picos demonstrados em A). Contudo, com a diminuição do potencial aplicado foi gerado apenas um comportamento resistivo e uma diminuição da resolução dos picos apresentados no gráfico A), provando que a diminuição da tensão não apresenta mais potenciais catódicos no material.

Figura 31: Voltametria Cíclica Amostra V-1



Fonte: Autor

5.2.6 FRX V-1

Conforme a Tabela 04, a amostra V-1 por possuir uma camada extremamente fina

de Kesterita, o *Si* presente na tabela representa o substrato utilizado, vidro condutor de FTO. Conforme os reagentes; *Cu*, *Zn*, *Sn* e *S*, em comparativo entre esses, há uma leve deficiência de Estanho em sua composição, sendo esperado em média um valor semelhante ao *Zn* presente na análise.

Tabela 03: FRX V-1

Elemento/Amostra	V-1
Si	1,77%
Cu	25,62%
Sn	5,3%
Zn	16,37%
S	20,27%

Fonte: Autor

6 CONCLUSÃO

A obtenção de filmes finos via metodologia de Todorov et al. (2020) foi bem-sucedida em duas das amostras caracterizadas neste trabalho. No entanto, a aplicação da solução precursora em substratos pelo método de Drop Casting não é facilmente replicável, pois resulta em uma formação de filme não uniforme devido à aplicação manual. Por outro lado, a síntese de pó de Kesterita via forno a vácuo mostrou-se promissora, resultando em um material mais puro e de aplicação facilitada. As análises de Uv-Vis proporcionaram diferentes aplicações para superfícies seletivas utilizando os filmes testados e potencial aplicado para energia solar fotovoltaica. IFTR provou que no espectro infravermelho a amostra possui absorbância, assim justificando um potencial como superfície seletiva ainda mais evidenciado. As imagens obtidas via MEV proporcionaram uma visão da microestrutura e organização do filme fino. A Voltametria Cíclica provou que a maior parte dos filmes finos tem comportamento apenas resistivo, não possuindo assim, potencial eletroquímico, apenas uma pequena quantidade de filmes tiveram um potencial esperado como tipo p, tais como FTO-A-1 e V-1. A análise dos resultados demonstrou que o substrato de FTO é mais adequado devido às suas propriedades eletroquímicas e à melhor aderência do filme fino, enquanto o material sintetizado a vácuo apresentou uma qualidade superior.

A análise dos resultados demonstrou que o substrato de FTO é mais adequado devido às suas propriedades eletroquímicas e à melhor aderência do filme fino, enquanto o material sintetizado a vácuo apresentou uma qualidade superior.

7 Trabalhos Futuros

Para trabalhos futuros, recomenda-se a realização de mais testes para analisar as propriedades de formação da Kesterita e aprimorar sua metodologia de síntese. A seguir, são apresentadas possíveis direções para pesquisas futuras sobre a Kesterita.

- Deposição via eletrodeposição da Kesterita;
- Realizar testes termogravimétricos para avaliar a temperatura de síntese/patamar e sua influência na formação do material ou na presença de fases espúrias;
- Testar de células solares a base de kesterita e CdS;
- Testar de eficiência de eletrodos de kesterita para H₂;
- Dopagem de Kesterita com Cádmio, Telúrio, Selênio e outros metais;
- Aplicação de Kesterita para coletores solares.

REFERÊNCIAS

- AL-ZOUBI, O.H., GUERRERO, J.W.G., KHAN, A.R., *et. al.* **Enhancing dye-sensitized solar cell performance: Optimizing Cu₂ZnSnS₄/ZnCo₂O₄ nanocomposites as efficient and cost-effective counter electrodes.** Materials Science in Semiconductor Processing, v. 179, n. 108526, p. 108526, 2024.
- BOERASU, I., VASILE, B.S. **Current status of the open-circuit voltage of kesterite CZTS absorber layers for photovoltaic applications-part I, a review.** Materials, v. 15, n. 23, p. 8427, 2022.
- DAOUDI, F., MEGLALI, O., ZOUKEL, A, *et. al.* **Sulphurization temperature effect on suppressing CuS phase in kesterite CZTS films grown by electrodeposition method.** Bulletin of Materials Science (India), v. 46, n. 1, 2023.
- EL MAHBOUB, E., EL KHOUJA, O., BOCIRNEA, A.E., *et. al.* **Investigation of kesterite to stannite phase transition and band gap engineering in Cu₂Zn_{1-x}CoxSnS₄ thin films prepared by sol-gel spin coating.** Applied Surface Science, v. 672, n. 160848, p. 160848, 2024.
- HENRÍQUEZ, R., NOGALES, P.S., MORENO, P.G., *et. al.* **Solvothermal synthesis of Cu₂ZnSnSe₄ nanoparticles and their visible-light-driven photocatalytic activity.** Nanomaterials (Basel, Switzerland), v. 14, n. 13, p. 1079, 2024.
- JUNIOR, P.H.F. **Obtenção de um filme fino de FTO pela técnica de spray-pirólise e método sol-gel para utilização em células solares orgânicas.** 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)–Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.
- LIMA, F.M. **Deposição de dióxido de estanho-flúor (SnO₂:F) em substrato transparente para uso em células fotoeletroquímicas.** 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)–Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
- LIMA, F.M. **Preparação e caracterização de filmes condutores: óxidos de estanho e cobre**

para uso em célula solar fotovoltaica sensibilizada por corante. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais)-Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

LIMA, F.M., LEITÃO, J.S.O., NUNES, V.F., *et. al.* **Tin dioxide-based photoanodes integrated into the dye sensitized solar cells structure.** Materials Research, v. 27, n. suppl 1, 2024.

NUNES, V.F. **Síntese e caracterização de células solares de zno sensibilizadas por corante.** 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)-Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

NUNES, V.F. **Síntese e caracterização de filmes finos de óxido de zinco como óxido semicondutor em células solares sensibilizadas por corante.** 2023. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2023.

PAL, K., MAURYA, D.K., CHAUDHARY, P., *et. al.* **Co-precipitation synthesis with a variation of the sulphur composition of kesterite phase Cu₂ZnSnS₄ (CZSS) without annealing process.** Journal of Physical Science, v. 32, n. 2, p. 27–39, 2021.

PEIXOTO, R.B. **Física do processo de deposição de filmes finos por spin coating.** 2021. Monografia (Bacharelado em Física) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.

SHAFI, M.A., KHAM, L., ULLAH, S., *et. al.* **Synthesis of CZTS kesterite by pH adjustment in order to improve the performance of CZTS thin film for photovoltaic applications.** Superlattices and Microstructures, v. 164, n. 107185, p. 107185, 2022.

SILVA, W.N.DA, NUNES, V.F., SANTANA, J.P.M., *et. al.* **Challenges and opportunities of the solar panels reverse logistic in the energetic transitions of the Green hydrogen.** Revista de Gestão Social e Ambiental, v. 18, n. 10, p. e09039, 2024.

TEIXEIRA, E.S., NUNES, V.F., CAVALCANTI, R.C., *et. al.* **Building and testing a spin coater for the deposition of thin films on DSSCs.** Materials Research, v. 23, n. 6, 2020.

TEIXEIRA, E.S. **Fotoeletrodo híbrido formado por tio2/lignina depositados por spin coating com aplicação em células solares sensibilizada por corante (CSSC).** 2022. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2022.

TODOROV, T., HILLHOUSE, H.W., AAZOU, S., *et. al.* **Solution-based synthesis of kesterite thin film semiconductors.** Journal of Physics: Energy, v. 2, n. 1, p. 012003, 2020.

VALDÉS, M., SÁNCHEZ, Y., PERELSTEIN, G., *et. al.* **Influence of co-electrodeposition parameters in the synthesis of kesterite thin films for photovoltaic.** Journal of Alloys and Compounds, v. 839, n. 155679, p. 155679, 2020.

ZHANG, M., WANG, K., HAN, C., *et. al.* **Kesterite-type narrow bandgap piezoelectric catalysts for highly efficient piezocatalytic Fenton system.** Advanced Functional Materials, 2024.

ZAKI, M. Y.; VELEA, A. **Recent progress and challenges in controlling secondary phases in kesterite CZT(S/Se) thin films: A critical review.** Energies, v. 17, n. 7, p. 1600, 2024.

ZHAO, Y., YU, Z., HU, J., *et. al.* **Over 12% efficient kesterite solar cell via back interface engineering.** Journal of Energy Chemistry, v. 75, p. 321–329, 2022.

ZHAO, Y. **Interface engineering and absorber with composition gradient for high-efficiency Kesterite solar cells.** 2025. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) - Université de Shenzen, China, 2025.

ZHOU, Y. XIANG, C., DAI, Q., *et. al.* **11.4% efficiency kesterite solar cells on transparent electrode.** Advanced Energy Materials, v. 13, n. 19, 2023.