

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Martiane de Oliveira Silva

Metodologias para transferência de materiais e dispositivos fotovoltaicos III-V de forma reprodutível para substratos flexíveis

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, do Departamento de Engenharia Elétrica da PUC-Rio.

Orientadora: Prof^a Patrícia Lustoza de Souza

Rio de Janeiro, 20 de abril de 2022

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Martiane de Oliveira Silva

Metodologias para transferência de materiais e dispositivos fotovoltaicos III-V de forma reprodutível para substratos flexíveis

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, do Departamento de Engenharia Elétrica da PUC-Rio.

Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:

Prof^a Patrícia Lustoza de Souza

Orientadora

Centro de Estudos em Telecomunicações – PUC-Rio

Luciana Dornelas Pinto

Co-orientadora

Pesquisadora Autônoma

Prof^a Maria Luiza Rocco Duarte Pereira

UFRJ

Prof Daniel Neves Micha

CEFET- RJ

Prof Roberto Jakomin

UFRJ

Rio de Janeiro, 20 de abril de 2022

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial, do trabalho é proibida sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Martiane de Oliveira Silva

Formada em Licenciatura em Física pelo Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET/RJ) em 2019. Atua em pesquisa de células solares flexíveis de materiais semicondutores III-V.

Ficha Catalográfica

Silva, Martiane de Oliveira

Metodologias para transferência de materiais e dispositivos fotovoltaicos III-V de forma reprodutível para substratos flexíveis / Martiane de Oliveira Silva ; orientadora: Patrícia Lustoza de Souza ; co-orientadora: Luciana Dornelas Pinto. – 2022.

85 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Elétrica, 2022.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Elétrica – Teses. 2. Células solares. 3. Substrato flexível. 4. Semicondutores III-V. I. Souza, Patrícia Lustoza de. II. Pinto, Luciana Dornelas. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Elétrica. IV. Título.

CDD: 621.3

Para minha querida vizinha Maria Euzébia,
cuja presença foi essencial na minha vida e
que deixou muita saudade.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por cuidar dos detalhes da minha vida e me dar o necessário para eu concluir essa etapa. Por colocar no meu caminho pessoas maravilhosas que cuidaram, ajudaram e tornaram possível esta conquista.

Agradeço a minha mãe, ao meu pai, aos meus irmãos, aos meus sogros e ao meu noivo por sempre acreditarem em mim, me dando apoio, suporte e sendo compreensivos.

À minha orientadora Patrícia Lustoza de Souza, por aceitar me orientar em um período turbulento de pandemia e por me ensinar tanto, sempre com muita paciência.

À minha co-orientadora Luciana, que não tenho palavras para descrever quão maravilhosa é. Serei eternamente grata por tudo que fez por mim. Por ter possibilitado a realização deste trabalho de inúmeras maneiras, principalmente acreditando em mim até quando nem eu acreditava e sendo muito compreensiva em vários momentos, inclusive no falecimento da minha avó, que foi um dos acontecimentos mais tristes da minha vida.

À Beatriz por me aconselhar, acompanhar e ensinar tanto ao longo de todo o desenvolvimento do trabalho.

Ao Daniel pelas reuniões e conversas que ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos queridíssimos do Labsem, Elaine, Rudy, Marcelo Lessa, Marcelinho, Pedro e Eleonora que me ajudaram quando precisei e me proporcionaram momentos e conversas muito legais.

À fofa da Clarissa que quase sem me conhecer me recebeu algumas vezes em sua casa para que eu pudesse frequentar o laboratório na pandemia, e no meio disto, me deu alegrias em momentos difíceis.

Por fim, agradeço também ao CNPq, à GALP e à PUC-Rio pelos auxílios, sem os quais este trabalho não seria desenvolvido.

Resumo

Silva, Martiane de Oliveira; De Souza, Patricia Lustoza; Pinto, Luciana Dornelas. **Metodologias para transferência de materiais e dispositivos fotovoltaicos III-V de forma reprodutível para substratos flexíveis.** Rio de Janeiro, 2022, 86 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A geração de energia fotovoltaica cresceu rapidamente em todo o mundo e está começando a contribuir com uma quantidade notável de produção de eletricidade no cenário mundial. Para desenvolver ainda mais o mercado fotovoltaico (FV), atrair mais empresas investidoras e torná-lo mais competitivo, os custos de produção ainda precisam ser reduzidos e a eficiência das células solares aumentada. Entre todas as tecnologias FV, as células solares de filme fino baseadas em materiais III-V são a tecnologia de maior sucesso e mais promissora para alcançar as mais altas eficiências de conversão de energia. Mesmo com a camada ativa na ordem de micrometros os fotovoltaicos de filmes finos são produzidos sobre substratos rígidos caros, mas indispensáveis como base cristalográfica e suporte mecânico na produção da camada ativa monocristalina. Entretanto, após a obtenção do filme fino FV o substrato original é totalmente dispensável pois não exerce nenhuma funcionalidade na célula. Desta forma, é crescente o interesse por tecnologias que permitam a comercialização de células solares sobre substratos leves, flexíveis e de baixo custo, ampliando não só a gama de aplicabilidades, mas também diminuindo os custos de produção, transporte e instalação. Este trabalho mostrará o desenvolvimento de uma metodologia geral para o processo de transferência de estruturas simples de filmes finos e estruturas de células solares completas de materiais III-V crescidos epitaxialmente por MOVPE (*Metal Organic Vapour Phase Epitaxy*). Materiais III-V foram transferidos para diferentes bases flexíveis e amostras contendo células solares III-V completas foram transferidas para substrato flexível de cobre obtido por eletrodeposição e para fita adesiva de cobre. As transferências foram realizadas com sucesso, sem danificar a estrutura e os contatos elétricos das células. Medidas de corrente tensão realizadas com simulador solar Sciencetech SF300A, com filtro AM1.5G, mostraram que as células

em substratos flexíveis quando comparadas com elas em substratos rígidos apresentaram poucas alterações nas figuras de mérito e eficiência de conversão. As bases testadas apresentaram aderência, flexibilidade e suporte mecânico esperados para os filmes finos testados e as células solares completas transferidas.

Palavras-chave

Células solares, substrato flexível, semicondutores III-V.

Abstract

Silva, Martiane de Oliveira; De Souza, Patricia Lustoza (Advisor); Pinto, Luciana Dornelas (Co-Advisor). **Methodologies for reproducibly transferring III-V materials and photovoltaic devices to flexible substrates.** Rio de Janeiro, 2022, 86 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Photovoltaic power generation has grown rapidly across the world and is starting to contribute a remarkable amount of electricity production on the world stage. To further develop the photovoltaic (PV) market, attract more investing companies and make it more competitive, production costs still need to be reduced and the efficiency of solar cells increased. Among all PV technologies, thin film solar cells based on III-V materials are the most successful and most promising technology to achieve the highest energy conversion efficiencies. Even with the active layer in the order of micrometers, thin film photovoltaics are produced on expensive rigid substrates, but indispensable as a crystallographic base and mechanical support in the production of the monocrystalline active layer. However, after obtaining the FV thin film, the original substrate is completely unnecessary, since it does not exert any functionality in the cell. In this way, there is a growing interest in technologies that allow the commercialization of solar cells on light, flexible and low-cost substrates, expanding not only the range of applicability, but also reducing production, transport and installation costs. This work will show the development of a general methodology for the transfer process of simple thin-film structures and complete solar cell structures of III-V materials epitaxially grown by MOVPE (*Metal Organic Vapour Phase Epitaxy*). III-V materials were transferred to different flexible bases and samples containing complete III-V solar cells were transferred to flexible copper substrate obtained by electrodeposition and to copper adhesive tape. The transfers were carried out successfully, without damaging the structure or the electrical contacts of the cells. Current voltage measurements, performed with a Sciencetech SF300A solar simulator, with AM1.5G filter, showed that cells on the flexible substrates, when compared to them on rigid substrates,

showed little changes in their figures of merit. The bases tested showed adhesion, flexibility and mechanical support expected for the thin films and complete solar cells transferred.

Keywords

Solar cells, flexible substrate, III-V semiconductors.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	21
1.1. Mercado e pesquisa de células fotovoltaicas	21
1.2. Células fotovoltaicas flexíveis III-V	29
1.3. Aplicações para células fotovoltaicas flexíveis	30
1.4. Transferência de materiais III-V de substratos rígidos para bases flexíveis	32
1.4.1. Bases flexíveis	32
1.4.2. Principais técnicas de transferência de materiais III-V para substratos flexíveis	33
1.4.2.1. Corrosão química completa do substrato	34
1.4.2.2. Epitaxial lift-off (ELO)	35
1.5. Objetivos e organização do trabalho	37
2 ASPECTOS TEÓRICOS	38
2.1. Dispositivos fotovoltaicos	38
2.2. Perdas em células solares fotovoltaicas	41
2.3. Limite de eficiência teórico de células fotovoltaicas de materiais III-V	43
2.4. Princípios básicos de eletrodeposição para obtenção da base flexível de cobre	44
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	48
3.1. Metodologia geral para obtenção de células flexíveis	48
3.2. Colagem e remoção do substrato temporário	49
3.3. Corrosão química do substrato rígido	52

3.4. Procedimentos para adesão de diferentes substratos flexíveis testados como base mecânica para filmes finos III-V	52
3.4.1. Base flexível de cobre obtida por eletrodeposição	52
3.4.2. Fita de cobre e fita Kapton utilizadas como base flexível	54
3.4.3. Base flexível de material PET revestido com ITO (PET-ITO)	54
3.5. Curva corrente-tensão (I-V) iluminada	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1. Calibração do processo de corrosão básica	56
4.2. Cobre flexível obtido por eletrodeposição	58
4.3. Colagem e descolagem do substrato temporário	61
4.4. Filmes metálicos sobre substratos flexíveis	62
4.4.1. Filmes metálicos sobre cobre eletrodepositado	62
4.4.2. Filmes metálicos sobre outras bases flexíveis	62
4.5. Material III-V sobre Cu eletrodepositado	63
4.6. Material III-V sobre fita de Cu e sobre fita Kapton	65
4.7. Material III-V transferido para Pet com ITO	65
4.8. Células solares III-V transferidas para duas diferentes bases flexíveis	66
4.9. Caracterização de células solares III-V flexíveis	68
4.9.1. Medidas de corrente e tensão (I-V)	68
4.9.2. Comparação entre a eficiência das células antes e após a transferência	68
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	72
5.1. Trabalhos futuros	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
ANEXO I	83

ANEXO II

84

ANEXO III

85

Lista de figuras

Figura 1 - Produção percentual mundial de módulos fotovoltaicos por região no período de 1990 a 2020) [9].	22
Figura 2 - Evolução anual da produção global de células fotovoltaicas [9].	23
Figura 3 – Instalação percentual fotovoltaica cumulativa global por região em 2020 [3].	24
Figura 4 - Evolução da fonte solar fotovoltaica no Brasil [19].	25
Figura 5 - Distribuição da matriz energética no Brasil [19].	26
Figura 6 - Potência instalada no Brasil [19].	27
Figura 7 - Eficiência de Laboratório [22].	28
Figura 8 - Aplicações de células solares flexíveis. Adaptado de [2, 6, 25, 33, 34].	31
Figura 9 - Estrutura de duas células solares III-V transferidas para material flexível. Adaptado de [49, 57].	35
Figura 10 - Corrosão lateral da camada sacrificial na técnica ELO [28].	36
Figura 11 - a) Estrutura com dez camadas de GaAs alternadas com camada sacrificial de AlGaAs. b) Esquema da célula montada após separação simultânea de todas as camadas de GaAs. Adaptado de [12].	36
Figura 12 - Junção pn no equilíbrio [90].	39
Figura 13 - Esquema do efeito fotovoltaico em uma célula solar de junção única [90].	39
Figura 14 - Circuito equivalente de uma célula solar a) ideal b) considerando os efeitos resistivos [90].	40
Figura 15 - Exemplo de curva I-V [90].	40
Figura 16 - Influência dos efeitos resistivos na curva IV. A Figura (a) mostra a influência da resistência em paralelo. A Figura (b) mostra a influência da resistência em série [91].	42

Figura 17 - Curva da eficiência máxima em função do gap de energia do material da homojunção [56].	43
Figura 18 - Eficiências limites de células solares de múltiplas junções para diferentes números de junções e espectros calculadas através do modelo de balanço detalhado [92].	44
Figura 19 - Esquema de uma célula eletrolítica [98].	45
Figura 20 - Facilidade de descarga em eletrólise aquosa.	46
Figura 21 - Etapas para obtenção de células solares com transferência de substrato.	49
Figura 22 - Processo de colagem da amostra no substrato temporário.	50
Figura 23 - Processos de descolagem da amostra segundo fabricante HT-10.10 [106].	51
Figura 24 - Cuba eletrolítica (a) e camada de cobre eletrodepositada sobre diferentes superfícies (b).	53
Figura 25 - Montagem para medir a curva corrente-tensão [90].	55
Figura 26 - Medida de corrente x tensão de uma célula solar III-V sob a luz do simulador solar Sciencetech SF300A com filtro AM1.5G (a); imagem ampliada da célula rígida (b) e célula flexível (c).	55
Figura 27 - Solução para corrosão em banho térmico digital (A) e amostras em barca de teflon (B).	57
Figura 28 - Corrosão por ataque básico em amostra de GaAs com filme de Ti (A) e filme de Au (B) simulando III-V; e estrutura III-V com camada de AlGaAs com etch stop layer (C).	58
Figura 29 - Amostras utilizadas para aprimoramento do sistema de eletrodeposição.	60
Figura 30 - Amostra de 2" com Cu eletrodepositado sobre filme fino de Au (simulando III-V).	60
Figura 31 - Amostra de filme fino III-V colado sobre base temporária de vidro após a corrosão do substrato original de GaAs.	61
Figura 32 - Sequência de transferência de filme fino de ouro de 2" de um substrato de GaAs para cobre flexível obtido por eletrodeposição.	62
Figura 33 - Amostra de (A) filme fino de Au simulando materiais III-V sobre (B) fita adesiva de Cu.	63

Figura 34 - Estrutura III-V em base flexível de cobre eletrodepositado.	64
Figura 35 - Flexibilidade e curvatura de estrutura III-V em substrato flexível de cobre eletrodepositado.	64
Figura 36 - Fita de cobre (a); filmes III-V sobre fita de cobre (b,c,d); fita Kapton (e); filmes III-V sobre fita Kapton (f,g,h).	65
Figura 37 - PET-ITO (a); material III-V sobre base flexível de PET-ITO sobre a bancada (b) e (c).	66
Figura 38 - Representação das estruturais das amostras transferidas para bases flexíveis [88].	66
Figura 39 - Exemplo de amostra processada com 11 células solares III-V em $\frac{1}{4}$ de substrato de 2".	67
Figura 40 - Células solares III-V transferidas para base flexível de cobre eletrodepositado (Amostra A e Amostra B) e fita adesiva de cobre (Amostra C e Amostra D).	67
Figura 41 - Curvas I-V das células solares das amostras A e B rígidas e flexíveis sob iluminação.	69
Figura 42 - Curvas I-V das células solares das amostras C e D rígidas e flexíveis sob iluminação.	69
Figura 43 - Tamanhos de células na amostra [90].	83
Figura 44 - Máscara da célula com base de cobre eletrodepositado [90].	84
Figura 45 - Máscara da célula com base de fita de cobre [90].	85

Lista de tabelas

Tabela 1 - Diferentes bases flexíveis utilizadas como substrato.	32
Tabela 2 - Eficiência de estruturas fotovoltaicas sobre diferentes substratos flexíveis.	33
Tabela 3 - Metodologia geral, procedimentos e variáveis para transferência III-V para base flexível.	48
Tabela 4 - Procedimentos de colagem sugeridos pelo fabricante da cola [106].	51
Tabela 5 - Tempo de eletrodeposição, pH inicial (pHi) e final (pHf), e espessuras obtidas sobre diferentes materiais usando eletrólito de sulfato de cobre (0,5 mol/L) e corrente de 0,1 A.	59
Tabela 6 - Figuras de mérito extraídas das curvas I-V medidas nas amostras A, B, C, D, sob a luz do simulador solar Sciencetech SF300A com filtro AM1.5G.	68
Tabela 7 - Percentual de alteração das características elétricas.	700

Lista de abreviaturas e siglas

Abraceel – Associação Brasileira dos Comercializadores de Energia

ABSOLAR – Associação Brasileira de Energia Solar Fotovoltaica

Aneel – Agência Nacional de Energia Elétrica

AlAs – Arseneto de alumínio

AlGaAs – Arseneto de gálio alumínio

AM0 – Espectro solar extraterrestre

AM1.5D – Espectro solar terrestre direto

AM1.5G – Espectro solar terrestre global

Au – Ouro

a-Si – Silício amorfo

CAGR – Compound annual growth rate

CO₂ – Gás carbônico

Cu – Cobre

ELO – *Epitaxial lift-off*

FF – *Fill factor* (Fator de preenchimento)

FV – Fotovoltaico

GaAs – Arseneto de Gálio

Ge – Germânio

GW – Giga watt

Gt – Gigatonelada

GPS – Sistema de posicionamento global

HF – Ácido fluorídrico

H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio

IBOPE – Instituto Brasileiro de Opinião Pública e Estatística

InGaAs – Arseneto de gálio índio

InGaP – Fosfeto de gálio índio

InP – Fosfeto de índio

ITO – Óxido de estanho dopado com índio

kW – kilowatt

LED – Diodo Emissor de Luz

MJ – Multijunção

MJSC – Células Solares de Junções Múltiplas

Mono-Si – Silício monocristalino

MWp – Megawatt-pico

Ni – Níquel

NH₄OH – Hidróxido de Amônio

N₂O₄ – Tetróxido de nitrogênio

PDA – Personal digital assistants

P&D – Pesquisa e desenvolvimento

PEN – Poli (etileno naftalato);

PET – Poli (etileno tereftalato)

Poli-Si – Silício policristalino

RF – Radiofrequência

SFI – Sistemas fotovoltaicos integrados

Si – Silício

SiO₂ – Dióxido de silício

SRH – *Schockley-Read Hall*

TFSC – Célula solar de filme fino

Ti – Titânio

*“Você ganha força, coragem e confiança
através de cada experiência em que você
realmente para e encara o medo de frente.”*

Eleanor Roosevelt

Introdução

O custo da energia oscila em todo o mundo mediante o impacto de uma variedade de fatores, incluindo controles geopolíticos, nacionais e internacionais, disputas econômicas e a futura escassez dos recursos fósseis disponíveis [1]. Estes fatores justificam o crescente interesse pela mudança da matriz energética mundial, atualmente muito dependente da queima de combustíveis fósseis, para fontes de energia renováveis, como fotovoltaica, eólica, hídrica, maremotriz e geotérmica [2].

A parcela da geração global de energia elétrica proveniente de combustíveis fósseis é muito significativa. Cerca de 38% do fornecimento mundial de eletricidade em 2019 ainda dependia da queima de carvão [2]. A energia solar tem sido apontada como a fonte mais promissora de energia limpa, uma vez que o mundo recebe diariamente uma quantidade abundante de radiação solar suficiente para atender a grande demanda anual global de energia. Considerando o contexto energético em todo o mundo, as células solares têm sido muito estudadas nas últimas décadas [3]. A expectativa é que a capacidade de energia fotovoltaica (FV) instalada mundialmente ultrapasse 8.000 GW até 2050, fornecendo energia para a população mundial em constante crescimento [4]. Após muitos anos de pesquisa e desenvolvimento (P&D) associados a incentivos governamentais, o preço médio por watt de um painel fotovoltaico, que ultrapassava 100 dólares em 1975, caiu nos últimos anos [2], chegando a menos de 50 centavos de dólares atualmente [5].

Como resultado, a geração de energia fotovoltaica cresceu rapidamente em todo o mundo e está começando a contribuir com uma quantidade notável de produção de eletricidade, fruto da melhora das eficiências das células solares ao longo dos anos [1, 6].

1.1.

Mercado e pesquisa de células fotovoltaicas

A energia solar fotovoltaica é a fonte energética que mais cresce no mundo [7]. Inicialmente, o desenvolvimento da tecnologia apoiou-se na busca, por empresas do setor de telecomunicações, de fontes de energia para sistemas instalados em localidades remotas. O segundo agente impulsionador foi a chamada “corrida espacial”. A célula fotovoltaica era, e continua sendo, o meio mais adequado (menor custo, peso e segurança) para fornecer a quantidade de energia necessária para longos períodos de alimentação de equipamentos eletroeletrônicos no espaço [8].

A crise do petróleo, ocorrida em 1973, intensificou o interesse de empresas petrolíferas americanas em aplicações terrestres para a energia solar fotovoltaica. Mas para tornar a geração de energia economicamente viável seria necessário reduzir em até 100 vezes o custo de produção das células fotovoltaicas em relação ao custo daquelas usadas em aplicações espaciais. Rapidamente, em 1978, a produção da indústria fotovoltaica no mundo já ultrapassava a marca de 1

MWp/ano, e 20 anos depois atingiu a marca de 150 MWp, sendo o silício majoritário dentre os materiais utilizados [8].

No final da década de 90, políticas governamentais da Alemanha e do Japão, com o compromisso de reduzir a emissão de CO₂, contribuíram com o crescimento desse mercado. No entanto, o grande salto no desenvolvimento do setor se deu com o rápido aumento da produção chinesa, observado desde 2006, que atualmente é líder na fabricação de módulos fotovoltaicos [8]. Como pode ser observado na Figura 1, cerca de 82% da produção global de módulos fotovoltaicos foi proveniente da Ásia no ano de 2010 aumentando para 92% em 2020, sendo 95% da produção mundial baseada em silício. Atualmente 84% dos painéis fotovoltaicos produzidos no mundo são fabricados com silício monocristalino [1, 9].

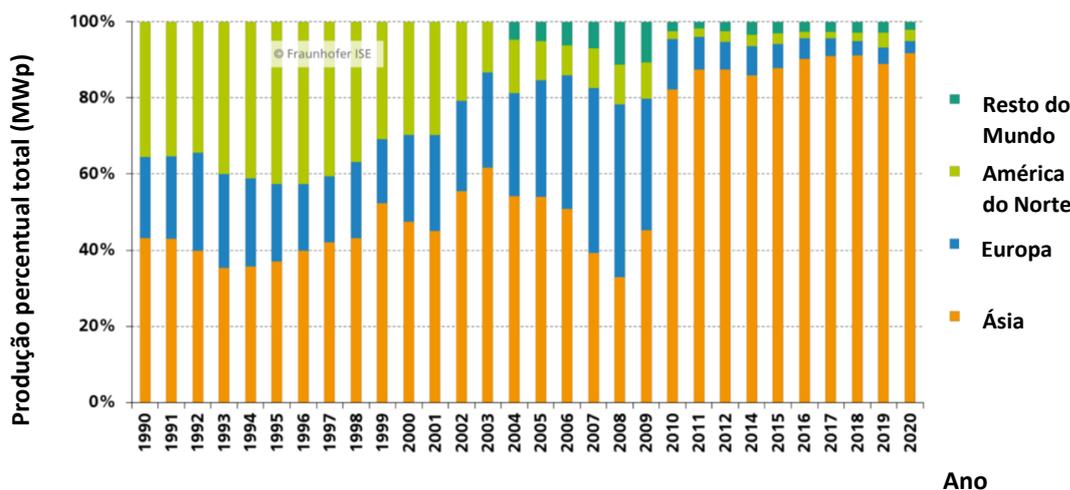


Figura 1 - Produção percentual mundial de módulos fotovoltaicos por região no período de 1990 a 2020) [9].

Embora abundante na Terra, a energia solar para produção de energia elétrica ainda é pouco explorada. Porém, esse cenário vem mudando na última década. O mercado fotovoltaico está apresentando uma rápida expansão e mudando de um modelo orientado por subsídios para um modelo de preços competitivos. A taxa de crescimento anual composta (*compound annual growth rate* - CAGR) mostra que as instalações fotovoltaicas cumulativas, incluindo fora da rede (*off-grid*), tiveram o crescimento de 34% entre o ano de 2010 a 2020 [9].

A Figura 2 apresenta a evolução da produção mundial de células fotovoltaicas entre 2010 e 2020. Em 2012, a produção global de células alcançou o marco de 36,2 GWp, que equivale a mais de duas vezes e meia a potência da usina hidrelétrica de Itaipu, a maior central de produção de energia elétrica do Brasil. Esse marco quadruplicou em 2020, atingindo cerca de 145 GWp produzidos [8, 9].

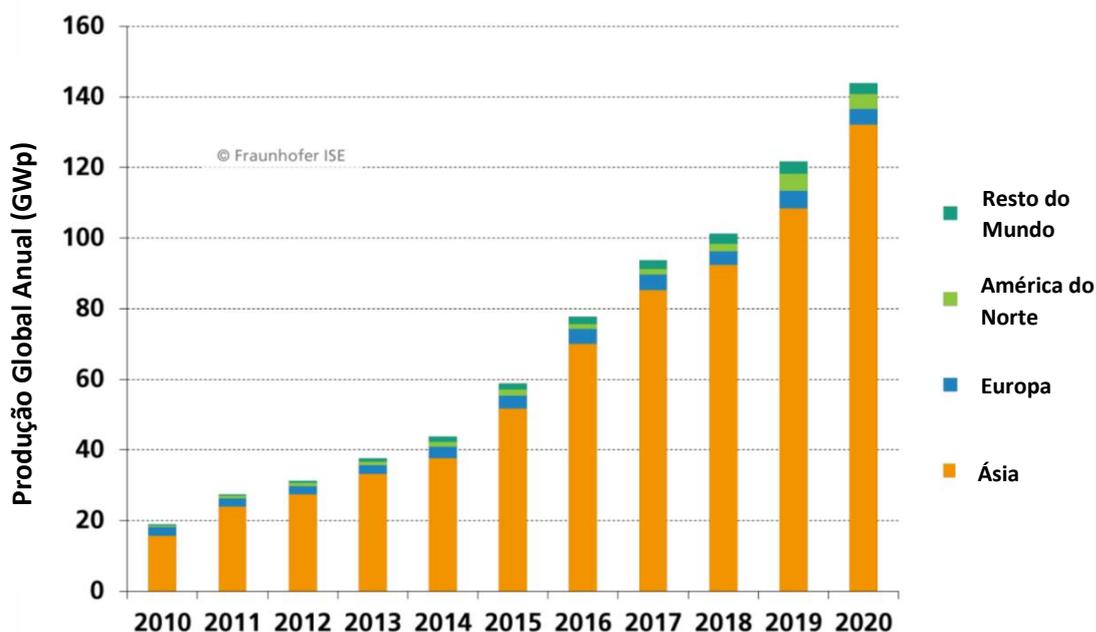


Figura 2 - Evolução anual da produção global de células fotovoltaicas [9].

Em muitos mercados a geração solar fotovoltaica já alcança o ponto de inflexão onde a fonte renovável é mais competitiva do que qualquer outra fonte de geração [9]. Isso se deve a sucessivos recordes de queda de custo de produção e preço de aquisição em distintos mercados, colocando a energia solar fotovoltaica na agenda de trabalho dos planejadores energéticos e promotores da sustentabilidade [7]. O total de instalações acumuladas atingiu 708 GWp no final do ano de 2020, incluindo sistemas fotovoltaicos ligados à rede (*on-grid*) e fora da rede que utilizam baterias (*off-grid*) [10]. Os cinco países com maior produção fotovoltaica são, respectivamente, China, Estados Unidos, Japão, Alemanha e Índia. Juntos correspondem a cerca de 71% dos sistemas fotovoltaicos instalados no mundo (Figura 3).

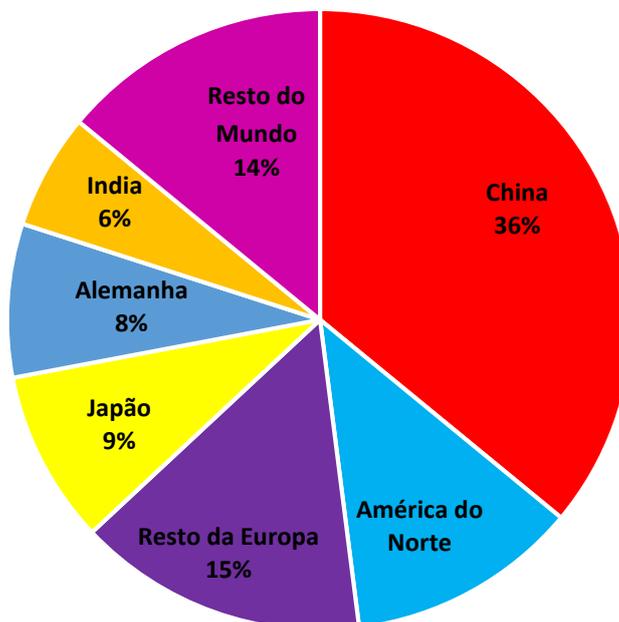


Figura 3 – Instalação percentual fotovoltaica cumulativa global por região em 2020 [3].

Entre 2010 e hoje, o custo médio global de investimento fotovoltaico por kW instalado caiu 74%. Espera-se uma queda semelhante para 2030, e para 2050 a redução poderá superar 80%. Com isso, a estimativa para o ano de 2030 é de cerca de 2500 GW, e para o ano de 2050 de mais de 8500 GW, respectivamente 13% e 25% da matriz global de geração. Nessa revolução energética competitiva todos os mercados regionais apresentarão crescimento. Estima-se que até 2030, o mercado da América Latina alcance cerca de 100 GW de capacidade instalada, enquanto a Ásia, destacando a China, continuará liderando com 65% da capacidade global instalada e com sua dinâmica impactando o mercado global [4].

O mercado solar fotovoltaico global deverá superar US\$165 bilhões para que até 2050 seja implantada uma capacidade instalada de mais de 8.000 GW, que pode potencialmente mitigar uma quantidade significativa de emissões (4,9 Gt CO₂). Os investimentos em energia solar fotovoltaica aumentaram de cerca de US\$ 77 bilhões em 2010 para US\$ 114 bilhões em 2018. A previsão é que o investimento médio anual seja de US\$ 165 bilhões por ano até 2030, e de cerca de US\$ 190 bilhões por ano nas décadas restantes até 2050. Dentre os continentes, a Ásia se destaca com mais da metade da produção mundial de energia solar fotovoltaica e investimentos médios anuais de cerca de US\$ 113 bilhões por ano no período até 2050, seguidos pela América do Norte com US\$ 37 bilhões por ano e Europa com US\$ 19 bilhões por ano. Os mercados emergentes em regiões como Oriente Médio e Norte da África precisariam de investimentos anuais de US\$ 2 bilhões por ano. Na América Latina estima-se uma média de US\$ 7 bilhões por ano até 2050 [4, 7].

O mercado fotovoltaico brasileiro encontra-se em constante expansão nos últimos anos. Segundo dados da Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel) e da Associação Brasileira de Energia Solar Fotovoltaica (ABSOLAR) [11, 12], foram movimentados R\$ 4,8 bilhões no período entre 2012 e 2020, sendo que atualmente são mais de 10 mil empresas que integram o setor no país. Em 2018, foram instalados no Brasil 35.540 sistemas fotovoltaicos, mostrando uma expansão de

172% da geração distribuída, que apresentou um crescimento de mais de 212% em 2019 com 110.997 sistemas instalados em todo o país, entre mini e micro geradores.

Incentivados por linhas acessíveis de financiamento de energia solar e a garantia de redução na conta de luz, mais consumidores aproveitaram para obter sua independência energética. Desde 2012, ano em que a Aneel promulgou as regras do segmento, a tecnologia começou a ganhar espaço [11], e hoje é o sonho de consumo de 90% dos brasileiros, segundo pesquisa do IBOPE encomendada pela Associação Brasileira dos Comercializadores de Energia (Abraceel) [13]. Conseqüentemente, o Brasil apresenta grandes evoluções no ranking global das energias renováveis (Figura 4) e tem grande potencial econômico e de transformação social no cenário brasileiro devido a projetos existentes que buscam a democratização da energia solar para consumidores de todas as faixas de renda e classes sociais. Cálculos da ABSOLAR demonstram que, até 2035, serão gerados mais de R\$13,3 bilhões em benefícios líquidos para todos os consumidores brasileiros, pois com o aumento dos prossumidores (consumidores que geram e injetam energia na rede) há o alívio na operação da rede, redução da necessidade de novas linhas de transmissão, redução da necessidade de novas usinas de geração, além de menores impactos e custos ambientais. Com isso, as companhias de energia elétrica podem evitar custos futuros, além de melhorar o serviço de distribuição de energia para os demais consumidores, reduzir gastos que são debitados na conta de luz e evitar a bandeira vermelha [14, 15].

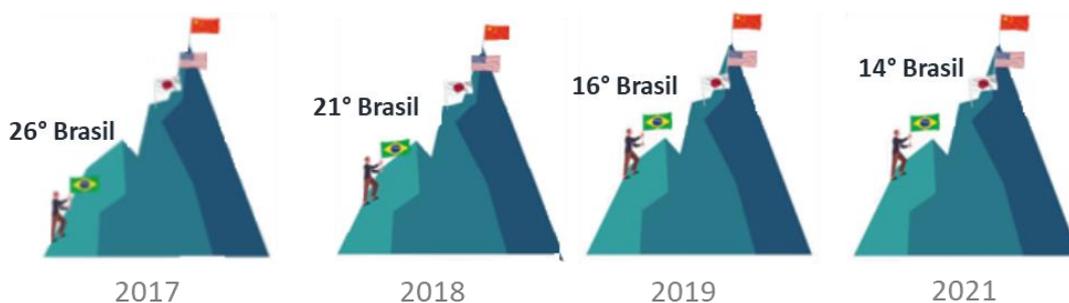


Figura 4 - Evolução da fonte solar fotovoltaica no Brasil [19].

O Brasil tem uma matriz energética com uma participação de fontes de energia renováveis de 79,6% (Figura 5). O total de potência fotovoltaica instalada no país até novembro de 2021 foi de 12.192 MW, sendo 4.574 MW proveniente de geração centralizada, correspondente à participação de 2,4% na matriz elétrica, e 7.617 MW de geração distribuída (Figura 6). Ambas as modalidades de geração fotovoltaica apresentam crescimento expressivo desde 2016. Atualmente, apenas 0,6% dos consumidores possuem sistemas fotovoltaicos instalados, totalizando 485 mil prossumidores. De todos os investimentos em energia solar de pequeno e médio porte realizados, 12,4% foram feitos por produtores rurais, o equivalente a R\$ 2,9 bilhões. Contudo, esses números são baixos se comparados aos de países que tem recursos solares inferiores e são líderes no ranking mundial de sistemas instalados [15-17]. Se todo o potencial de geração de energia elétrica nos telhados residenciais do Brasil fosse aproveitado com sistemas solares, produziríamos 2,3 vezes mais eletricidade que o necessário [18].

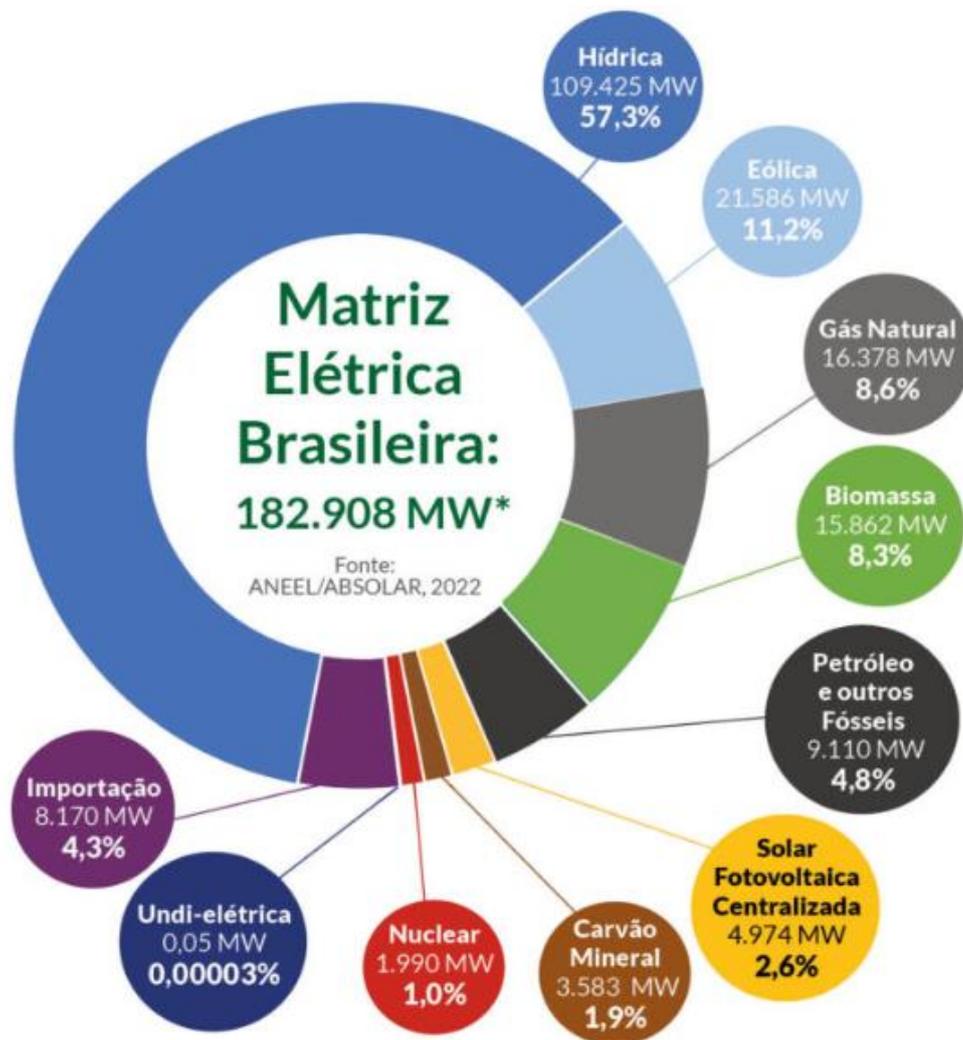


Figura 5 - Distribuição da matriz energética no Brasil [19].

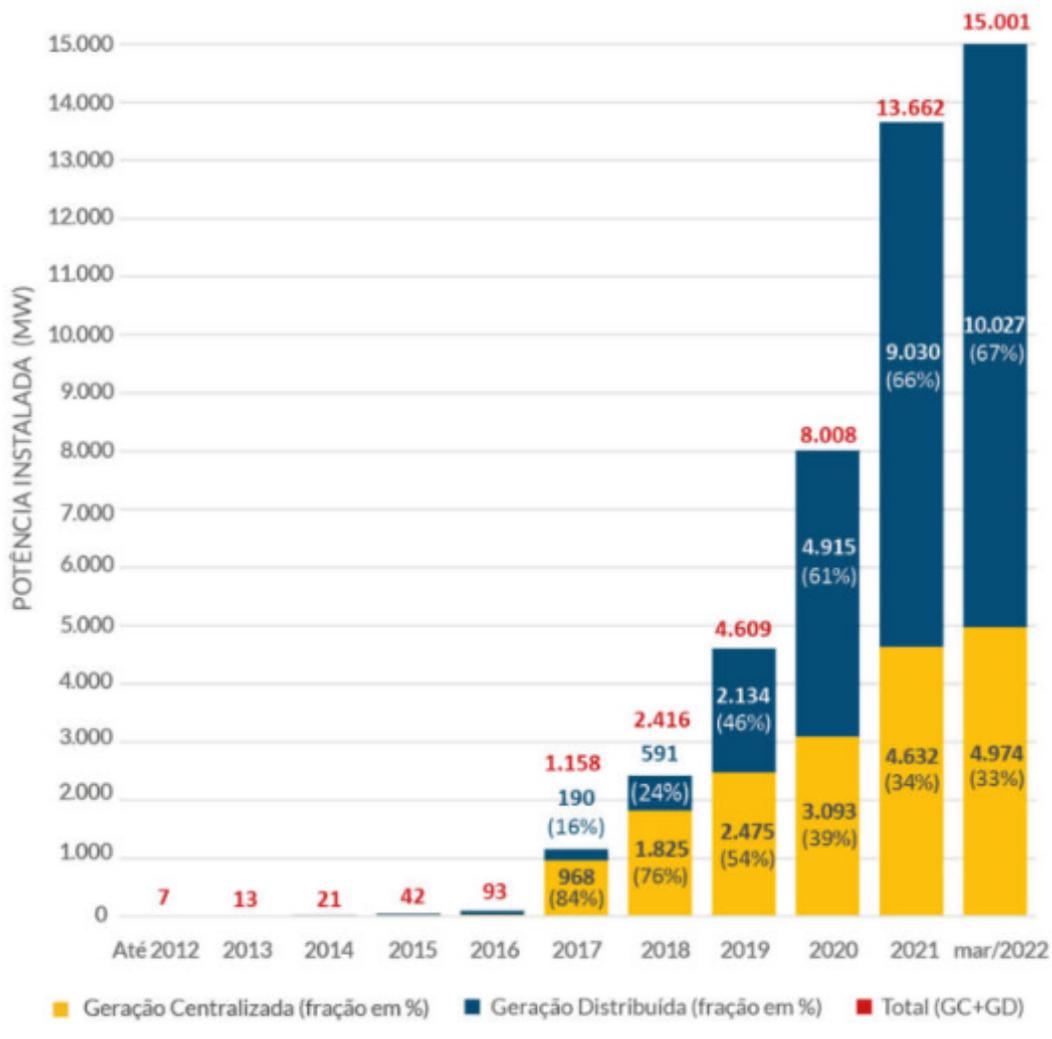


Figura 6 - Potência instalada no Brasil [19].

A história das células solares fotovoltaicas tem origem em 1954, nos laboratórios da companhia Bell Laboratories, onde nascia o primeiro dispositivo no formato que conhecemos hoje, uma junção pn de material semiconductor. O dispositivo pioneiro era feito de silício monocristalino (mono-Si) e convertia a energia solar diretamente em energia elétrica com uma eficiência de 6% através do efeito fotovoltaico [8]. Desde então, o desempenho desses dispositivos tem crescido, impulsionado por investimentos em pesquisa e desenvolvimento de companhias, governos e instituições do mundo inteiro [20].

A Figura 7 mostra as melhores eficiências de diferentes tecnologias obtidas em laboratórios, onde podemos observar que desde o final da década de 1980 as maiores eficiências são das células de materiais III-V, atributo advindo das suas características únicas, como alta cristalinidade e forte absorção óptica. Hoje, o recorde de eficiência de conversão em laboratório é de 47,1% com células solares de materiais III-V com seis junções (concentração de radiação de 143 sóis com espectro terrestre AM1.5D) [21].

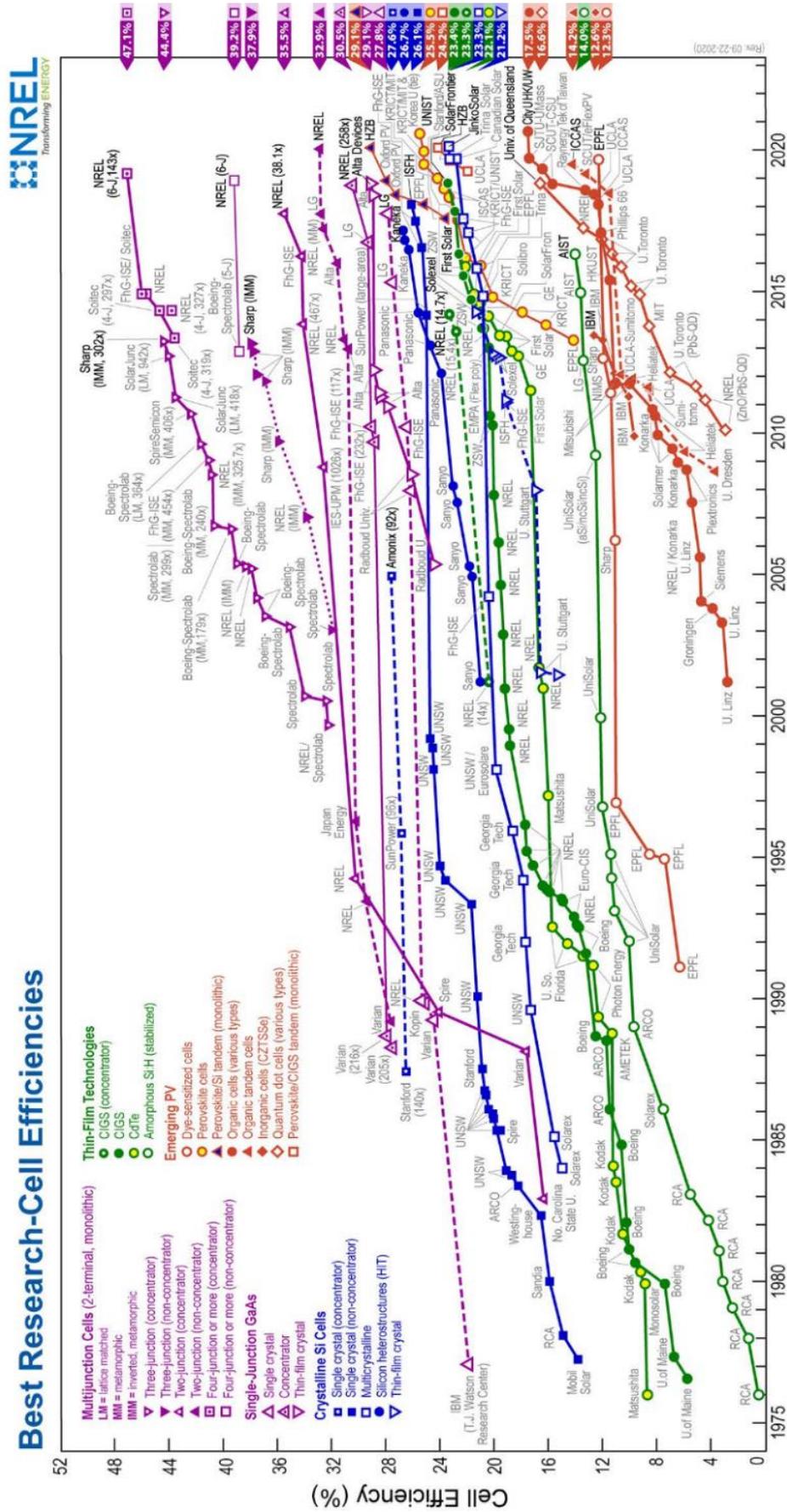


Figura 7 - Eficiência de Laboratório [22].

1.2.

Células fotovoltaicas flexíveis III-V

Os preços atuais dos módulos solares fabricados com células solares fotovoltaicas de semicondutores III-V, ainda rígidos, geralmente excedem US\$ 150/W [5], e uma única célula, usada para montagem do módulo, pode chegar a custar US\$200, dependendo da área do substrato em que o dispositivo é produzido [23]. Para desenvolver ainda mais o mercado FV, atrair mais indústrias e torná-lo mais competitivo, os custos devem ser ainda mais reduzidos e a eficiência das células solares deve ser aumentada, a fim de superar a paridade da rede [24].

Entre todas as tecnologias FV flexíveis, as células solares de filme fino baseadas em materiais III-V é a tecnologia de maior sucesso e mais promissora para alcançar as mais altas eficiências de conversão de energia. Em particular, as células solares baseadas em multijunção (MJ) III-V fazem o melhor uso do espectro solar de banda larga, utilizando várias subcélulas com diferentes *gaps* de energia acopladas óptica e eletricamente. Seu desempenho é constantemente melhorado por um aumento absoluto de eficiência de aproximadamente 1% por ano, em laboratório. No entanto, a falta de uma técnica de fabricação escalonável e econômica inibe sua posterior comercialização para aplicações terrestres [1, 2, 25].

Células solares fotovoltaicas de filmes finos III-V vêm apresentando excelentes eficiências. Recentemente, a Alta Devices Inc. obteve células de arseneto de gálio (GaAs) de junção única com eficiência que se aproximou do limite teórico, cerca de 28,8% sob iluminação AM1.5G [26]. Contudo, para células flexíveis de materiais III-V a maior eficiência observada foi para uma estrutura de tripla junção composta por InGaP/GaAs/InGaAsNSb com eficiências de 43,5% sob iluminação de 400 a 600 sóis, mantendo eficiências acima de 43% sob condições de 1000 sóis [27].

Mesmo com a camada ativa na ordem de micrometros os fotovoltaicos de filmes finos são produzidos sobre bases rígidas. Entretanto, após a obtenção do filme fino FV o substrato original é totalmente dispensável pois não exerce nenhuma funcionalidade na célula. Desta forma, é crescente o interesse por tecnologias que permitam a comercialização de células solares sobre substratos poliméricos leves, flexíveis e de baixo custo, ampliando a gama de aplicabilidades. Juntamente com a tecnologia de baterias em rápido avanço, espera-se que as células e painéis solares flexíveis sejam integrados facilmente a produtos e locais que necessitam de leveza e flexibilidade mecânica como teto de automóveis, bicicletas elétricas, drones, guarda-chuvas dobráveis, barracas de acampamento, tendas, entre muitas outras aplicações. Como as células de filmes finos podem ser facilmente moldadas em várias formas e tamanhos com base na necessidade de uma aplicação específica, os módulos mecanicamente resistentes e flexíveis feitos de células de filmes finos oferecem uma solução de fonte de energia extremamente atraente para muitos produtos externos, nos quais o peso total e a resiliência ao impacto mecânico são cruciais [2].

Além da possibilidade de diversas aplicabilidades, o desenvolvimento de células solares sobre substratos flexíveis e baratos pode diminuir não só os custos de produção, como também de transporte e instalação. A fabricação de painéis em rolo tem inúmeras vantagens e irá minimizar o preço do sistema completo de forma a contribuir com a expansão do setor FV [1, 28, 29].

1.3.

Aplicações para células fotovoltaicas flexíveis

Atualmente, sistemas fotovoltaicos com células solares flexíveis localizados longe de qualquer conexão à rede apresentam grande potencial econômico, pois os consumidores frequentemente usam entretenimento onipresente, comunicação de voz e dados, monitoramento de saúde, emergência e funções de vigilância, todos dependentes de protocolos e serviços sem fio. Conseqüentemente, dispositivos eletrônicos portáteis como telefones celulares, assistentes digitais pessoais (*personal digital assistants* - PDAs), câmeras, sistemas de posicionamento global (GPS) ou notebooks precisam de um fornecimento de energia sem fio, móvel e sustentável para a recarga das baterias. O tamanho e a potência de saída de tais sistemas variam em uma faixa considerável de vários quilowatts a menos de um watt. Eles têm um *layout* comum composto por baterias de armazenamento e sistemas eletrônicos de condicionamento de energia, bem como os próprios módulos solares que podem ser integrados em diversas aplicações [6].

Desde 2000, estudos de design de células solares integradas em roupas têm sido regularmente apresentados em feiras e exposições de tecidos inteligentes ou roupas inteligentes, como as feiras Avantex em Frankfurt, Alemanha ou o Fórum de Inovação Nixdorf [6]. Essa aplicação específica é nomeada como sistema fotovoltaico integrado com roupa. Como exemplificam as Figuras 8a, 8c e 8g, jaquetas, casacos, mochilas, guarda-chuvas e outros acessórios, camisetas e bonés oferecem uma área maior e mais exposta para sistemas fotovoltaicos integrados (SFI) do que os dispositivos portáteis, cada vez menores. Sob a luz do sol, um smartphone típico pode ser carregado em cerca de 50% em uma hora. Porém, ainda que os consumidores e a indústria de roupas pareçam estar muito interessados em energia fotovoltaica integrada em roupas, o advento de produtos reais no mercado foi prejudicado e atrasado pela disponibilidade e desempenho limitados de células solares flexíveis. [6, 25].

Com o intuito de reduzir a emissão de CO₂ por automóveis de passageiros, é essencial desenvolver uma fonte de energia alternativa para os carros do futuro. A energia solar é uma candidata promissora porque os veículos elétricos e híbridos são equipados com baterias que podem ser carregadas com eletricidade gerada por painéis fotovoltaicos [30]. Várias empresas automobilísticas começaram a integrar painéis solares nos tetos de carros elétricos como fonte suplementar de carregamento. Conforme mostrado na Figura 8b, um Toyota Prius tem painéis solares integrados no capô do compartimento do motor, teto da cabine de passageiros e no porta-malas [2].



Figura 8 - Aplicações de células solares flexíveis. Adaptado de [2, 6, 25, 33, 34].

Por causa de seu peso significativamente reduzido, alta eficiência de conversão, excelente estabilidade e propriedades mecânicas exclusivas, células solares III-V flexíveis podem ser aplicadas em muitas áreas, incluindo aeroespacial, aeronáutica e ciências da vida [25].

Na aplicação aeroespacial, deve-se levar em consideração que o espaço é um ambiente hostil. Suas características de alto vácuo, radiações intensas e ciclos de temperatura trazem desafios adicionais para implementações de células solares [31]. Desde a primeira aplicação extraterrestre, com o lançamento do primeiro satélite movido a energia solar, Vanguard I em 1958 (Figura 8d) [32], as células solares se tornaram as fontes de alimentação mais utilizadas para aplicações espaciais. Atualmente, células solares III-V de multi-junções (MJ), com eficiências que ultrapassam 30%, têm maior ascendência devido a muitas de suas características intrínsecas, como adaptação mais robusta à radiação no ambiente espacial, alta eficiência de conversão e degradação de desempenho extremamente baixa com mudanças de temperatura. Além disso, os altos coeficientes de absorção óptica dos semicondutores III-V com *gap* de energia direto levam a células FV de filmes finos com alta potência por peso [25].

No setor aeronáutico, há um aumento da demanda por aeronaves que possam operar longe de grandes aeroportos e com menores suprimentos de combustível. Com isso, os veículos aéreos movidos a energia solar se apresentam como uma solução ideal [25]. Essa solução foi apresentada após 7 anos de trabalho em 2009 na Suíça para 800 pessoas em forma de protótipo do avião Solar Impulse 1 [33]. Em 2016, o Solar Impulse 2 (Figura 8e) completou a primeira circum-navegação da Terra feita por uma aeronave de asa fixa movida somente por energia

solar, percorrendo 40.000 km sem combustível. Para isso, células solares de filme fino III – V MJ foram integradas à asa, de modo a serem flexíveis o suficiente para resistir a deformações e vibrações.

Em Ciências da Vida, estudos de implantes experimentais foram reportados [25]. Na Figura 8f está um dispositivo de controle e coleta sem fio usando radiofrequência (RF) composto por células solares de duas junções baseadas em InGaP/GaAs e LEDs inorgânicos injetáveis em microescala. Esse aparato foi utilizado como recurso para estudos em optogenética, que utiliza sinais luminosos para controlar e identificar precisamente atividades cerebrais de animais. Outra aplicação foi a utilização de um sistema FV integrado a um marcapasso (Figura 8h), para a alimentação de sua bateria. [25, 34].

1.4.

Transferência de materiais III-V de substratos rígidos para bases flexíveis

Vasta revisão bibliográfica aponta diversas vantagens e aplicabilidades para células solares sobre substratos flexíveis como descrito em 1.3 [29, 35-46]. Além disso, as bases flexíveis poliméricas podem ter funcionalidade adicional e evitar a redução de eficiência causada pelo aquecimento dos dispositivos fotovoltaicos durante o funcionamento [6, 30]. O grande desafio para o desenvolvimento desta tecnologia é a baixa temperatura de fusão da maioria das bases poliméricas existentes, enquanto os processos de obtenção das camadas ativas das estruturas fotovoltaicas exigem temperaturas acima de 500 °C. O substrato original tem grande importância como base cristalográfica e suporte mecânico no processo de crescimento epitaxial ou em qualquer outro método de obtenção de filmes fotovoltaicos, porém, após esse processo, ele se torna dispensável para a montagem da célula solar, por não desempenhar funcionalidades [1, 47-49]. Com base neste contexto, a metodologia de transferência do substrato original rígido para um flexível se mostra como a de maior probabilidade de êxito para avanços tecnológicos em fotovoltaicos sobre materiais alternativos e leves. A transferência de filmes finos sobre substratos rígidos para substratos leves, flexíveis e de baixo custo vem ganhando atenção nos últimos anos.

1.4.1.

Bases flexíveis

Diferentes materiais estão sendo testados como substratos flexíveis, e os mais referenciados estão listados na Tabela 1.

Polímeros	Referências	Outros materiais	Referências
Poliimididas	[48-52]	Cobre eletrodepositado	[20, 56, 57]
*PET-ITO***	[47, 50, 53-55]	Fitas plásticas metalizadas	[58, 59]
**PEN-ITO	[54]	Fita Kapton (poliimida)	[60-62]

Tabela 1 - Diferentes bases flexíveis utilizadas como substrato.

*PET: poli (etileno tereftalato); ** PEN: poli(etileno naftalato);

***ITO (óxido de estanho dopado com índio) – fina camada sobre PET ou PEN

Mesmo com temperaturas de fusão relativamente altas, PET (250 °C) [50] e poliimidas (500 °C) [50] estão no limite ou bem abaixo da temperatura de deposição dos materiais fotovoltaicos, como silício amorfo (a-Si) (250 °C), silício monocristalino (mono-Si) (900 °C), silício policristalino (poli-Si) (620 °C) [47]; GaAs policristalino (750 °C), GaAs monocristalino (650 °C) [47]; ou de recristalização para materiais absorventes de *Thin Film Solar Cells* (TFSCs). Para superar estes desafios diferentes técnicas de transferência vêm sendo estudadas e as mais promissoras serão descritas em 1.3.2. Estruturas fotovoltaicas já foram testadas sobre flexíveis com excelentes resultados, como mostra a Tabela 2.

Camada ativa fotovoltaica	Substrato flexível	Eficiência (%)	Referência
GaAs (junção única)	folhas de Al	9-11	[63]
GaAs (junção única)	PET	20,5	[64]
InGaP/GaAs	poliimida	28-32	[49]
GaInP/GaInAs	Kapton	21-28	[60]
GaInP/GaAs/InGaAs	cobre	35	[57]
CIGS	poliamida	15	[48]
CIGS	poliimida	17,5	[65]
CIGS	flexíveis	20	[66]
Si	flexíveis	24	[67]

Tabela 2 - Eficiência de estruturas fotovoltaicas sobre diferentes substratos flexíveis.

1.4.2.

Principais técnicas de transferência de materiais III-V para substratos flexíveis

É um desafio encontrar métodos de fabricação de células solares de filmes finos em substratos flexíveis devido às diferenças das propriedades mecânicas, térmicas e químicas dos materiais [47]. Metodologias inovadoras buscam

alternativas para esses problemas. A remoção do substrato no qual o material foi depositado é uma etapa chave [49, 68] nos processos de transferência e uma das mais delicadas dentro do processo de fabricação de células solares maleáveis. Independente da arquitetura da heteroestrutura epitaxial e da técnica de fabricação, a literatura destaca que o substrato pode ser removido por duas formas distintas: por corrosão química completa [49, 57, 69] ou através da técnica *epitaxial lift-off* (ELO) [47, 58, 61, 70, 71] com uma camada sacrificial. As duas técnicas com suas vantagens, desvantagens e desafios serão descritas abaixo.

1.4.2.1.

Corrosão química completa do substrato

A retirada do substrato original e a estabilização do filme fino sobre um substrato flexível são duas etapas distintas e críticas dentro do processo de obtenção de células solares em materiais leves e maleáveis. Trabalhar simultaneamente com essas duas variáveis não é indicado. É fundamental o domínio da técnica de retirada do substrato de origem para posteriormente se trabalhar com os processos de adesão. O substrato sobre o qual o material fotovoltaico foi obtido pode ser totalmente corroído ou removido [72-79]. O uso da técnica de corrosão seletiva completa do substrato é bem mais simples [69, 77, 78] que a empregada na *Epitaxial Lift-off* (ELO) [69, 77, 78]. A amostra, aderida a um substrato hospedeiro (normalmente vidro), é mergulhada em uma solução que corrói o substrato original com possibilidade de escolha entre ataque ácido ou básico, facilitando o manuseio com a utilização de reagentes menos agressivos que os usados na ELO (em geral HF).

Para estruturas III-V, obtidas sobre GaAs ou InP, várias possibilidades de soluções para corrosão seletiva estão reportadas na literatura [79]. A única exigência da técnica é a deposição de uma camada imediatamente após o substrato (*stop layer*) com composição seletiva para a corrosão pela solução escolhida. Para substratos de GaAs, são bastante reportadas na literatura corrosões básicas com a solução de H₂O₂ (30%): NH₄OH (30%) na proporção 5: 1 respectivamente, e *stop layer* de InGaP (200 nm) [20, 49, 56, 69, 72-77]. A cinética e produtos desta corrosão também estão descritos na literatura [79], o peróxido de hidrogênio se reduz, agindo como agente oxidante, durante o processo ocorre o desprendimento de N₂O₃ na forma gasosa e os produtos finais são água e compostos oxidados de Ga e As, totalmente solúveis, sem corpo de fundo [80]. A taxa de corrosão para as concentrações descritas acima é em média de 7 µm/min, levando 50 min para a corrosão total de um substrato de 350 µm de GaAs.

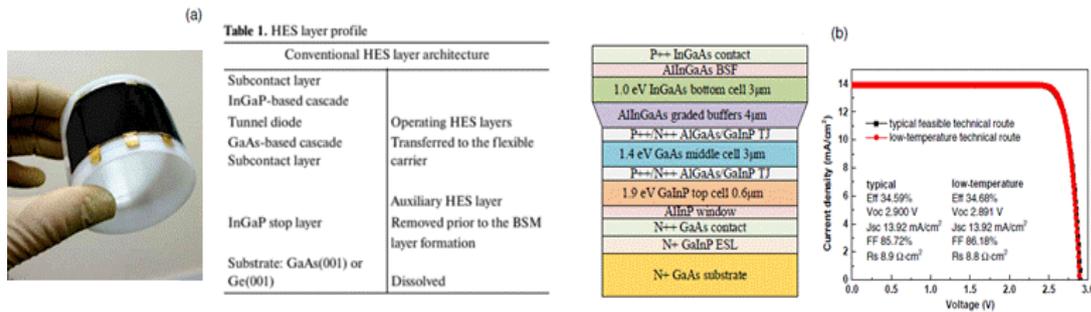


Figura 9 - Estrutura de duas células solares III-V transferidas para material flexível. Adaptado de [49, 57].

A Figura 9 mostra o esquema de duas heteroestruturas III-V desenvolvidas com *stop layer* de InGaP. Ambas foram transferidas para substratos flexíveis com corrosão completa do substrato e os processos de transferência foram reportados detalhadamente na literatura [49, 57]. A célula da Figura 9a foi montada sobre poliimida (com curvatura de 36 mm) de massa específica de $0,51 \text{ kg/m}^2$ e apresentou eficiência de conversão de 23,1% e 28,3%, medidas nos espectros AM0 e AM1.5D, respectivamente [49]. A célula de multijunção GaInP/GaAs/InGaAs (Figura 9b) foi transferida para um substrato flexível de cobre, obtido por eletrodeposição e apresentou densidade de área de 169 g/m^2 , bem próximo a de uma célula com base de poliimida. A eficiência, a tensão de circuito aberto (V_{OC}) e a corrente de curto-circuito (I_{sc}) foram medidas fornecendo os valores de quase 35%, 3V e 14 mA/cm^2 , respectivamente. A curva densidade de corrente vs tensão ($I-V$) está mostrada na Figura 9b [57].

1.4.2.2.

Epitaxial lift-off (ELO)

O método de separação ELO começou a ser desenvolvido na Universidade de Radboud na Holanda em 1978. Nele uma junção única de GaAs monocristalino foi transferida com sucesso para placas de Al com eficiência entre 9 e 12% [24, 63] e desde então a técnica foi amplamente difundida [63, 64, 81-83]. Essa metodologia é a mais estudada para transferência por ser uma técnica não destrutiva que permite a reutilização do substrato base. Finas camadas epitaxiais III-V ou de outros materiais depositados sobre substratos rígidos (GaAs, InP, Ge, Si) podem ser removidas para películas flexíveis sem a corrosão do substrato original. A metodologia é fundamentada no ataque ácido a uma camada sacrificial depositada entre o substrato e a estrutura ativa separando-os. A técnica exige obrigatoriamente a existência desta camada de sacrifício com composição específica (contendo alumínio) para um processo de corrosão extremamente seletivo por ácido fluorídrico (HF) [68]. A corrosão é lateral (das bordas para o centro) como mostra a Figura 10. Com espessuras entre 5 e 40 nm, AlAs ou AlGaAs [57, 64] são usados como camada sacrificial quando o substrato original é GaAs. O HF corrói halogenetos [84] a uma taxa 10 vezes maior que o GaAs [85], preservando o substrato e as estruturas III-V depositadas epitaxialmente. Para o reaproveitamento ao final do processo, o substrato precisa passar por tratamentos químicos e polimento antes do reuso.

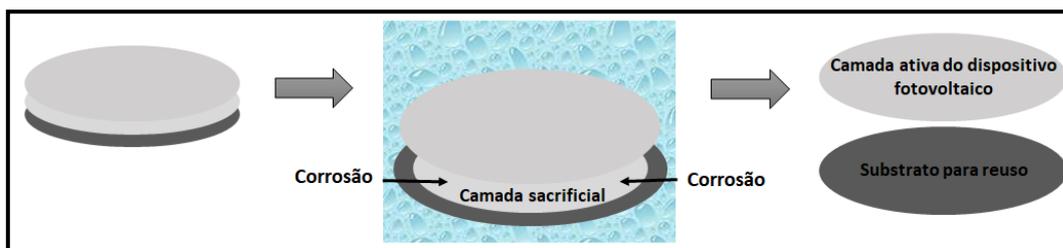


Figura 10 - Corrosão lateral da camada sacrificial na técnica ELO [28].

A técnica permite também a separação e transferência de vários filmes simultaneamente. A Figura 11 ilustra uma estrutura crescida com dez camadas de GaAs monocristalino alternadas com camadas de sacrifício de AlGaAs [28, 64, 86] e todas as camadas foram perfeitamente separadas por corrosão lateral com HF. Uma célula foi montada em uma matriz 10 x 10 de junção única de GaAs (0,5 mm 0,5 mm) em um substrato PET e apresentou eficiência de conversão de 20,5% [64].

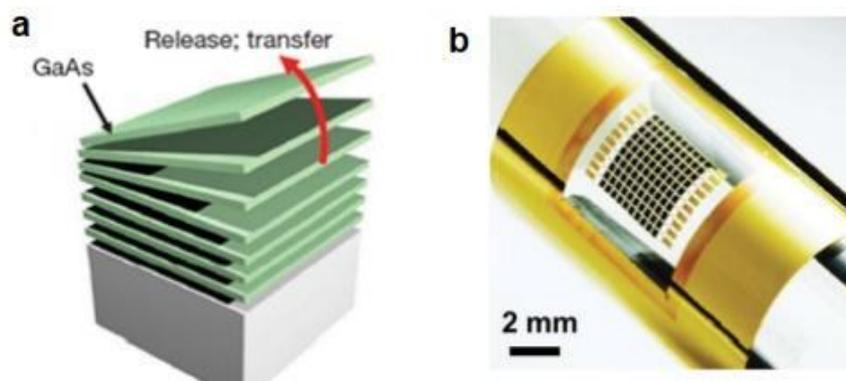


Figura 11 - a) Estrutura com dez camadas de GaAs alternadas com camada sacrificial de AlGaAs. b) Esquema da célula montada após separação simultânea de todas as camadas de GaAs. Adaptado de [12].

A técnica ELO pode ser usada também para transferir diferentes tipos de filmes finos semicondutores, incluindo InP [68] e Si [64] com camadas sacrificiais apropriadas (AlAs para liberação de InP e SiO₂ para liberação de Si) para diversas aplicações tais como fotodetectores, transistores e diodos [87].

Existem dois pontos que trazem certas limitações quanto ao uso da técnica ELO. O primeiro está relacionado à segurança. Manusear HF exige um ambiente de trabalho com rigorosos procedimentos de segurança pessoal e ambiental, além de exigir equipamentos tecnológicos e instrumentação específica montados com uma infraestrutura adequada. Outro ponto é a velocidade da corrosão. A corrosão sacrificial na técnica ELO é bem lenta, pois ocorre das laterais para o meio. Para uma espessura de 10 nm de AlGaAs a taxa de corrosão é de 1 mm/h [85], necessitando 10 horas de processamento. Comparando com tempos de processamento rápido típico na indústria do silício, a corrosão sacrificial lateral do processo ELO, com horas de processamento, torna o processo inviável [58], pois aumenta potencialmente os custos operacionais e os riscos de exposição para os operadores.

A literatura apresenta estudos técnico-econômicos que estimam os custos totais de fabricação de células solares utilizando a técnica ELO e apontam os

avanços que devem ser feitos para que células de alta eficiência possam competir com células FV de Si, predominantes no mercado global [5, 23]. É apontada a possibilidade significativa de redução dos custos de fabricação de dispositivos FV III-V dos níveis atuais, acima de US\$ 50/W, para abaixo de US\$ 0,50/W, incluindo a aquisição, operação e manutenção dos equipamentos [5]. Mas para isso, além do aumento de escala da fabricação, ainda é necessário P&D para aumentar a reutilização do substrato utilizado no crescimento epitaxial dos filmes finos, implementação de metodologias de transferência que mantenham as altas eficiências e redução dos custos de polimento ou recuperação do substrato rígido para seu posterior reuso [5, 23].

1.5.

Objetivos e organização do trabalho

Visto que células fotovoltaicas de materiais III-V apresentam eficiências recordes, este trabalho tem como principal objetivo mostrar que a transferência de células solares completas para bases flexíveis não deve influenciar no desempenho do dispositivo fotovoltaico. Os objetivos específicos dessa dissertação são apresentar:

- Metodologia de transferência de filmes finos de materiais III-V para quatro bases flexíveis distintas;
- Transferência de estruturas de células fotovoltaicas completas e processadas para duas bases flexíveis distintas;
- Caracterização elétrica das células antes e após as suas respectivas flexibilizações.

No capítulo 2, os fundamentos teóricos que embasam a nossa pesquisa são apresentados. O capítulo 3 traz um apanhado dos métodos teóricos e experimentais utilizados para o desenvolvimento do trabalho. Neste capítulo, encontram-se descritos também os processos utilizados para a fabricação dos dispositivos fotovoltaicos usados nos estudos nesta dissertação. Os resultados são analisados e discutidos no capítulo 4 e as conclusões traçadas no capítulo 5.

2 Aspectos teóricos

2.1. Dispositivos fotovoltaicos

Células solares são diodos semicondutores com a capacidade de absorver energia luminosa e converter parte da energia absorvida em energia elétrica através do efeito fotovoltaico [3, 88]. O funcionamento destas células é baseado em uma junção pn , formada quando um semicondutor dopado com elementos doadores de elétrons (tipo n) fica em contato com outro semicondutor dopado com elementos aceitadores de elétrons (tipo p). O comportamento de elétrons e buracos (ausência de elétrons) nas junções determina as características da corrente [89].

Ao unir dois materiais com portadores majoritários de cargas opostas, temos um excesso de cargas móveis negativas no lado de tipo n e um excesso de cargas móveis positivas no lado de tipo p . Os elétrons do lado n próximos à junção se difundem para o lado p , deixando uma região de íons positivos no lado n . Semelhantemente, os buracos do lado p próximos à junção se difundem para o lado n , deixando uma região de íons negativos no lado p . Esta região de íons fixos nas interfaces da junção é denominada camada de depleção ou região de carga espacial, como indicada na Figura 12 em que as concentrações de elétrons e buracos estão representadas pelas curvas azul e vermelha, respectivamente. Logo, surge um campo elétrico oposto à difusão. A difusão tende a gerar mais cargas fixas na camada de depleção, enquanto o campo elétrico gerado por estas cargas tende a freá-la, buscando o novo equilíbrio no material [90].

Para que um dispositivo feito com junção pn gere corrente, é necessário tirá-lo do equilíbrio. Isso ocorre quando o material semicondutor, que constitui a célula, é exposto à radiação solar. Os elétrons que se encontram na banda de valência absorvem a energia dos fótons e são excitados para a banda de condução. Esta energia absorvida deve ser igual ou maior que o *gap* do material. Logo, apenas uma fração dos fótons incidentes tem energia suficiente para promover elétrons para a banda de condução e gerar fotocorrente. Outra fração fornece uma energia extra que não pode ser reaproveitada e é transmitida. A Figura 13 mostra o esquema deste processo para uma célula solar de junção única.

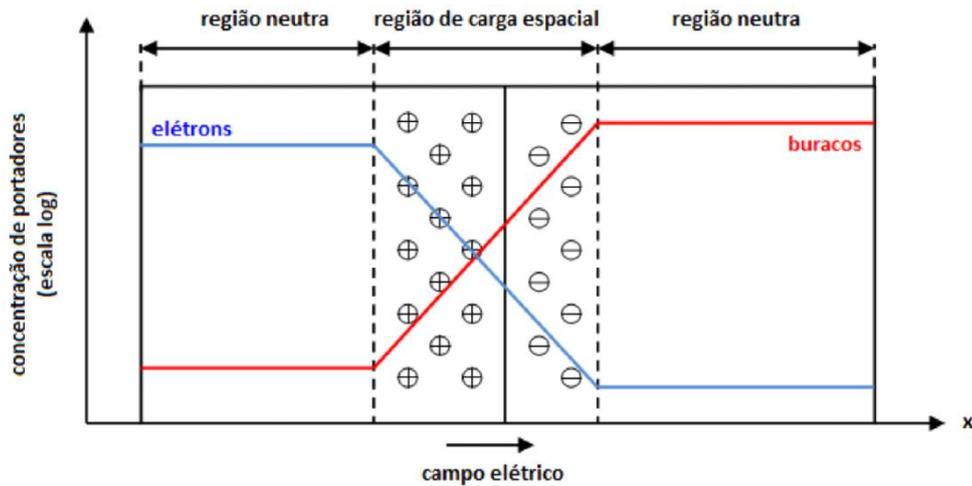


Figura 12 - Junção pn no equilíbrio [90].

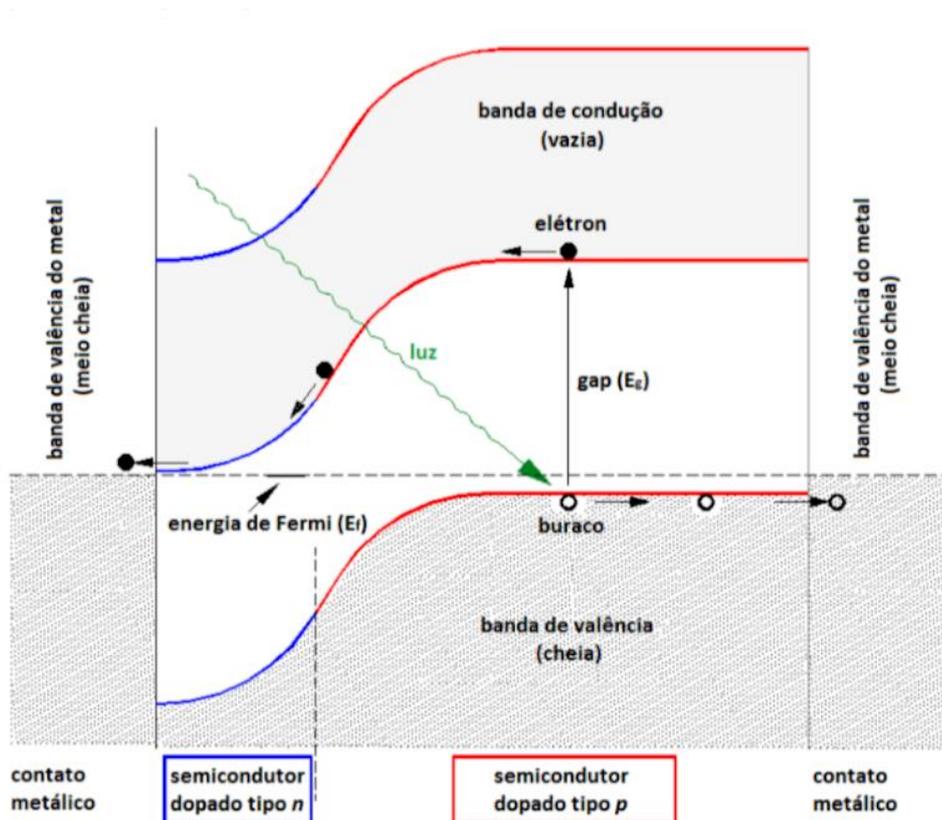


Figura 13 - Esquema do efeito fotovoltaico em uma célula solar de junção única [90].

O comportamento de elétrons e buracos nas junções de um dispositivo determina as características corrente-tensão ($I-V$) de seus terminais [89], e conseqüentemente, todos os parâmetros elétricos obtidos a partir destas características. Em uma célula ideal, em que não há efeitos resistivos, a luz absorvida gera uma corrente I_L , como apresentado no circuito equivalente da Figura 14a. Porém, em uma célula real efeitos resistivos devem ser considerados, os

circuitos apresentam resistências associadas ao diodo em paralelo com uma fonte de corrente e uma resistência em série, como pode ser vista na Figura 14b.

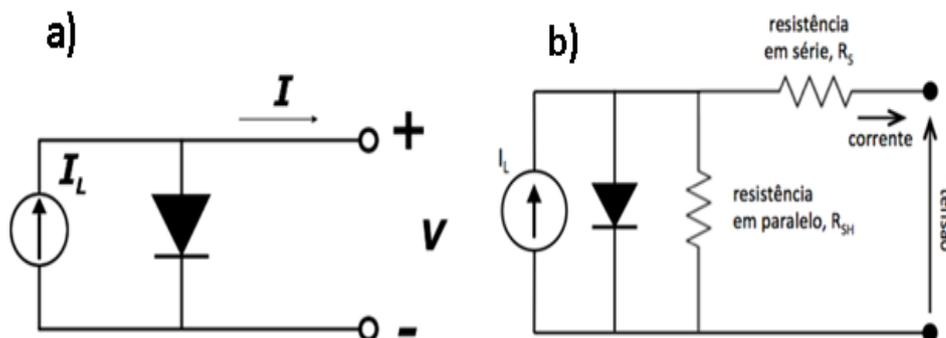


Figura 14 - Circuito equivalente de uma célula solar a) ideal b) considerando os efeitos resistivos [90].

A fonte de corrente representa a corrente gerada pela energia luminosa, o diodo representa as recombinações nas regiões *pn* e depleção, R_{sh} é a resistência em paralelo e R_s é a resistência em série [88]. A eq. (1) mostra a relação entre corrente e voltagem de um circuito considerando os efeitos resistivos:

$$I = I_L - I_0 \left(e^{\frac{q(V+IR_s)}{nkT}} - 1 \right) - \frac{V+IR_s}{R_{sh}}, \quad (1)$$

onde n é o fator de idealidade (que é 1 para o diodo ideal, podendo chegar a 2 dependendo da fabricação da célula), I_0 é a corrente de saturação do diodo, q a carga do elétron e V a tensão gerada na saída do dispositivo. A célula solar ideal tem I_0 e R_s considerados iguais à zero e R_{sh} tendendo ao infinito. Contudo, em uma célula real ocorrem muitas perdas devido ao processo de produção dos materiais, à fabricação dos dispositivos e à resistência intrínseca do próprio semiconductor.

A Figura 15 exemplifica a curva corrente-tensão (I - V) de uma célula solar.

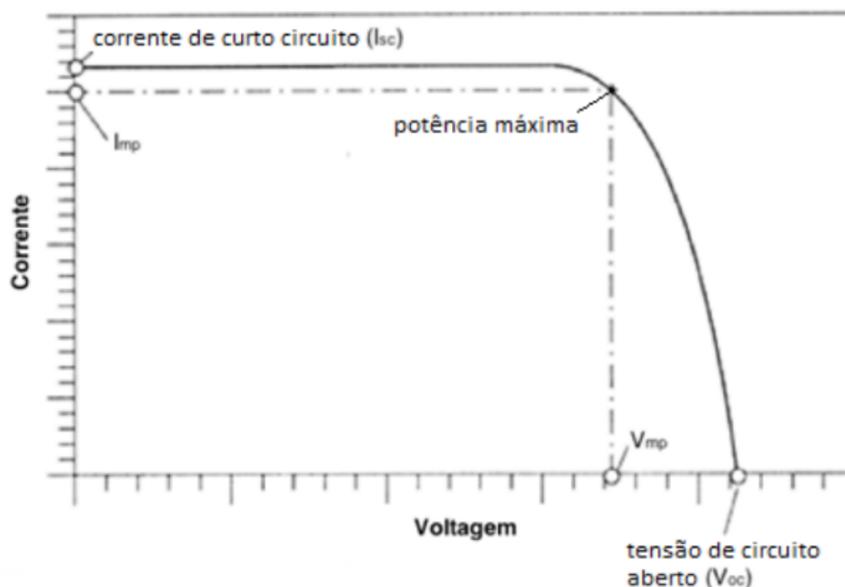


Figura 15 - Exemplo de curva I - V [90].

Para definição e melhor compreensão das figuras de mérito, extraídas da curva I - V , desconsideram-se os efeitos resistivos de uma célula real. Assim, a eq.

(2) define e permite calcular a corrente de uma célula e através dela pode-se obter a tensão de circuito aberto (V_{oc}), dada pela eq. (3).

$$I = I_L - I_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) \quad (2)$$

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \cdot \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (3)$$

Nota-se que a corrente da célula e a tensão de circuito aberto dependem também da temperatura do dispositivo, sendo a corrente gerada menos impactada, conforme mostra a explícita dependência dessas grandezas com a temperatura em (2) e (3).

A V_{oc} é chamada de tensão de circuito aberto, corresponde à tensão máxima de uma célula e é obtida quando a corrente é nula. Por sua vez, a corrente máxima fotogerada por uma célula é chamada de corrente de curto-circuito (I_{sc}) e ocorre quando a tensão através da célula é nula, ou seja, quando a célula está em curto-circuito.

A V_{oc} e a I_{sc} são parâmetros determinados a partir da curva $I-V$ (Figura 15) de uma célula solar iluminada. Esta curva é o resultado do comportamento de diodo de uma célula solar. A partir da curva $I-V$, também obtemos o fator de preenchimento - *Fill Factor* (FF), que pode ser definido como uma medida do quanto a curva é retangular e próxima da ideal. O FF pode ser calculado utilizando a equação (4) onde I_{mp} e V_{mp} são os pontos de corrente e tensão que geram máxima potência, respectivamente. A potência máxima gerada é dada pela equação (5).

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (4)$$

$$P_{m\acute{a}x} = I_{sc} V_{oc} FF = V_{mp} I_{mp} \quad (5)$$

A eficiência da célula é calculada pela razão entre o produto da potência máxima sobre a potência de luz incidente, como é demonstrado na equação (6).

$$\eta = \frac{P_{m\acute{a}x}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (6)$$

2.2.

Perdas em células solares fotovoltaicas

Uma vez que o par elétron-buraco é gerado no dispositivo fotovoltaico, o processo inverso, ou seja, a aniquilação do par por recombinação, também pode ocorrer [20]. Há três principais processos de recombinação: a radiativa, a Shockley-Read-Hall (SRH) e a Auger.

A recombinação radiativa ocorre majoritariamente em semicondutores de *gap* direto, envolvendo a geração de um fóton com aproximadamente a mesma energia do *gap*. Este fóton poderá ser reabsorvido gerando um novo par elétron-buraco ou não ser reaproveitado e escapar do material [90].

A recombinação SRH ocorre devido a defeitos na estrutura do semicondutor e acontece em duas etapas. Primeiramente, um elétron é armadilhado por um estado

de energia da região proibida do *gap*, introduzido por defeitos na estrutura cristalina [90], gerando um fóton ou um (ou mais) fônons. Em uma segunda etapa, se o buraco atingir o mesmo estado de energia antes que o elétron seja termicamente reemitido para a banda de condução, as partículas se recombinam [88, 90].

A recombinação Auger envolve três portadores. Inicialmente é similar à recombinação radiativa, onde o par é formado e recombina emitindo um fóton ou um fônons. No entanto, energia que sairia do dispositivo é fornecida a um terceiro portador, o elétron que se encontra na banda de condução, que será excitado para o topo da banda de condução e termalizará para a parte inferior da banda.

Deve-se considerar também as perdas que ocorrem em função da operação do dispositivo fotovoltaico em um circuito elétrico, onde fatores como resistências em série e em paralelo, oriundas do material do dispositivo, reduzem a potência elétrica máxima extraída, conforme é mostrado nas curvas *I-V* da Figura 16.

As perdas significativas de potência causadas pela resistência em paralelo são tipicamente oriundas de defeitos resultantes do processamento ou do crescimento epitaxial da camada ativa da célula fotovoltaica. Idealmente, o valor da resistência em paralelo R_{sh} seria infinito, pois de acordo com o modelo eletrônico se essa resistência não for elevada, chegará menos corrente até os terminais do dispositivo, acarretando uma perda na V_{oc} .

As perdas causadas pela resistência em série possuem três causas: o movimento da corrente através do emissor e da base da célula; a resistência de contato entre o contato metálico e o semiconductor; e a resistência dos contatos metálicos em cima e abaixo da célula. Idealmente, seu valor é nulo, e para valores altos a corrente I_{sc} sofre uma redução, mas não causando impacto significativo sobre a V_{oc} , uma vez que nenhuma corrente é retirada do dispositivo. O seu efeito principal é na redução do *FF* e o método mais direto de estimar seu valor é calculando a inclinação da curva *I-V* no ponto de V_{oc} .

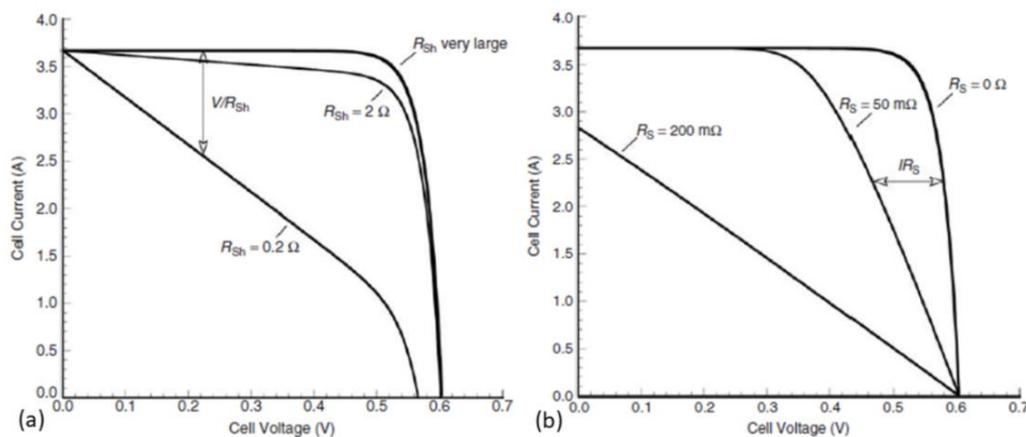


Figura 16 - Influência dos efeitos resistivos na curva *I-V*. A Figura (a) mostra a influência da resistência em paralelo. A Figura (b) mostra a influência da resistência em série [91].

Durante o funcionamento dos dispositivos fotovoltaicos, há também perdas termodinâmicas associadas à variação de temperatura da rede cristalina e à geração de entropia. Tais perdas impactam diretamente a V_{oc} do dispositivo, que é proporcional à potência máxima extraída por par elétron-buraco e limitada pelo *gap* do material em homojunções (devido ao fenômeno de termalização) [20].

2.3.

Limite de eficiência teórico de células fotovoltaicas de materiais III-V

Em 1961 William Shockley e Hans J. Queisser demonstraram que não é possível uma célula solar com uma junção pn simples atingir uma eficiência superior a 33,7%, com um semicondutor de gap ótimo de 1,34 eV. Os principais problemas pontuados para tal limitação foram:

- 1) O desperdício causado por transmissão, pois apenas fótons com energia maior ou igual ao gap do material podem produzir corrente;
- 2) O fenômeno de termalização, que ocorre quando a energia do fóton incidente é muito maior que o gap do material e a energia excedente é convertida em calor.

A Figura 17 mostra a eficiência teórica máxima de células solares de junção pn única com diferentes materiais sob a iluminação de espectro solar padrão AM1.5g. Para se aproximar dos limites de eficiência, as células solares devem ter materiais semicondutores perfeitos, bem como estruturas eletrônicas e ópticas ideais para capturar o maior número possível de fótons e efetivamente convertê-los em portadores livres que podem gerar eletricidade [56].

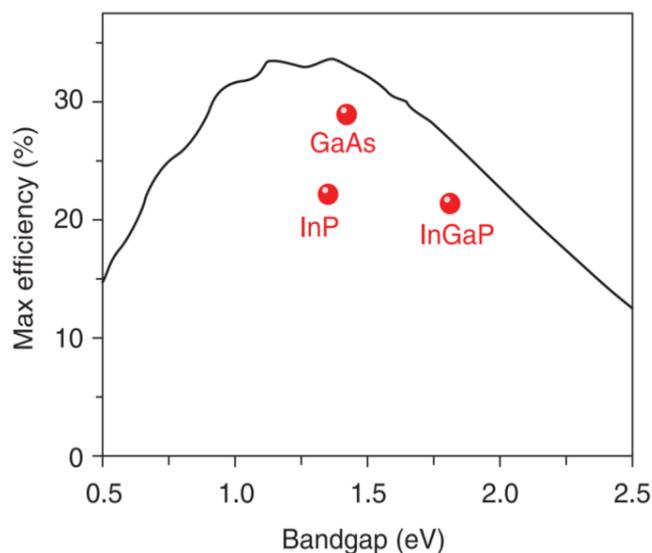


Figura 17 - Curva da eficiência máxima em função do gap de energia do material da homojunção [56].

Para transpor o limite estabelecido por Shockley-Queisser foram propostas alternativas de composição de células solares que fossem mais eficientes. Uma dessas alternativas são as Células Solares de Junções Múltiplas (*Multiple Junction Solar Cell* - MJSC). As MJSC são dispositivos compostos por duas ou mais junções pn empilhadas, com o objetivo de coletar a maior porção de fótons do espectro solar, a fim de minimizar os efeitos espectrais pontuados anteriormente. Estão apresentados na Figura 18 esquemas de eficiências limites para MJSC, de uma a cinco junções, para três diferentes espectros solares [88]. As barras em azul mostram as eficiências limites teóricas para as células quando expostas ao espectro solar fora da Terra. Em vermelho estão representadas as eficiências para o espectro

solar terrestre global e em verde a eficiência máxima teórica para o espectro solar terrestre com concentração de 500 sóis.

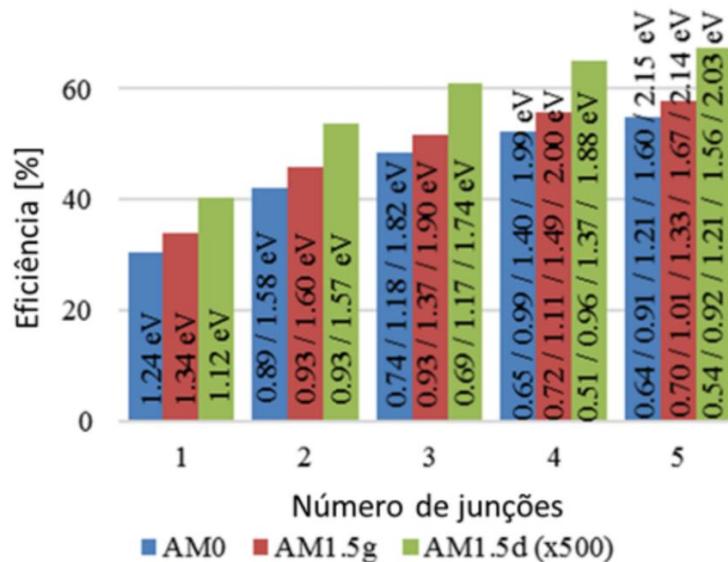


Figura 18 - Eficiências limites de células solares de múltiplas junções para diferentes números de junções e espectros calculadas através do modelo de balanço detalhado [92].

2.4.

Princípios básicos de eletrodeposição para obtenção da base flexível de cobre

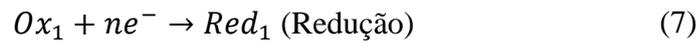
Na metodologia de transferência que será apresentada no capítulo seguinte, um dos substratos flexíveis propostos é obtido através do processo eletrodeposição. Para melhor compreensão das discussões acerca da otimização do processo, nessa seção serão apresentados, de forma sucinta, os princípios eletroquímicos fundamentais.

A Eletroquímica é o ramo da química que trata da produção de corrente elétrica por meio de reações químicas (como em pilhas e baterias) e o processo inverso a esse (eletrólise), permitindo estudar as relações existentes entre reações químicas e eletricidade [93, 94]. Em pilhas e baterias as reações de oxirredução, que causam a geração de corrente, ocorrem de forma espontânea, nas quais há conversão de energia química em energia elétrica através de transferência de elétrons por meio de um fio condutor entre um metal que tem tendência de doar elétrons (eletrodo positivo – anodo), para um metal que tem tendência a receber elétrons (eletrodo negativo - catodo) [93, 95].

A eletrólise é o processo não espontâneo, no qual é necessário aplicar uma corrente elétrica para gerar reações químicas de oxirredução. É um processo que transforma energia elétrica em energia química e pode ser feito em meio aquoso ou não (eletrólise ígnea). Quando realizado em meio aquoso os íons são fornecidos pelos compostos solubilizados (ionizados) em água [93].

Eletrodeposições sobre superfícies metálicas ou semicondutoras podem ser feitas utilizando uma cuba eletrolítica simples constituída por dois eletrodos e um

eletrólito [96, 97]. Quando realizada em meio aquoso, os íons provenientes da dissociação do eletrólito em água asseguram a condução da corrente elétrica. Os eletrodos são alimentados por uma fonte de tensão ou corrente e transportam as cargas constituintes da solução eletrolítica. Os eletrodos transportam as espécies reativas que constituem o eletrólito, e é onde ocorrem as reações eletroquímicas baseadas na troca de elétrons. São observadas duas semi-reações de oxi-redução, Ox_1/Red_1 (7) e Ox_2/Red_2 (8), com as espécies oxidantes Ox_1 , Ox_2 e redutoras Red_1 e Red_2 [98].



A Figura 19 ilustra uma célula de eletrólise simples com dois eletrodos mergulhados na solução eletrolítica. Os eletrodos estão ligados ao gerador de corrente elétrica, sendo um eletrodo inerte de grafite (ou platina) ligado ao polo positivo (anodo) e o material no qual se pretende fazer a eletrodeposição ligado ao polo negativo. No eletrodo positivo, chamado de anodo ou contra-eletródo, irá ocorrer a semi-reação de oxidação dos reagentes. Paralelamente ocorre a redução dos oxidantes no eletrodo negativo, chamado catodo ou eletrodo de trabalho. A redução acarreta a formação de um depósito metálico que vai sendo eletrodepositado na superfície do catodo [98].

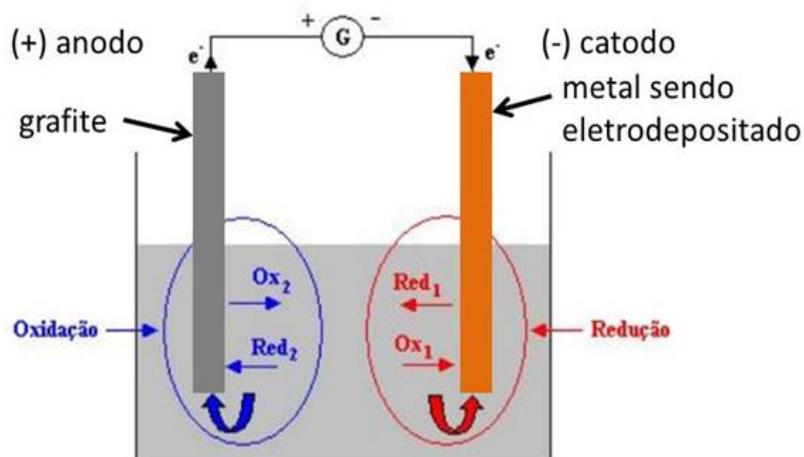


Figura 19 - Esquema de uma célula eletrolítica [98].

Em uma solução eletrolítica aquosa devem ser considerados os íons provenientes da ionização da água ($H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$) e os íons do eletrólito que ao ser solubilizado em água se dissocia, liberando íons para o meio. Mesmo havendo diferentes íons em solução, apenas um cátion e um ânion sofrerão a descarga nos eletrodos [95]. Para sabermos quais íons (da água ou do eletrólito) serão descarregados nos eletrodos, temos que considerar uma ordem de prioridade de descarga de cátions e ânions que é mostrada na Figura 20.

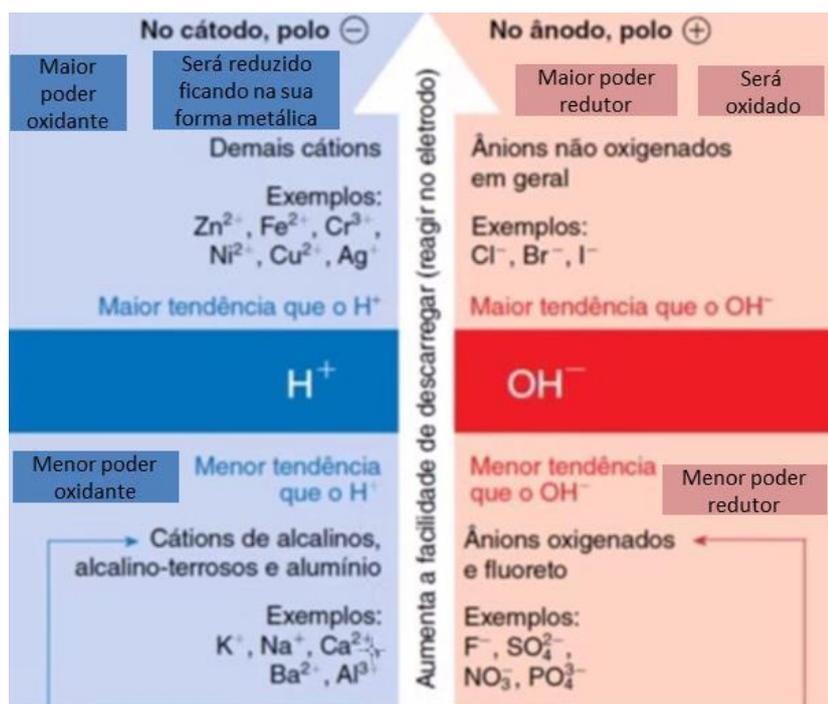
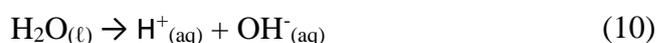
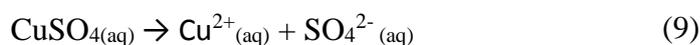


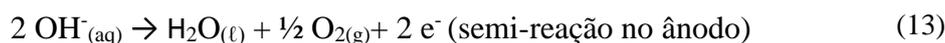
Figura 20 - Facilidade de descarga em eletrólise aquosa.

Em uma solução eletrolítica de cobre em meio aquoso temos as ionizações dadas pelas equações (9) e (10):

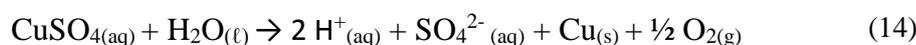


Os cátions em solução são $Cu^{2+}_{(aq)}$ e $H^+_{(aq)}$ enquanto os ânions em solução são $SO_4^{2-}_{(aq)}$ e $OH^-_{(aq)}$. Como pode ser visto na Figura 20, o cátion cobre tem maior poder oxidante que o $H^+_{(aq)}$, e irá sofrer redução no eletrodo negativo (cátodo) depositando cobre metálico (Cu^0) sobre a amostra. Entre os ânions, a hidroxila (OH^-) têm maior facilidade a oxidação que o sulfato (SO_4^{2-}), pois tem maior poder redutor, gerando gás oxigênio no eletrodo positivo (ânodo). Como os íons H^+ não são reduzidos, no decorrer do processo o pH da solução vai se tornando mais ácido, à medida que este cátion acumular no meio [96].

Na superfície dos eletrodos irão ocorrer duas semi-reações sendo uma catódica e outra anódica [49]. As respectivas reações são:



A reação global é dada pela soma das duas semi-reações:



O controle da velocidade reacional é realizado com o controle do pH do eletrólito e da passagem da corrente nos eletrodos, e irá determinar a qualidade da

deposição do metal, como suas propriedades e características [99, 100]. Na eletrodeposição de cobre, a deposição de $\text{Cu}^{(0)}$ instável (em forma de pó) é favorecida pela acidez da solução eletrolítica e altas densidades de corrente. A composição do eletrólito é sem dúvida o principal fator na cinética reacional da eletrodeposição, que implicará na uniformidade e estabilidade da camada metálica depositada [101, 102]. A fim de controlar a reação nos eletrodos e ter regularidade da redução eletroquímica, pode-se utilizar aditivos no eletrólito (como solução tampão para estabilizar o pH) [103, 104] ou diminuir a concentração de CuSO_4 na solução aquosa para obtenção de uma taxa de deposição menor e regular.

3

Metodologia experimental

3.1.

Metodologia geral para obtenção de células flexíveis

Trabalhamos inicialmente com a transferência para substratos flexíveis filmes finos de ouro metalizados sobre GaAs e estruturas III-V crescidas sobre substrato rígido de GaAs por MOVPE (*Metal Organic Vapour Phase Epitaxy*), no Laboratório de Semicondutores da PUC-Rio (LabSem). Com os resultados obtidos aplicamos a metodologia desenvolvida para transferir estruturas completas de células solares III-V, também crescidas por MOVPE sobre GaAs. Após vasto levantamento bibliográfico foi selecionada uma metodologia de transferência baseada na corrosão química total do substrato rígido original [50, 59, 80, 105] e foram escolhidos quatro materiais (Tabela 3 – 4a*, 4b*, 4c*, 4d*) [1, 20, 50, 53-55, 57, 60-62, 70, 75] para serem testados como base flexível para células fotovoltaicas. A Tabela 3 resume a metodologia geral desenvolvida para ser utilizada com diferentes bases flexíveis.

	Metodologia geral	Procedimentos definidos e variáveis*
1	Colar o substrato temporário sobre a amostra	Vidro colado cola HT-10.10 (Brewer Science) [20, 50, 72, 106]
2	Corroer GaAs: corrosão química seletiva	Corrosão básica: H ₂ O ₂ (30%):NH ₄ OH (30%) / 5:1 [59, 80, 105]
3	Fazer os contatos metálicos	Metalização: Ti/Au/Ni [20, 50, 66]
4*	Colocar SUBSTRATO FLEXÍVEL (de forma estável e reproduzível)	(4a*) Cu eletrodepositado [20, 50, 60] (4b*) Fita de Cu [115] / (4c*) Fita Kapton [61, 62, 69] (4d*) PET-ITO** [1, 53-55, 57]
5	Retirada do substrato temporário	<i>Thermal slide</i> e solvente para HT-10.10

Tabela 3 - Metodologia geral, procedimentos e variáveis para transferência III-V para base flexível.

** PET-ITO: PET - poli(etileno tereftalato); ITO - óxido de índio-estanho (In₂O₃:Sn)

Para as quatro opções de bases flexíveis propostas o processo de retirada do substrato rígido é o mesmo. Um substrato temporário é aderido ao material III-V, e posteriormente é feita a corrosão completa do substrato de GaAs. A camada ativa da célula fotovoltaica fica exposta e estabilizada sobre o vidro. Em seguida esta camada é processada e metalizada (para a formação dos contatos elétricos das células), e está pronta para receber o substrato flexível. A metodologia escolhida utiliza vidro como substrato temporário, permitindo que diferentes substratos flexíveis possam ser testados. A Figura 21 ilustra de forma resumida quatro distintas etapas de transferência (Figura 21A, 21B, 21C e 21D) que foram separadamente otimizadas.

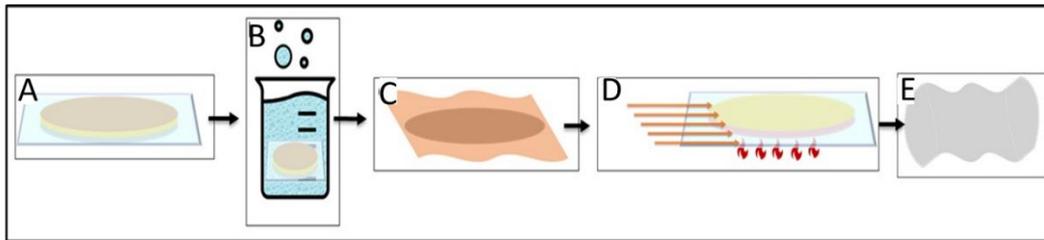


Figura 21 - Etapas para obtenção de células solares com transferência de substrato.

Sobre um filme fino III-V obtido em substrato rígido de GaAs é colado um substrato temporário de vidro, usando cola específica [72] e rampa de temperatura (etapa 1: Figura 21A); em seguida é feita a corrosão completa do substrato rígido (etapa 2: Figura 21B), restando apenas o filme fino aderido ao substrato temporário; posteriormente um substrato flexível é depositado ou aderido ao filme fino (etapa 3: Figura 21C); ao final o substrato temporário de vidro é cuidadosamente retirado com aquecimento (etapa 4: Figura 21D); o filme fino se encontra estável sobre a base flexível escolhida (Figura 21E) que passa a ser o suporte mecânico da estrutura III-V. Os processos de desenvolvimento e otimização de cada uma das etapas de transferência serão descritos detalhadamente nos itens 3.2 a 3.4.

3.2.

Colagem e remoção do substrato temporário

Pedaços de vidro com espessura de 0,17 mm foram usados como substrato temporário para todas as amostras. A colagem e descolagem do substrato temporário são processos importantes e delicados, pois deve-se garantir que a amostra não descole durante as etapas de transferência e que ao final o filme fino, já aderido à nova base flexível, seja descolado do vidro sem danificar ou introduzir defeitos na estrutura fotovoltaica. Qualquer resíduo de cola deve ser cuidadosamente removido com solvente específico para que a célula fotovoltaica e seus respectivos contatos elétricos, previamente metalizados, fiquem intactos e completamente expostos.

Para a colagem do substrato temporário de vidro foi utilizada cola HT-10.10 (Brewer Science), específica para estes procedimentos [106], que permite a colagem segura da base de sustentação temporária do filme fino e sua posterior remoção (ao final do processo) sendo totalmente resistente às soluções corrosivas. Especificações do fabricante descrevem a metodologia de colagem com três etapas de aquecimento, sendo a terceira sob vácuo (5 mbar) e força de 2100 N (empregada na amostra com vidro sobre ela) para obter a camada de cola com espessura de 50 μm .

Para adequação aos equipamentos disponíveis em nosso laboratório, pequenas modificações foram feitas no processo indicado pelo fabricante mantendo a força empregada (2100 N = massa 214 g) e as 3 etapas de aquecimento que estão descritas sequencialmente na Figura 22.

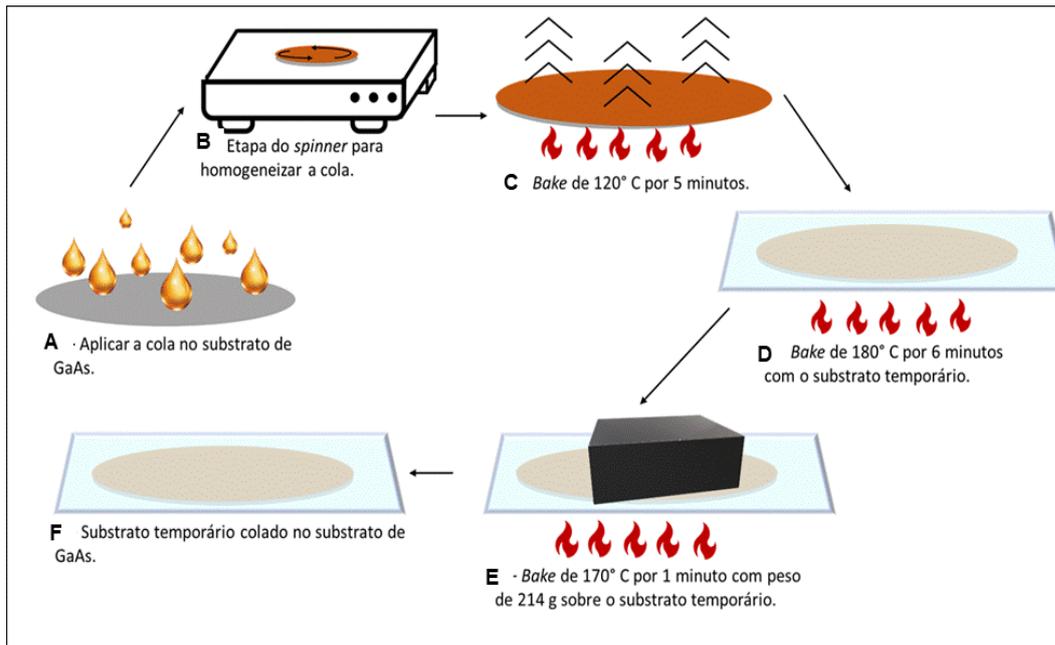


Figura 22 - Processo de colagem da amostra no substrato temporário.

A Figura 22 ilustra a cola HT-10.10 sendo aplicada sobre o filme fino crescido em substrato de GaAs (Figura 22A); na sequência a amostra é colocada em um *spinner* (500 rpm/s, 35 s) para obtenção de camada homogênea de cola (Figura 22B); em seguida é aquecida por 5 minutos a 120° C (sem o vidro - Figura 22C); por 6 minutos a 180° C (com o vidro - Figura 22D); por 1 min a 170° C (com peso de 214 g sobre o vidro - Figura 22E). O processo modificado apresentou ótima aderência do substrato temporário e exibiu uma camada fina e homogênea. É essencial que a cola não fique com ondulações para eliminar possíveis rugosidades na superfície do filme fino III-V após a corrosão do substrato rígido de GaAs. O tempo e velocidade de rotação do *spinner* foram escolhidos segundo as especificações do fabricante HT-10.10 para obtenção de uma camada de 50 μm de cola (Tabela 4). Constatamos que espessuras inferiores a este valor podem danificar a estrutura do filme fino III-V no processo de retirada do substrato temporário que também foi realizada seguindo uma das metodologias descritas pelo fabricante. A Tabela 4 mostra a velocidade angular e o tempo de rotação no *spinner* (4a: *Coat*), temperatura e tempo de aquecimento nas duas etapas com o vidro sobre a amostra com cola após passar pelo *spinner* (4b: *Bake*) e a temperatura e tempo de aquecimento com a força aplicada sobre amostra (4c: *Bond*).

Best known methods (200-mm wafers)

	20- μm process	50- μm process
(a) Coat		
Spin speed	1200 rpm	450 rpm
Acceleration	3000 rpm/s	500 rpm/s
Time	30 s	35 s
(b) Bake		
Bake 1	120°C, 3 min	120°C, 5 min
Bake 2	180°C, 4 min	180°C, 6 min
(c) Bond		
Temperature	180°C	170°C
Force	3500 N	2100 N
Time	2 min	1 min
Vacuum	≤ 5 mbar	≤ 5 mbar

Tabela 4 - Procedimentos de colagem sugeridos pelo fabricante da cola [106].

A descolagem do substrato temporário é a última etapa do processo de transferência realizada após a base flexível estar devidamente aderida ao filme fino fotovoltaico, dando suporte mecânico necessário. Na Figura 23 são apresentados três processos para a realização da descolagem sugeridos pelo fabricante HT-10.10.

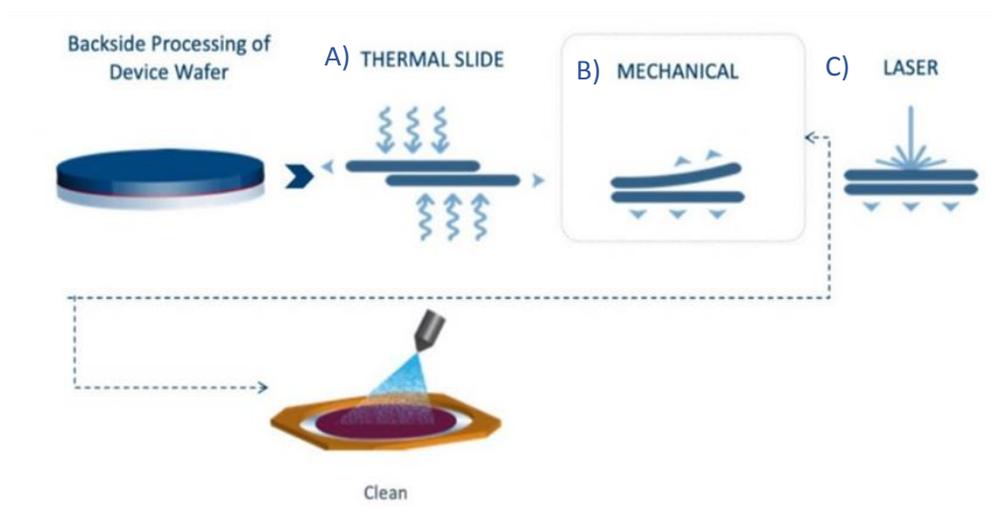


Figura 23 - Processos de descolagem da amostra segundo fabricante HT-10.10 [106].

O processo utilizado foi o sistema de liberação “*thermal slide*” (Figura 23A), que é realizado com a amostra sobre uma placa de aquecimento a 210 °C, temperatura na qual a cola amolece instantaneamente permitindo que o filme fino

(já com o substrato flexível sobre ele) seja empurrado cuidadosamente para fora do substrato temporário. Neste processo a espessura apropriada da cola permite que a amostra deslize sobre o vidro até ser totalmente retirada sem danos à estrutura III-V. Um solvente específico do mesmo fabricante HT-10.10 é usado em seguida para remover os resíduos de cola. Como o solvente é oleoso, a amostra deve ser em seguida lavada com tricloroetileno (TCE), acetona e isopropanol (IPA) para limpeza completa.

3.3.

Corrosão química do substrato rígido

A remoção do substrato de GaAs foi realizada através da técnica de corrosão completa do substrato utilizando uma solução básica de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 (30%)): hidróxido de amônio (NH_4OH (30%)) na proporção 5:1, respectivamente, que é apontada na literatura como simples e rápida [69, 77, 78]. Devido à cinética da reação descrita no item 1.4.2.1, observou-se que é necessário o controle da velocidade reacional ao longo de todo o processo. Inicialmente, é fundamental que o peróxido de hidrogênio e o hidróxido de amônio entrem em equilíbrio térmico com a temperatura em que a corrosão é realizada. Para isso, os reagentes foram colocados separadamente no banho término durante 30 minutos, antes do início da corrosão. Após este tempo, com a amostra dentro do Becker contendo o peróxido de hidrogênio, adicionou-se o hidróxido de amônio. Com esse procedimento calibrado, conforme será discutido no item 4.1, as taxas de corrosão médias foram 5,5 e 4,0 $\mu m/min$ para as respectivas temperaturas do banho térmico de 20 e 15 °C.

3.4.

Procedimentos para adesão de diferentes substratos flexíveis testados como base mecânica para filmes finos III-V

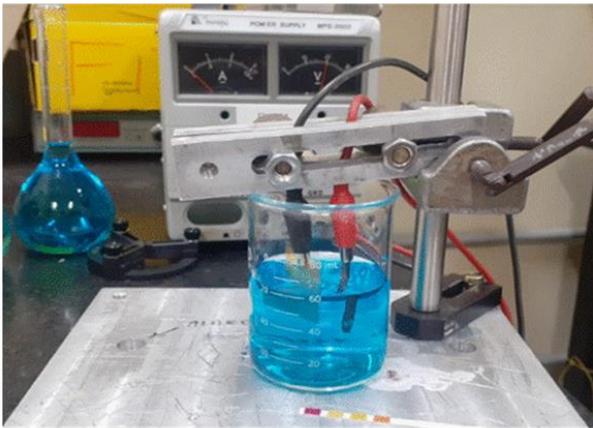
Destacamos na literatura quatro diferentes materiais que foram testados como suporte mecânico para fotovoltaicos flexíveis. São eles: cobre eletrodepositado [50, 53, 61], fita de cobre [71, 72], fita Kapton [58, 62, 69] e PET-ITO [48, 54, 55, 57, 60].

3.4.1.

Base flexível de cobre obtida por eletrodeposição

A Figura 24 mostra a montagem da cuba eletrolítica e as amostras obtidas sobre três diferentes materiais utilizados para otimização da técnica. Foram utilizados eletrólito de sulfato de cobre com concentrações de 1 mol/L a 0,25 mol/L), eletrodo de grafite e fonte de corrente contínua (2 V; 0,1-0,2A).

A) Cuba eletrolítica



B) Eletrodeposições

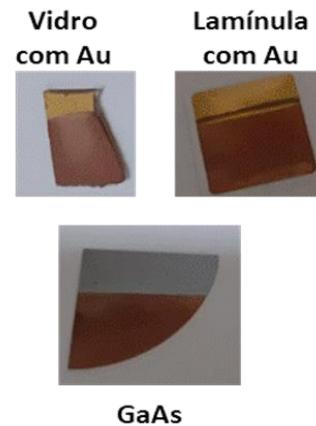


Figura 24 - Cuba eletrolítica (a) e camada de cobre eletrodepositada sobre diferentes superfícies (b).

Foram utilizados pedaços de vidro metalizados com Au com espessura de 2 mm e em forma de lamínulas quadradas de 24 x 24 mm com espessura de 0,15 mm e posteriormente foram utilizados pedaços de GaAs. A primeira etapa do estudo com estes materiais foi realizada para o controle da velocidade da eletrodeposição, espessura e aderência do material eletrodepositado.

Os resultados obtidos mostraram que a taxa de eletrodeposição precisa ser lenta para obtenção de uma camada homogênea, flexível, não quebradiça e com aderência suficiente para assegurar a estabilidade mecânica e integridade do filme fino após a retirada do substrato temporário. A solução eletrolítica de cobre possui pH 4, e vai se tornando mais ácida durante o processo, chegando a pH zero em função da formação de cátions H^+ produzidos durante a eletrólise. À medida que cátions H^+ vão sendo formados a mobilidade eletrônica é maior e a velocidade da eletrodeposição aumenta. Estes problemas foram observados utilizando uma concentração eletrolítica de 1 mol/L a 0,5 mol/L, levantando a possibilidade de utilizarmos uma solução tampão para manter o pH fixo. Ao diminuirmos a concentração da solução eletrolítica para 0,25 mol/L, mantendo a corrente em 0,1 A, o pH ao final de uma hora de processo caiu para 3 apenas. Desta forma conseguimos uma velocidade menor na eletrodeposição sem a necessidade de tamponar a solução eletrolítica.

Para o domínio da técnica foram feitas eletrodeposições sobre filmes finos de Au metalizados sobre GaAs, posteriormente sobre estruturas simples III-V crescidas epitaxialmente e finalmente sobre células solares III-V completas. Após a corrosão total do substrato rígido de GaAs (descrita em 3.3) o filme de ouro e/ou o material III-V, estabilizado sobre um substrato temporário de vidro, é colocado em uma cuba eletrolítica para que cobre metálico seja eletrodepositado, formando uma camada estável e flexível. Foram utilizados eletrólito de sulfato de cobre com concentração de 0,25 mol/L, eletrodo de grafite e fonte de corrente contínua fixada a 0,1 A. Com isso, os processos mais lentos produziram filmes de cobre mais homogêneos e com boa adesão.

3.4.2.

Fita de cobre e fita Kapton utilizadas como base flexível

Fita de cobre e fita Kapton, ambas adesivas, são apontadas como alternativas para base flexível de células fotovoltaicas [58, 62, 69, 71, 107]. A fita de cobre utilizada foi a P-391 Co Nitto [108], constituída por uma folha de cobre de 0,089 mm de espessura e adesivo acrílico condutor [108], possui resistência à tração de 48 N/10 mm; alongamento de ruptura de 6% e resistência a altas temperaturas. Utilizamos fita Kapton® Dupont [109] que é constituída por um filme de poliimida isolante e adesiva à base de silicone. Ela é leve, flexível e resistente a temperaturas entre -269°C e 452 °C. Possui resistência à tração de 231 MPa (1 megapascal E 10.000 kgf/cm²) a 23 °C, e de 139 MPa a 200 °C; alongamento da ruptura de 82% a 23 °C e 83% a 200 °C; resistência a óleos, ácidos e solventes [109]. As fitas foram testadas após a corrosão do substrato rígido, seguindo a metodologia geral de transferência descrita em 3.1. Diferente da eletrodeposição, que requer uma técnica para a obtenção da base flexível de cobre, o procedimento para adesão das duas fitas é bem simples e se baseia apenas na sua colagem sobre o filme fino, visto que elas já possuem um lado adesivo. As fitas foram aderidas às amostras de filmes III-V e, posteriormente, o substrato temporário de vidro foi descolado a 210 °C, como descrito em 3.2.

3.4.3.

Base flexível de material PET revestido com ITO (PET-ITO)

O PET-ITO é um material polimérico constituído de poli(etileno tereftalato)(PET) revestido com *óxido de índio-estanho* - In₂O₃:Sn (ITO) que é um material de alta transparência no espectro visível e alta condutância elétrica. Este material vem sendo testado como base para fotovoltaicos flexíveis [48, 54, 55, 57, 60] e foi aderido ao material III-V na etapa 3 do processo de transferência descrito em 3.1 (Figura 22c) utilizando uma cola à base de silicone e epóxi (selante 1010 HT Poliplás®) [110]. O PET-ITO é o mais espesso (0,2 mm) e conseqüentemente a mais robusta das bases flexíveis testadas. Entretanto a cola utilizada (HT1010 Poliplás®) [110] não foi fabricada para este fim. Trata-se de um selante polimérico híbrido usado na construção civil para colar canos e vedação de telhados e calhas.

3.5

Curva corrente-tensão (I-V) iluminada

A metodologia de transferência desenvolvida foi validada através de medidas das curvas corrente-tensão dos dispositivos FV flexibilizados. Todas as curvas medidas, antes e após a flexibilização das células solares, foram obtidas sob presença de luz (com um simulador solar) e posteriormente comparadas.

As medidas de corrente por tensão elétrica (*I-V*) sob iluminação, são fundamentais para caracterizar células solares e calcular a eficiência. A partir da curva *I-V* foram obtidos os principais dados do desempenho de um dispositivo fotovoltaico (figuras de mérito) como: a tensão de circuito aberto (V_{oc}); a corrente de curto-circuito (I_{sc}); a voltagem na potência máxima (V_{mp}); a corrente na potência

máxima (I_{mp}); a potência máxima do dispositivo (P_{max}); o *fill factor* (FF) e calculada a eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica (η), como foi visto na seção 2.1. A Figura 25 mostra um esquema da montagem utilizada.

O simulador solar Sciencetech SF300A foi usado com um filtro para simular as condições AM1.5G do espectro solar. A fonte de potência usada foi um analisador de parâmetros semicondutores da HP, modelo 4145B, que aplica uma tensão elétrica entre os contatos do dispositivo FV e através de uma resistência variável mede diferentes pontos de corrente. Então, um arquivo de texto, que define a curva I - V , é gerado posteriormente com estes dados através de um software.

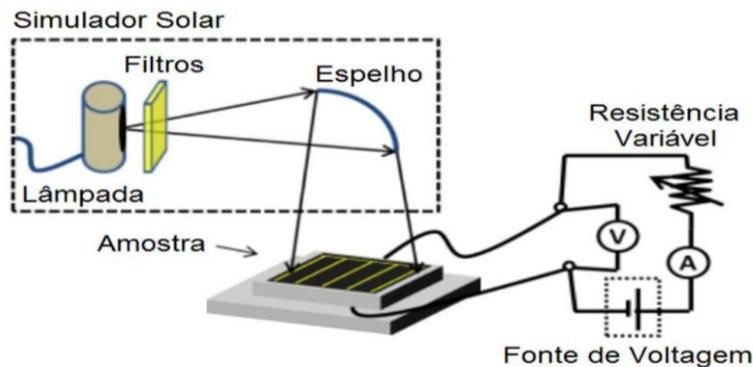


Figura 25 - Montagem para medir a curva corrente-tensão [90].

A corrente elétrica gerada pela célula solar é medida a partir de agulhas posicionadas sobre contatos elétricos acoplados à célula, como mostra a Figura 26 que exibe um dispositivo sendo medido, já com o simulador solar ligado (Figura 26A). De forma ampliada vemos uma amostra rígida (Figura 26B) e uma flexível (Figura 26C) durante a medida sob a luz do simulador solar.

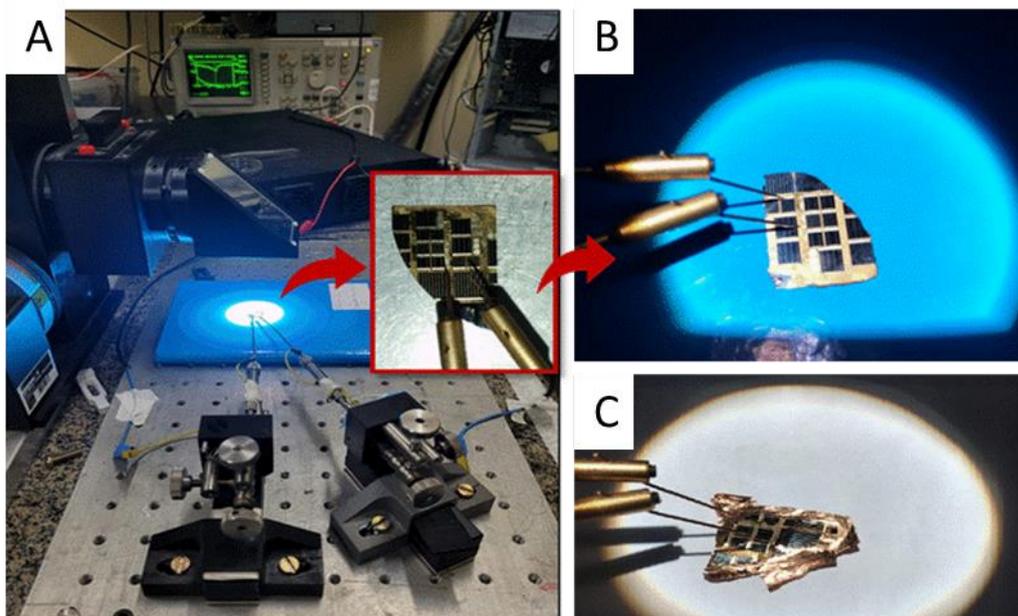


Figura 26 - Medida de corrente x tensão de uma célula solar III-V sob a luz do simulador solar Sciencetech SF300A com filtro AM1.5G (A); imagem ampliada da célula rígida (B) e célula flexível (C).

4. Resultados e discussões

4.1. Calibração do processo de corrosão básica

Com base em material encontrado na literatura e em função das amostras disponíveis, foi desenvolvida uma metodologia para transferência de materiais III-V para diferentes tipos de substratos flexíveis [1, 20, 50, 53-55, 57, 60-62, 69] usando corrosão química total do substrato original [50, 58, 60]. A corrosão completa dos substratos de GaAs foram feitas por ataque básico com solução de H_2O_2 e NH_4OH na proporção 5:1 [20, 50, 58, 60, 76, 80], como citado anteriormente na seção 3.2. A taxa de corrosão descrita na literatura para estas concentrações é em média de $7,0 \mu\text{m}/\text{min}$, levando aproximadamente 50 min para a corrosão completa do substrato de GaAs com espessura de $350 \mu\text{m}$. Foram feitas diversas calibrações para dominar o processo, controlando a cinética reacional e obter uma taxa de corrosão reprodutível.

A primeira bateria de corrosões foi realizada a temperatura ambiente. Como se trata de uma reação extremamente exotérmica, a cinética reacional é muito rápida quando o processo é realizado sem um sistema de resfriamento. Nas condições ambientes dentro da capela em nosso laboratório (22°C), imediatamente após o início do processo, quando o hidróxido é colocado sobre o peróxido no bécher onde está a amostra, a temperatura reacional já se eleva para 35°C , em menos de 2 min sobe para 80°C e com 10 minutos não observamos mais desprendimento de gás, indicando que a reação acabou. Após o consumo dos agentes oxidantes resta em solução apenas água e compostos oxidados de Ga e As, totalmente solúveis. A taxa de corrosão obtida nestas condições foi bem alta ($8,0 \mu\text{m}/\text{min}$), porém o tempo reacional muito curto (no máximo 10 min), corroendo no máximo $80,0 \mu\text{m}$ do substrato. Apesar de rápido, visando uma possível aplicação na indústria, nestas condições o processo não é economicamente viável, pois para corrosão total de um substrato de $300 \mu\text{m}$, reações sucessivas deveriam ser preparadas levando a um grande consumo de reagentes.

Buscando obter uma cinética reacional mais lenta, a segunda bateria de corrosões foi feita em cuba aberta com banho de gelo. Esse processo não foi reprodutível e diferentes taxas de corrosão foram obtidas, pois o controle de temperatura era instável e aleatório, em função da necessidade de repor o gelo manualmente para manter o resfriamento.

Para obtenção de taxas de corrosão reprodutíveis, a cinética reacional do processo de corrosão precisava ser lenta e controlada. Constatamos que com banho de gelo isso não seria possível e a solução encontrada foi a utilização de banho térmico digital com temperatura fixa. Percebemos que a cinética inicial dita toda a velocidade do processo e que para termos controle da reação corrosiva, com uma taxa de corrosão suficiente, a temperatura interna da solução não deveria ultrapassar 30°C , o que foi possível mantendo a temperatura do banho térmico digital entre 15°C e 20°C . A Figura 27 mostra o sistema utilizado com o banho térmico (27A) e as amostras organizadas para serem corroídas em uma barca de teflon própria para corrosões químicas (27B).

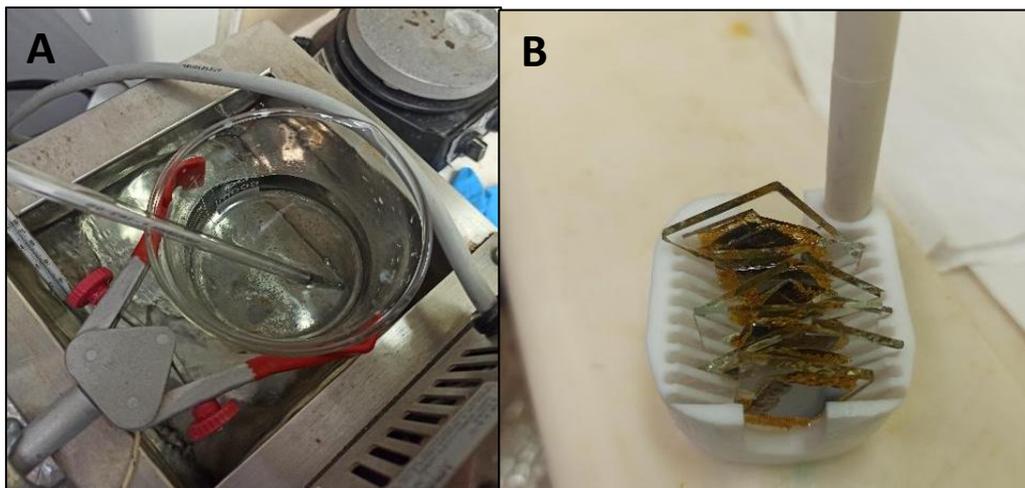


Figura 27 - Solução para corrosão em banho térmico digital (A) e amostras em barca de teflon (B).

Para calibrar a taxa de corrosão média, foram corroídas várias sequências de amostras usando pedaços de substratos de GaAs com espessura de 350 μm , colocadas em barquinhas de teflon (como mostrado na Figura 26B), mergulhadas em soluções de corrosão idênticas [H_2O_2 (30%) e NH_4OH (30%) na proporção 5:1] com temperatura do banho térmico mantida constante.

Por se tratar de uma reação extremamente exotérmica, mesmo com o controle externo da temperatura, nos primeiros minutos de corrosão há variação considerável da temperatura reacional, até que haja um equilíbrio térmico e uma temperatura constante seja atingida. Para o ajuste fino da cinética inicial e, conseqüentemente, da velocidade que o restante do processo iria ocorrer, as soluções de peróxido de hidrogênio e hidróxido de amônio foram colocadas separadamente no banho térmico digital por meia hora antes de serem misturadas para dar início à corrosão. Para garantir o controle total da reação, é fundamental que os reagentes entrem em equilíbrio térmico com o banho antes de serem misturados para corroer o substrato. A estabilidade da temperatura dos reagentes permitiu o controle cinético desde o início da reação. Sem o controle desde os instantes iniciais é impossível frear a reação e, se a temperatura passa de 31°C, ela vai a 80°C em menos de 5 min e consome todo material reagente.

Foram feitas corrosões com a temperatura do banho térmico a 15 °C e posteriormente a 20 °C. Um termômetro dentro da solução permitiu monitorar a temperatura interna reacional durante os processos de corrosão. As amostras de cada uma das sequências foram retiradas com mesmo intervalo de tempo. Com temperatura externa de 15 °C, a cinética reacional foi muito lenta e as taxas de corrosão muito baixas (média de 4,0 $\mu\text{m}/\text{min}$). Melhores resultados foram obtidos quando o banho térmico foi ajustado para 20 °C (média de 8 $\mu\text{m}/\text{min}$).

Apesar de obtermos taxas de corrosão eficientes com o banho a 20 °C, não tínhamos reprodutibilidade da taxa de corrosão. Então, após a otimização do processo (descrito em 3.3), obtivemos resultados reprodutíveis. A taxa de corrosão média otimizada, com os reagentes previamente resfriados a 20 °C, foi de 5,5 $\mu\text{m}/\text{min}$. O tempo médio gasto para a corrosão total de substratos de GaAs de 2'' e 350 μm de espessura foi de 64 min.

Em função do número reduzido de amostras, para o ajuste fino das calibrações, foram utilizados substratos de GaAs metalizado com titânio e/ou ouro

(simulando filmes III-V) e posteriormente amostras III-V crescidas com finas camadas de *etch stop layer* de AlGaAs. Com a diferença de coloração entre o substrato e os metais metalizados que simularam os filmes finos, foi possível observar que as corrosões não ocorrem de forma homogênea como mostram as Figuras 28A e 28B onde uma camada de substrato ainda é vista enquanto no restante da amostra um filme de titânio e ouro, respectivamente (que simulam a estrutura III-V), já estão expostos.

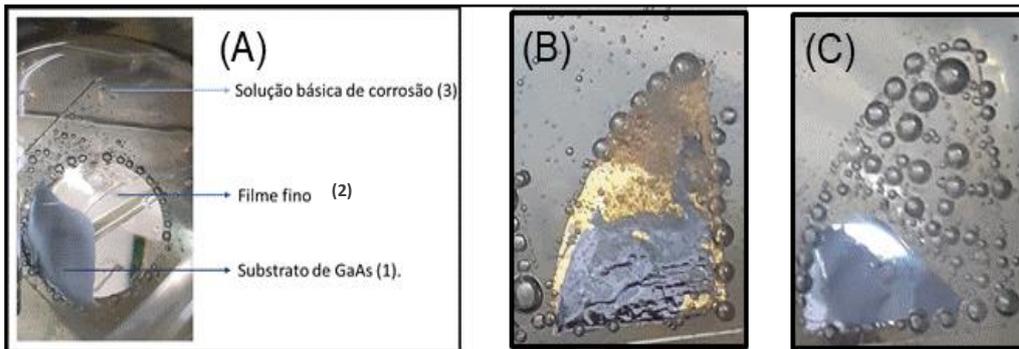


Figura 28 - Corrosão por ataque básico em amostra de GaAs com filme de Ti (A) e filme de Au (B) simulando III-V; e estrutura III-V com camada de AlGaAs com *etch stop layer* (C).

Ao corroer uma amostra, com o filme III-V (Figura 27C) não é possível notar visualmente a diferença entre o filme fino e o substrato. Como as amostras disponíveis não possuíam estrutura com camada seletiva para a corrosão básica (*etch stop layer*) as corrosões de substratos com amostras III-V foram feitas utilizando o tempo médio calibrado com os substratos metalizados.

Conseguimos controle total da temperatura de corrosão e cinética reacional, permitindo reprodutibilidade da taxa de corrosão. Como as amostras de células solares existentes em nosso laboratório não foram crescidas para este fim, não possuem camada *etch stop layer* com espessura suficiente para frear a corrosão básica de forma segura. Desta forma foi conveniente e prudente optar pela taxa de corrosão média de $4,0 \mu\text{m}/\text{min}$ ($15 \text{ }^\circ\text{C}$), que proporcionou a remoção do substrato de forma mais lenta e uniforme evitando danificar a estrutura III-V.

4.2.

Cobre flexível obtido por eletrodeposição

Filmes finos de cobre foram obtidos por eletrodeposição utilizando uma cuba eletrolítica simples montada em um bécher, atmosfera ambiente, sem agitação do eletrólito, com eletrodo de grafite, eletrólito de sulfato de cobre (CuSO_4) e fonte de corrente contínua, como mostra a Figura 24 em 3.4.1.

Vários parâmetros do processo eletroquímico foram otimizados para a calibração da deposição da base flexível de cobre, considerando aspectos como espessura, homogeneidade e qualidade da camada de cobre eletrodepositada. Foram utilizados como substrato para eletrodeposição lamínulas de vidro quadradas com dimensão $24 \times 24 \text{ mm}$ e espessura de $0,15 \text{ mm}$ (amostras A1 a A3). A partir da amostra A4 foram utilizados pedaços de GaAs com tamanho de $\frac{1}{4}$ de substrato de $2''$.

Para todas as eletrodeposições a tensão aplicada foi ajustada para manter a corrente em $0,1 \text{ A}$ e a solução eletrolítica utilizada foi sulfato de cobre (CuSO_4) na

concentração de 0,5 mol/L. A Tabela 5 mostra o tempo de eletrodeposição, pH inicial (pHi) e final (pHf) e as espessuras obtidas sobre diferentes materiais.

Amostra [material]	Tempo de eletrodeposição (min)	pHi	pHf	Espessura de cobre em 3 diferentes pontos da amostra (μm)		
A1 [lamínula Au]	5	4	0	14,08	12,4	11,5
A2 [lamínula Au]	60	4	0	28,7	38,2	30,1
A3 [lamínula Au]	120	4	0	45,54	63,62	80
A4 [GaAs]	30	4	2	5,34	4,4	3,7
A5 [GaAs]	30	2	0	10	8	7
A6 [GaAs]	60	4	0	12,52	11,18	12,4
A7 [GaAs]	5	0	0	10	11	7
A8 [GaAs]	10	0	0	16,77	17,6	18,21
A9 [GaAs]	30	0	0	30	11	47
A10 [GaAs]	60	0	0	31,44	52,5	48,50

Tabela 5 - Tempo de eletrodeposição, pH inicial (pHi) e final (pHf), e espessuras obtidas sobre diferentes materiais usando eletrólito de sulfato de cobre (0,5 mol/L) e corrente de 0,1 A.

Na sequência inicial (A1 a A3) foram usadas lamínulas de vidro metalizadas com ouro. A camada de cobre eletrodepositado cobriu toda a superfície do material, com os tempos e espessuras indicados na Tabela 5. A partir de A4, utilizamos substratos de GaAs como amostras. Comparando A2 ($\cong 30 \mu\text{m}$ em 60 min) com A6 ($\cong 12 \mu\text{m}$ em 60 min) fica evidente que ao trocarmos a superfície de Au por um material semiconductor (GaAs) houve uma diminuição na condução elétrica no eletrodo de trabalho, e conseqüentemente, na velocidade da eletrólise, levando a uma deposição mais lenta. Através das medições realizadas com o perfilômetro em diferentes pontos das amostras, observamos que a superfície obtida com deposição mais lenta apresentou maior homogeneidade ao longo da superfície (desde a garra até a extremidade de baixo). A solução eletrolítica de cobre possui pH 4 e vai se tornando mais ácida durante o processo, chegando a pH zero em função da formação de cátions H^+ produzidos durante a eletrólise. A Tabela 5 mostra a diferença entre pH inicial (pHi) e final (pHf) em todos os processos eletrolíticos. Observamos que os íons H^+ aumentam a mobilidade eletrônica dentro da solução e, em função disso, as eletrodeposições em pHs mais baixos são mais rápidas. Comparando A4 (30 min, pHi 4 $\cong 5 \mu\text{m}$) com A5 (30 min, pHi 2 $\cong 10 \mu\text{m}$) percebemos a influência da acidez da solução eletrolítica na velocidade da eletrodeposição. A superfície de A4 (depositada mais lentamente) foi mais homogênea que a de A5. Para a sequência de A7 a A10, fixamos o pHi = 0 e as espessuras obtidas confirmam o observado anteriormente. Em A7 foram depositados $10 \mu\text{m}$ em apenas 5 minutos; na amostra A9 (pHi 0: 30 min $\cong 30 \mu\text{m}$) a espessura foi 3 vezes maior A5 (pHi 2: 30 min $\cong 10 \mu\text{m}$) e 6 vezes maior que A4 (pHi 4: 30 min $\cong 5 \mu\text{m}$). A amostra A10 (pHi 0: 60 min $\cong 50 \mu\text{m}$) foi 5 vezes mais espessa que a A6 (pHi 4: 60 min $\cong 12 \mu\text{m}$). Observamos que com o aumento da velocidade de eletrodeposição, a qualidade do material depositado fica comprometida. Todas as amostras obtidas com pHi = 0 apresentaram superfície com aderência reduzida e um pouco esfarelada. Além disso, a homogeneidade ao longo da estrutura foi bem menor nas amostras iniciadas a pH zero e as superfícies das amostras A9 e A10 estavam ligeiramente esfareladas (material parcialmente se desprendendo).

A Figura 29 mostra as eletrodeposições obtidas sobre diferentes materiais durante o processo inicial de calibração. Constatou-se que regiões eletrodepositadas com coloração mais escura são mais espessas que regiões mais claras. Logo, eletrodeposições com coloração uniforme são mais homogêneas.

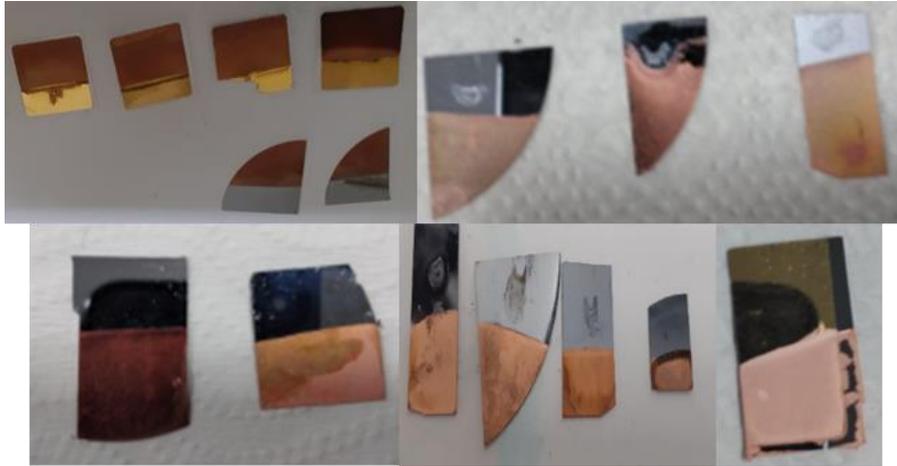


Figura 29 - Amostras utilizadas para aprimoramento do sistema de eletrodeposição.

A qualidade da estrutura do filme de cobre é fundamental, pois é o fator determinante para a eficiência da aderência da camada ativa da célula fotovoltaica. Diante do que foi observado através das medidas de espessura e visualmente, podemos concluir que eletrodeposições mais lentas apresentam maior qualidade na aderência e homogeneidade ao longo de toda a superfície. A bateria seguinte de amostras foi realizada visando eletrodeposições mais lentas. Como descrito em 3.4.1 observamos que a solução eletrolítica de cobre, que inicialmente possui pH 4, vai se tornando mais ácida durante o processo chegando a pH zero em função da formação de cátions H^+ produzidos durante a eletrólise. À medida que cátions H^+ vão sendo formados, a mobilidade eletrônica é maior e a velocidade da eletrodeposição aumenta. Diminuindo a concentração da solução eletrolítica para 0,25 mol/L, e mantendo a corrente em 0,1 A, o pH ao final de uma hora de processo caiu para 3 apenas. Desta forma conseguimos uma velocidade menor na eletrodeposição sem a necessidade de tamponar a solução eletrolítica, que seria a alternativa seguinte a ser tentada. A Figura 30 mostra camada de cobre perfeitamente aderida a filme de Au metalizado sobre GaAs, simulando a estrutura III-V em um substrato inteiro de 2”.

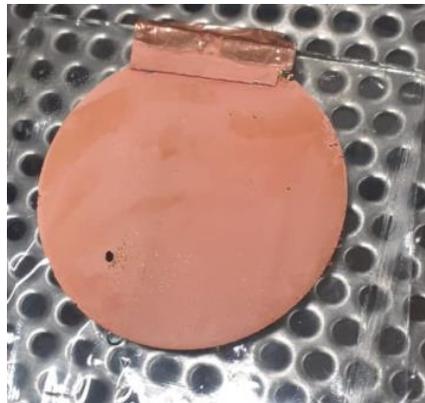


Figura 30 - Amostra de 2” com Cu eletrodepositado sobre filme fino de Au (simulando III-V).

4.3.

Colagem e descolagem do substrato temporário

Paralelamente às calibrações dos processos de corrosão e eletrodeposição, foram realizados testes para colagem e descolagem do substrato temporário. A Tabela 4 do item 3.2 apresenta os procedimentos de colagem do substrato temporário segundo o fabricante.

O principal desafio encontrado no aperfeiçoamento e adaptação do processo de colagem foi determinar uma metodologia de simples reprodução que não necessitasse execução sob vácuo de 5 mbar, como descrito pelo fabricante da cola.

Os processos sugeridos pelo fabricante foram testados em substratos de GaAs. O processo para a obtenção da espessura de cola de 20 μm foi realizado executando a rampa de temperatura recomendada, utilizando um peso de 357 g (correspondente a 3500 N, indicado pelo fabricante) para exercer a pressão necessária na etapa *bond*. Devido à espessura fina da cola, houve dificuldade em descolar a amostra pela técnica *thermal slide*. Com essa espessura constatamos que o filme fino estava sendo parcialmente danificado no processo de arraste para a retirada do vidro, pois mesmo com a temperatura indicada para a retirada, a amostra não desliza com facilidade.

Em seguida, foi realizado o processo para obter a espessura da cola de 50 μm com a metodologia indicada pelo fabricante. No entanto, a etapa *bond* não foi bem-sucedida, pois a amostra se descolou do substrato temporário de vidro durante o processo de corrosão. Foram realizadas tentativas de colocar o peso de 214 g (correspondente a 2100 N, indicado pelo fabricante) em diferentes momentos do processo, a fim de aumentar o tempo da amostra sob pressão, até obter a metodologia descrita no item 3.2. Com esse processo, para termos uma espessura de cola de 50 μm , foi possível realizar facilmente a remoção da amostra do substrato temporário pela técnica *thermal slide*, descrita em 3.2 (após a aderência da base flexível), mantendo a estrutura dos filmes finos intacta. Na Figura 31 temos uma amostra de 1/2 substrato de 2" colada em uma base temporária de vidro após o processo de corrosão do substrato de GaAs por ataque básico.

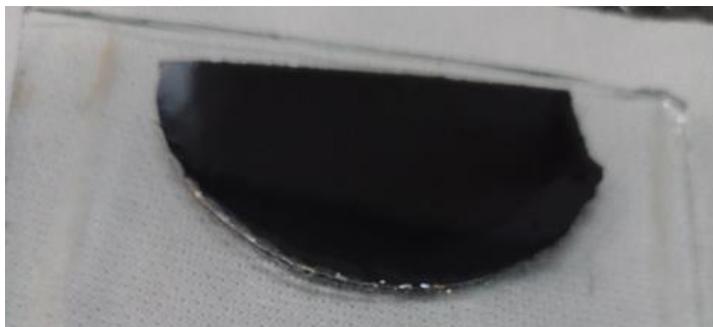


Figura 31 - Amostra de filme fino III-V colado sobre base temporária de vidro após a corrosão do substrato original de GaAs.

4.4.

Filmes metálicos sobre substratos flexíveis

4.4.1.

Filmes metálicos sobre cobre eletrodepositado

Após a otimização dos processos de colagem e descolagem do substrato temporário, corrosão e eletrodeposição foi possível realizar o processo completo de transferência a partir de substratos inteiros de GaAs de 2", seguindo a metodologia descrita no capítulo 3. Em função da pouca disponibilidade de amostras III-V crescidas, para a certeza da reprodutibilidade do processo, foram utilizadas amostras de GaAs metalizadas com fina camada de ouro (30 a 80 nm) simulando o filme fino semiconductor III-V.

Na Figura 32 temos imagens das diferentes etapas do processo de transferência feito com uma amostra inteira de 2". Um filme de 30 nm de ouro sobre o substrato de GaAs (32A) simula a estrutura epitaxial III-V. Na imagem 32B o substrato de GaAs já foi corroído e em 32C o cobre já está eletrodepositado sobre o ouro (ainda com o substrato temporário de vidro sob eles). Em 32D o substrato temporário já foi retirado e temos um filme de ouro de 2" estabilizado sobre o cobre flexível sem rachadura ou rugosidade.

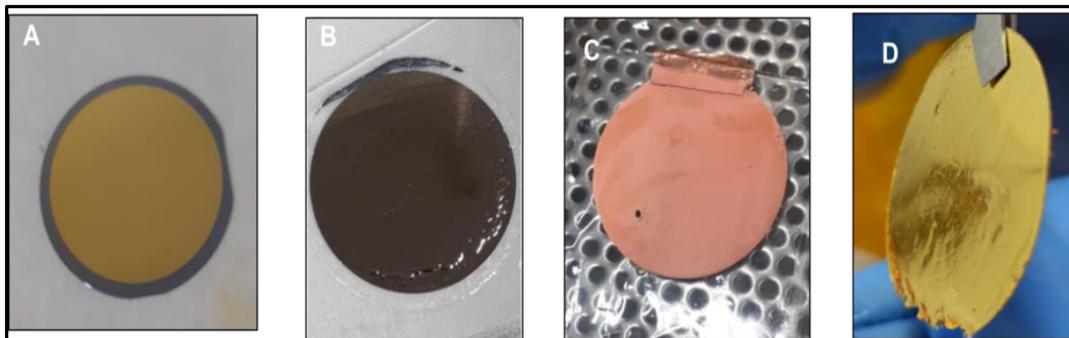


Figura 32 - Sequência de transferência de filme fino de ouro de 2" de um substrato de GaAs para cobre flexível obtido por eletrodeposição.

4.4.2.

Filmes metálicos sobre outras bases flexíveis

Como descrito no capítulo 3, foi criada uma metodologia geral de transferência que pode ser testada com diferentes bases flexíveis. Após a corrosão total do substrato rígido, as amostras se encontram estáveis sobre um substrato temporário e estão prontas para serem aderidas a uma nova base flexível. A transferência de filmes finos metálicos foi testada também para fita adesiva de cobre. Como descrito em 3.4.2, o procedimento para adesão da fita é bem simples e se baseia apenas na sua colagem sobre o filme fino, visto que ela já possui um lado adesivo.

A Figura 33 mostra um filme fino de ouro de tamanho de aproximadamente $\frac{1}{4}$ de substrato de 2" transferido para fita adesiva de cobre. Em 33A temos o filme de ouro estabilizado sobre a fita de cobre, porém com algumas rugosidades provenientes do processo de colagem do substrato temporário de vidro. Percebemos que excesso de cola ou má uniformidade no espalhamento da cola resultam em rugosidades no material flexível. Com a corrosão do substrato rígido, o filme fino se molda ao vidro seguindo as imperfeições da cola que o mantém aderido. As rugosidades são vistas também do outro lado da amostra onde está aderida a fita de cobre fina e maleável. A aderência e a sustentação mecânica proporcionadas pela fita adesiva foram excelentes.

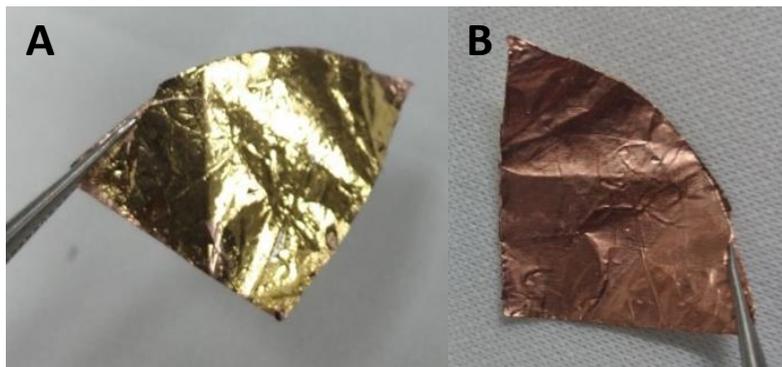


Figura 33 - Amostra de (A) filme fino de Au simulando materiais III-V sobre (B) fita adesiva de Cu.

4.5.

Material III-V sobre Cu eletrodepositado

Com os resultados de aderência e flexibilidade obtidos em amostras com filmes de ouro mostrados em 4.4 foi realizado todo o processo descrito em 3.1 para transferirmos filmes finos III-V crescidos epitaxialmente sobre GaAs para diferentes bases flexíveis. Foram utilizadas amostras crescidas com AlGaAs como *etch stop layer*. As amostras de GaAs com filme fino epitaxial III-V foram aderidas ao substrato temporário (como descrito em 3.1), o substrato rígido foi corroído (como descrito em 3.2) e, posteriormente, o filme III-V exposto após a corrosão foi submetido à eletrodeposição ou aderido à fita de cobre.

Na Figura 34 temos uma amostra no tamanho de aproximadamente $\frac{1}{4}$ de substrato de 2" transferida para base flexível de cobre obtida por eletrodeposição. A imagem 34A mostra a camada de cobre (parte de baixo/traseira da amostra). Na imagem 34B podemos ver o filme fino de estrutura III-V e em 34C temos a amostra flexível em uma visão lateral mostrando flexibilidade e curvatura. Observa-se que tanto a base de cobre quanto a estrutura III-V estão íntegras, sem rachaduras ou craqueamento.

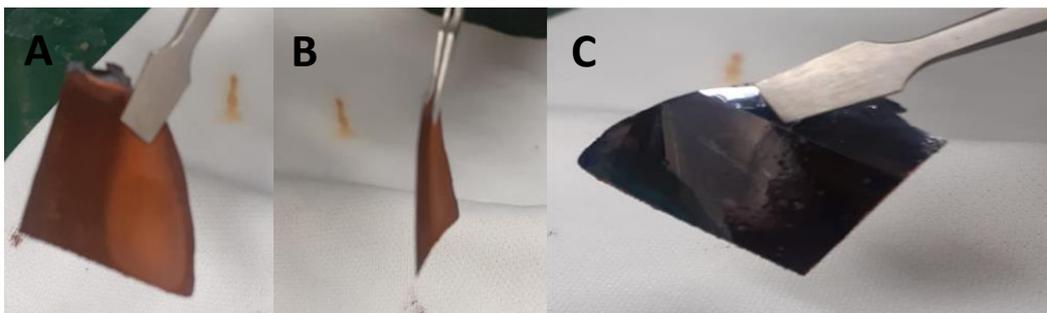


Figura 34 - Estrutura III-V em base flexível de cobre eletrodepositado.

A Figura 35A exibe uma amostra no tamanho de $\frac{1}{2}$ substrato de 2" transferida para base de cobre eletrodepositado. Após a retirada do vidro o filme fino III-V ficou totalmente estabilizado sobre o cobre flexível. Foram feitos testes de flexibilidade e curvatura do material sobre algumas superfícies. A amostra foi colocada sobre bécquer com diâmetro externo de 7,7 cm (Figuras 35B e 35C) e 5,4 cm (Figura 35D); e em uma proveta de 3,8 cm de diâmetro (Figuras 35E a 35H). O material suportou sem rachaduras até o limite máximo de curvatura ao redor da proveta. Tanto a estrutura III-V quanto o substrato de cobre permaneceram intactos mesmo com a curvatura máxima empregada. A base flexível obtida por eletrodeposição ficou totalmente aderida ao filme fino III-V, oferecendo a estabilidade mecânica necessária com flexibilidade esperada.

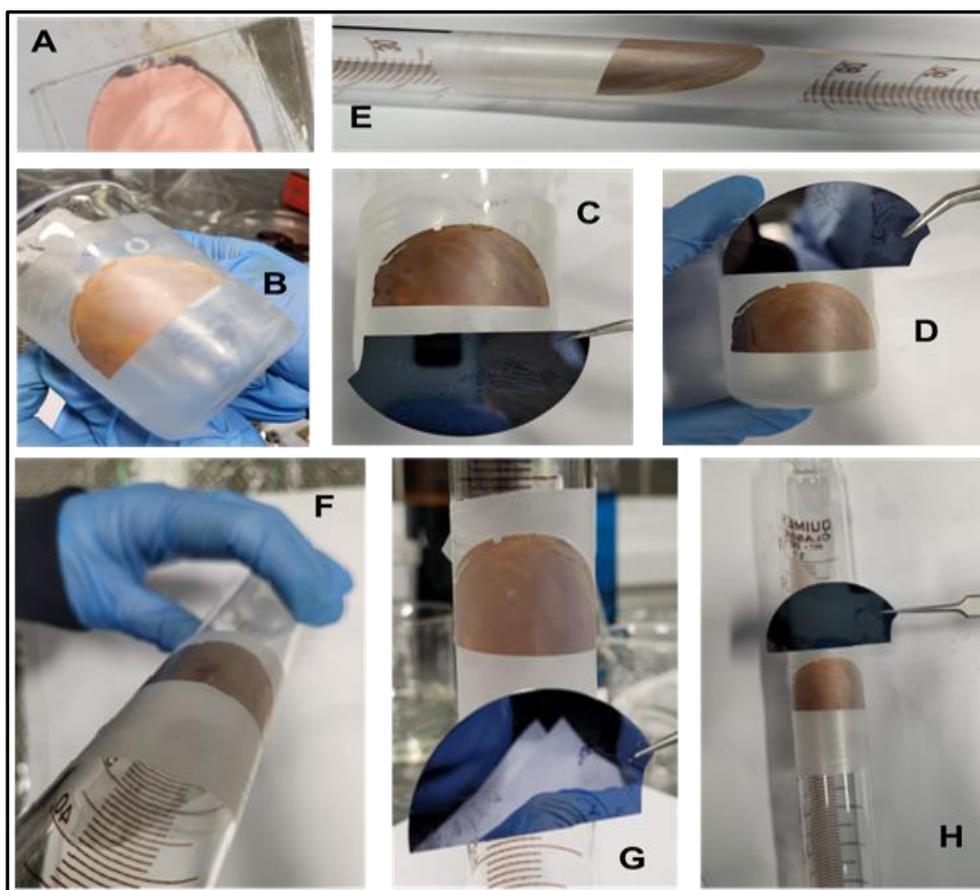


Figura 35 - Flexibilidade e curvatura de estrutura III-V em substrato flexível de cobre eletrodepositado.

4.6.

Material III-V sobre fita de Cu e sobre fita Kapton

As fitas foram aderidas às amostras de filmes III-V após a corrosão do substrato rígido e posteriormente o substrato temporário de vidro foi descolado a 210 °C como descrito em 3.2. Na Figura 36B (vista da parte de baixo), 36C (vista de cima) e 36D (parte de cima com vista lateral) temos uma amostra flexível de 2” de material III-V sobre fita de cobre. Nas imagens 36F, 36G e 36H temos a visão da parte de baixo de amostras III-V sobre fita Kapton como base flexível, em 1/4 de substrato (Figuras 36F e 36G) e em substrato inteiro de 2” (Figura 36H).

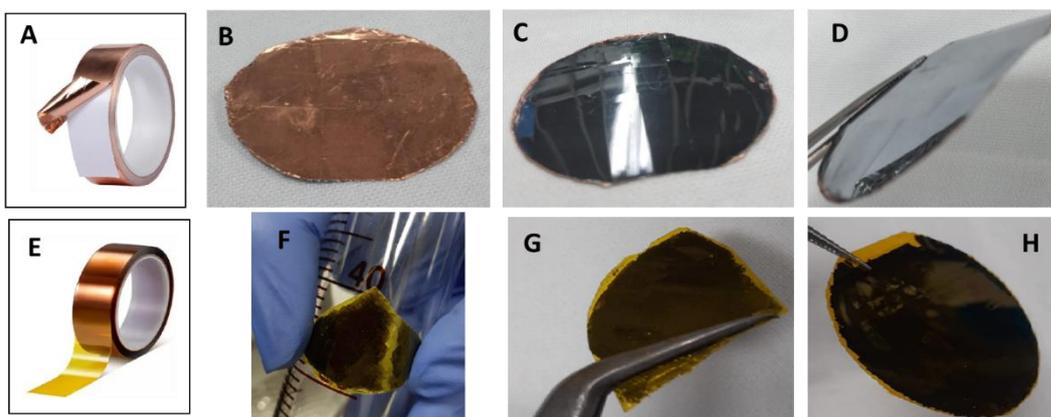


Figura 36 - Fita de cobre (A); filmes III-V sobre fita de cobre B,C,D); fita Kapton (E); filmes III-V sobre fita Kapton (F,G,H).

Foram avaliadas as estabilidades das colas autoadesivas e das fitas de cobre e Kapton (bases flexíveis) durante o processo de retirada do substrato temporário de vidro que consiste em aquecimento a 210 °C e posterior imersão em solvente (para retirada de resíduo da cola). O material autoadesivo de ambas as fitas não descolou nem teve alteração durante a retirada do vidro. As fitas também permaneceram visualmente inalteradas. A estabilidade da cola das fitas e aderência aos filmes III-V foram avaliadas também com testes de flexibilidade sobre bécher (de 7,7 cm e 5,4 cm de diâmetro externo) e sobre proveta (de 3,8 cm de diâmetro externo). As duas fitas mostraram aderência uniforme, sem descolamento ou rugosidade, garantindo a sustentação mecânica necessária para os materiais III-V transferidos.

4.7.

Material III-V transferido para Pet com ITO

Outra base flexível testada foi PET-ITO, aderido a filmes III-V após a corrosão do substrato original, seguindo também a metodologia geral de transferência descrita em 3.1. Na literatura é reportado que substratos poliméricos podem ser aderidos a estruturas semicondutoras com base de silicone e epóxi [49]. A Figura 37 mostra um pedaço de PET-ITO (Figura 37A) e filme fino III-V já aderido à base flexível (Figuras 37B e 37C) após a retirada do substrato temporário.

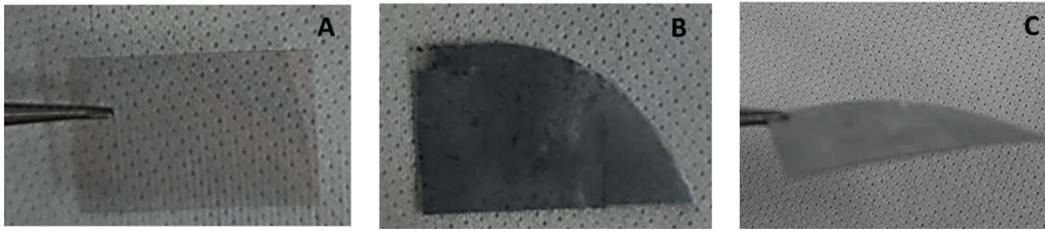


Figura 37 - PET-ITO (A); material III-V sobre base flexível de PET-ITO sobre a bancada (B) e (C).

O PET-ITO é o mais espesso (0,2 mm) e conseqüentemente a mais robusta das bases flexíveis testadas. Entretanto a cola utilizada (HT1010 Poliplás®) [104] não foi fabricada para este fim. Ela é um selante polimérico híbrido usado na construção civil para colar canos e vedação de telhados e calhas. A aderência do PET nas mostras foi excelente, mas ao fazermos testes de flexibilidade percebemos que após a secagem, a fina camada de cola se torna um pouco rígida e quebradiça. Assim, ao ser dobrada compromete a estabilidade mecânica do filme fino III-V sobre o PET. Uma alternativa para a aderência do PET ao material III-V pode ser através de um processo químico sol-gel, que consiste na síntese de um material polimérico a partir solução coloidal [102].

4.8.

Células solares III-V transferidas para duas diferentes bases flexíveis

Com base na metodologia descrita no capítulo 3 e nos resultados obtidos com a transferência de filmes metálicos e posteriormente materiais III-V simples para quatro diferentes bases flexíveis (com seus respectivos procedimentos de adesão), trabalhamos na transferência de estruturas completas de células solares III-V. Utilizamos amostras de células solares crescidas e previamente processadas em nosso laboratório com estruturas apresentadas na Figura 38 [88]. O número reduzido de amostras permitiu que testássemos apenas duas das bases flexíveis estudadas. Foram usadas quatro amostras, com o tamanho aproximado de $\frac{1}{4}$ de um substrato de 2".

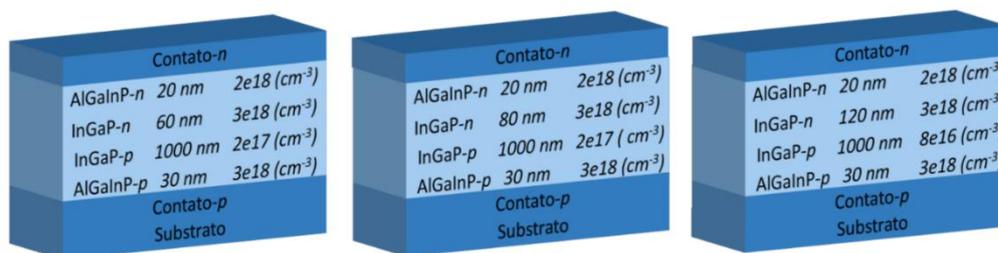


Figura 38 - Representação das estruturais das amostras transferidas para bases flexíveis [88].

As amostras são formadas por pequenas células de tamanhos variados, obtidas após o processamento adequado do material III-V crescido [88], como mostra a Figura 39. As diferentes células estão numeradas de 1 a 11. Detalhes das células medidas, como área e contatos elétricos (*fingers*), são mostrados nos anexos I, II e III.

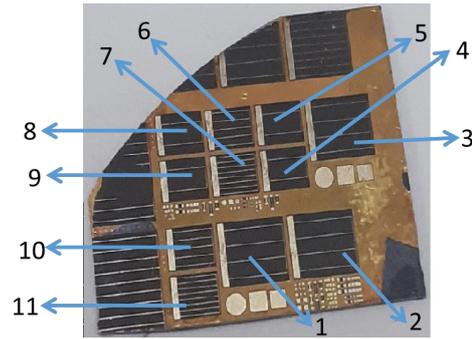


Figura 39 - Exemplo de amostra processada com 11 células solares III-V em $\frac{1}{4}$ de substrato de 2".

Na Figura 40 temos imagens das quatro amostras usadas com suas respectivas células já transferidas para as bases flexíveis. As amostras A e B foram transferidas para cobre obtido por eletrodeposição e as amostras C e D foram transferidas para fita de cobre adesiva. Devido ao quantitativo reduzido de amostras, a fita Kapton não foi testada em um dispositivo. Os critérios adotados para a escolha das bases flexíveis foram, além da aderência, a robustez e as propriedades térmicas semelhantes dos materiais.

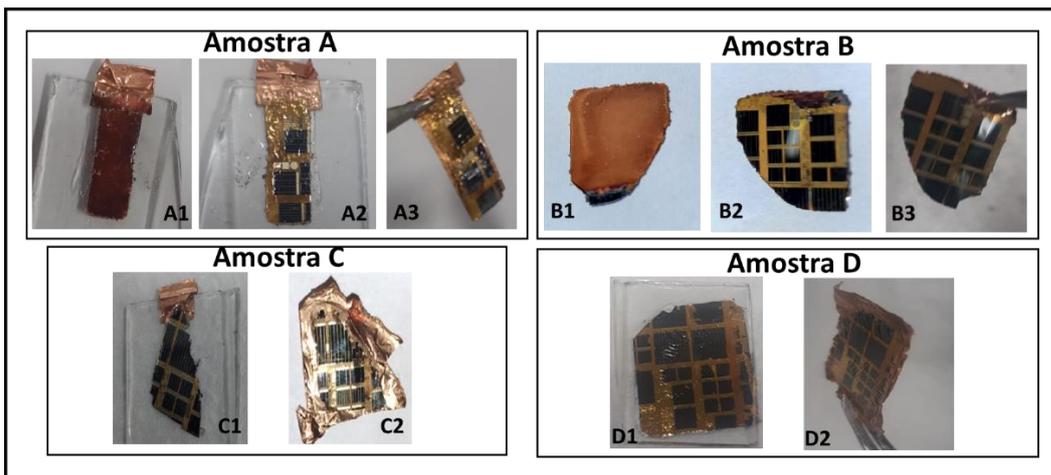


Figura 40 - Células solares III-V transferidas para base flexível de cobre eletrodepositado (Amostra A e Amostra B) e fita adesiva de cobre (Amostra C e Amostra D).

Na Figura 40 nas imagens (A1) e (B1) as células solares estão viradas para baixo permitindo a visualização da camada de cobre eletrodepositada como base mecânica para as células. Em (A1) (sob a amostra) e em (A2) (sobre a amostra) vemos que o substrato temporário de vidro ainda não foi retirado. Em (B2) (amostra na bancada), (A3) e (B3) (amostras suspensas) o vidro já foi retirado sendo possível constatar a espessura e flexibilidade obtidas. Nas amostras C e D (amostras transferidas para fita de cobre) vemos em (C1) e (D1) o substrato temporário de vidro ainda sobre as células e em (C2) e (D2) as amostras flexíveis e finas.

4.9. Caracterização de células solares III-V flexíveis

4.9.1. Medidas de corrente e tensão (I-V)

Foram feitas medidas de eficiência das células antes (rígidas) e após a transferência (flexibilizadas), usando um simulador solar Sciencetech SF300A, com filtro AM1.5G, aplicando sobre os dispositivos fotovoltaicos 300 W/cm^2 de intensidade luminosa.

Na Tabela 6 temos as figuras de mérito (das células com melhor contato elétrico de cada amostra) obtidas a partir das medidas de corrente tensão (*I-V*) feitas nas quatro amostras, exibidas na Figura 39, ainda sobre o substrato rígido de GaAs e repetidas após a transferência para os substratos flexíveis.

	Amostra A		Amostra B		Amostra C		Amostra D	
	Rígido	Flexível	Rígido	Flexível	Rígido	Flexível	Rígido	Flexível
V_{mp} (V)	0,12	0,1	0,08	0,09	0,88	0,8	0,56	0,56
I_{mp} (μA)	0,275	0,299	0,350	0,296	0,976	0,103	0,159	0,165
P_{max} (μW)	0,033	0,0299	0,0280	0,0266	0,0859	0,0824	0,0891	0,0925
V_{oc} (V)	0,16	0,16	0,14	0,15	1,2	1,16	0,84	0,84
I_{sc} (μA)	0,509	0,437	0,480	0,434	0,116	0,115	0,180	0,182
<i>FF</i>	0,407	0,428	0,416	0,438	0,617	0,618	0,588	0,606
η (%)	1,08E-03	9,73E-04	9,11E-04	8,65E-04	1,06E-04	1,01E-04	2,90E-03	3,01E-03

Tabela 6 - Figuras de mérito extraídas das curvas *I-V* medidas nas amostras A, B, C, D, sob a luz do simulador solar Sciencetech SF300A com filtro AM1.5G.

4.9.2. Comparação entre a eficiência das células antes e após a transferência

As Figuras 41 e 42 mostram as curvas *I-V* da célula com melhor contato elétrico de cada uma das quatro amostras (A a D) sobre substratos rígidos e das mesmas após a transferência para substratos flexíveis. Note que cada amostra A a D possui diversas células solares com áreas diferentes, conforme mostra os Anexos II e III. As medidas foram feitas usando simulador solar Sciencetech SF300A com filtro AM1.5G e potência aplicada de 300 W. As curvas em vermelho são referentes às células solares rígidas e em azul às células sobre os substratos flexíveis.

Para as quatro amostras medidas, as curvas *I-V* obtidas nas células flexíveis foram bem semelhantes às de suas respectivas células rígidas, medidas antes da retirada do substrato de GaAs. As figuras de mérito (Tabela 6) obtidas a partir das curvas *I-V* (Figura 41) mostram que para as amostras C e D não houve variação significativa após a transferência para bases flexíveis. No *inset* dos gráficos exibidos nas Figuras 41 e 42, a comparação entre as eficiências das células rígidas (vermelho) e flexíveis (azul) é facilmente visualizada, permitindo observar que não houve diferenças significativas. A tabela 7, elaborada a partir dos dados reportados

na Tabela 6, mostra que as variações foram menores que 9,7%, exceto para a eficiência e corrente de curto-circuito extraída da amostra A, que será comentada abaixo. A V_{OC} permaneceu inalterada nas amostras flexíveis A e D, teve variação pequena em C (3,33%) e variação positiva em B (7,14%). A potência máxima (P_{max}) extraída, exceto para a amostra A (9,67%), teve variação menor que 5% (B: 4,99%; C: 4,07%; D: 3,82%). O *fill fator* (FF) teve variação de A: 5,16%, B: 2,29%, C: 1,13% e D: 3,06%, quando comparado ao da respectiva célula rígida.

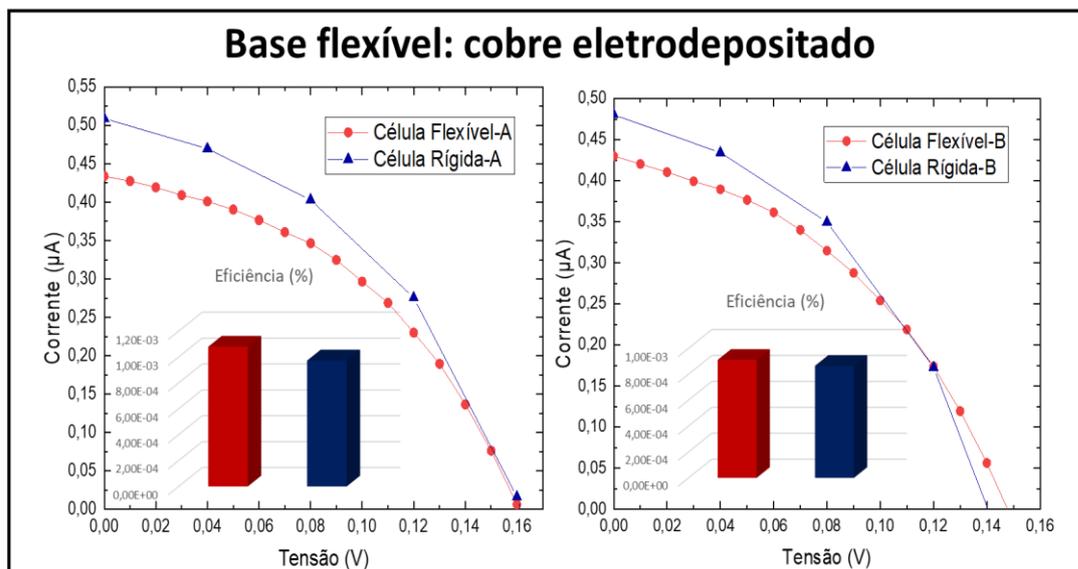


Figura 42 - Curvas I-V das células solares das amostras A e B rígidas e flexíveis sob iluminação.

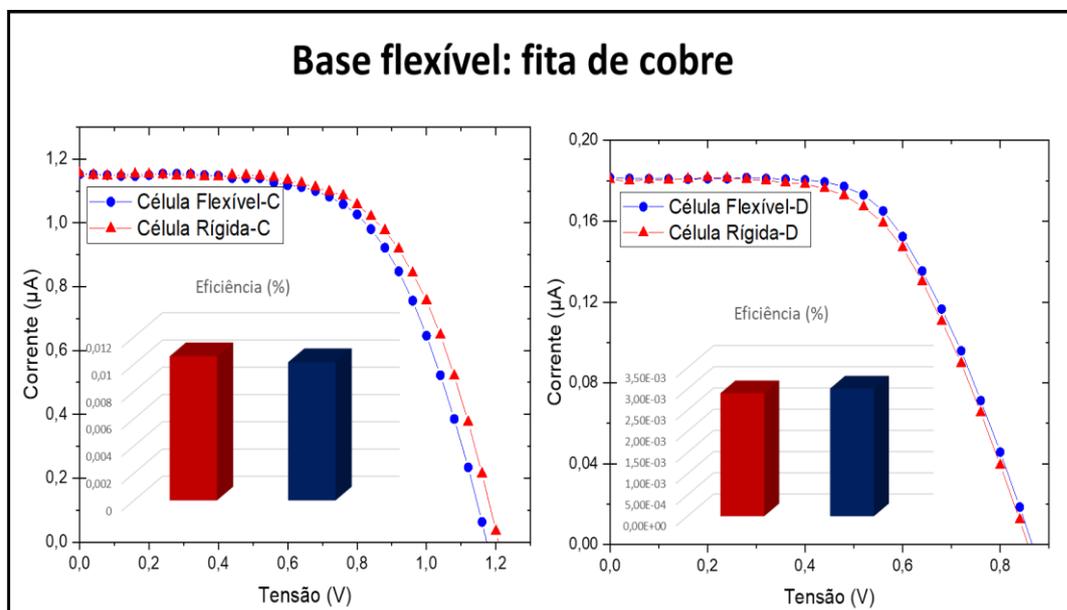


Figura 41 - Curvas I-V das células solares das amostras C e D rígidas e flexíveis sob iluminação.

	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra D
P_{\max} (%)	-9,67	-5	-4,07	3,82
V_{oc} (%)	-	7,14	-3,33	-
I_{sc} (%)	-14,15	-9,58	-	-
FF (%)	5,16	5,29	1,13	3,06
η (%)	-9,91	-5,05	-4,08	-

Tabela 7 - Percentual de alteração das características elétricas.

No caso das amostras A e B, transferidas para o substrato de Cu eletrodepositado, onde foram observadas as maiores diferenças entre rígidas e flexíveis, observa-se uma alteração significativa nas curvas, em particular, na corrente de curto-circuito (corrente para tensão zero). A diminuição na corrente de curto-circuito foi de 14,15% e 9,58% para as amostras A e B, respectivamente e, conseqüentemente, houve redução na eficiência e potência máxima extraída. O fator responsável pela alteração na corrente de curto-circuito pode ser predominantemente atribuído a um aumento na resistência em série, ou seja, a resistência da estrutura à passagem de corrente.

A diminuição da corrente de curto-circuito foi observada apenas nas amostras com base flexível de cobre eletrodepositado e supostamente pode ser atribuída ao processo de eletrodeposição em função do pH ácido da solução eletrolítica de sulfato de cobre (pH inicial = 4, podendo chegar a zero). A literatura aponta que soluções ácidas podem causar alterações na superfície de semicondutores III-V, que são suficientes para impactar nas características elétricas do dispositivo [111, 112]. Pequenos defeitos introduzidos na superfície do material III-V, em função do pH ácido da solução em que ele é mergulhado para que a base flexível seja eletrodepositada, podem levar ao aumento da resistência em série do dispositivo final e conseqüente diminuição da corrente de curto-circuito. A redução da corrente de curto-circuito foi observada nas duas células transferidas para substrato de cobre eletrodepositado. Portanto, a hipótese levantada com base na literatura, é que uma possível mudança superficial ocorrida na parte traseira das amostras, onde o cobre foi eletrodepositado, pode ter levado ao armadilhamento ou espalhamento de portadores nas camadas mais externas dos filmes fotovoltaicos, reduzindo a corrente.

Ao compararmos A e B (sobre cobre eletrodepositado) com C e D (sobre fita de cobre) observamos que a relação entre o tipo de base flexível e o funcionamento das células não foi muito significativa, visto que a maior redução de eficiência foi de apenas 9,91%. Os resultados obtidos mostram que as duas bases flexíveis testadas estão desempenhando apenas o papel esperado de sustentação mecânica para as células. Os resultados representam um grande passo para darmos continuidade aos estudos de transferência de células solares rígidas para substratos flexíveis. Os resultados evidenciam que a retirada do substrato de GaAs e a

transferência para as bases flexíveis foram realizadas com sucesso sem prejudicar a estrutura das células solares. Os resultados confirmam que o substrato original de GaAs tem importância apenas como base cristalográfica e suporte mecânico no processo de crescimento epitaxial, mas se torna dispensável para a montagem da célula solar, por não desempenhar funcionalidades.

5

Considerações Finais

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia geral que permitisse a transferência de forma reprodutível de fotovoltaicos III-V, crescidos epitaxialmente sobre substratos de GaAs, para substratos flexíveis. Amostras com estruturas simples de filmes finos III-V e células solares completas foram transferidas com sucesso para diferentes bases flexíveis.

Cobre obtido por eletrodeposição, fita de cobre, fita Kapton (poliimida) e PET-ITO foram os quatro materiais flexíveis testados. Obtivemos bases de cobre eletrodepositadas com a flexibilidade esperada. A uniformidade e homogeneidade da eletrodeposição permitiu a obtenção de amostras com excelente aderência, assegurando a estabilidade mecânica necessária para os materiais III-V. Testes de flexibilidade e curvatura colocando as amostras sobre superfícies com diferentes diâmetros (de 7,7 cm até 3,8 cm) mostraram que tanto a estrutura III-V quanto a base de cobre obtida permaneceram intactas, sem rachaduras ou craqueamento, mesmo com a curvatura máxima empregada (3,8 cm). As fitas de cobre e Kapton também ofereceram aderência e suporte mecânico para os filmes III-V em todos os testes de flexibilidade realizados com curvaturas variadas. O PET-ITO foi aderido aos filmes III-V com fina camada de uma cola à base de silicone e epóxi que após a secagem se tornou rígida e quebradiça ao ser dobrada, comprometendo a estabilidade mecânica do filme fino III-V sobre o PET.

Estruturas completas de células solares III-V foram transferidas para duas das quatro bases flexíveis estudadas, são elas: cobre obtido por eletrodeposição e fita de cobre. Em função do número reduzido de amostras não foi possível avaliar o desempenho da fita Kapton em um dispositivo fotovoltaico, mas a resistência, aderência e estabilidade oferecidas pelos dois tipos de fita mostram que ambas são promissoras para a produção escalonável de células solares flexíveis.

Quatro células solares foram transferidas com sucesso para bases flexíveis, duas para cobre eletrodepositado e duas para fita de cobre. As células transferidas para a base de cobre eletrodepositado apresentaram diminuições próximas a 10% na corrente de curto-circuito. Tais alterações foram atribuídas ao processo de eletrodeposição. A acidez da solução eletrolítica pode ter introduzido defeitos na superfície do material III-V que acarretou o aumento da resistência em série do dispositivo final, levando ao decaimento na corrente de curto-circuito e na eficiência de conversão. Foi possível concluir que o processo para a obtenção da base de cobre por eletrodeposição pode impactar no funcionamento das células após a flexibilização. Nas amostras transferidas para fita de cobre estes problemas na interface entre camada ativa III-V e base flexível não foram observados, uma vez que não foi observada a redução da corrente de curto-circuito. As figuras de mérito das células flexíveis praticamente não se alteraram quando comparadas às respectivas rígidas. As eficiências permaneceram as mesmas ou apresentaram redução pequena, próxima a 3%. Estes resultados permitem concluir que a metodologia de transferência desenvolvida não comprometeu o funcionamento do material fotovoltaico e que a fita de cobre pode ser uma excelente base flexível para sustentação mecânica de fotovoltaicos.

De maneira geral as figuras de mérito das quatro amostras flexíveis, obtidas a partir das curvas *I-V* sob simulador solar, mostraram que as eficiências de conversão se mantiveram próximas às obtidas nas respectivas células rígidas. Estes resultados mostram que as transferências foram feitas com sucesso e a flexibilização não danificou a estrutura dos fotovoltaicos nem dos seus contatos elétricos. Os testes de flexibilidade mostraram que as duas bases flexíveis usadas estão desempenhando o papel esperado de sustentação mecânica e estabilidade para as células III-V. Devido à fácil adesão e robustez das duas bases testadas foi possível concluir que são grandes as possibilidades para a implementação deste tipo de transferência em escala industrial. Concluiu-se também que o substrato original tem importância apenas como base cristalográfica e suporte mecânico no processo de crescimento epitaxial, mas se tornou de fato dispensável para a montagem das células solares.

A metodologia geral de transferência proposta foi totalmente reproduzível e pode ser aplicada para testar outras bases flexíveis. Diferentes estruturas poliméricas podem ser estudadas como suporte mecânico para fotovoltaicos III-V a partir das técnicas de corrosão do substrato original e processos para colagem e descolagem de substrato temporário aqui desenvolvidos e otimizados.

Os estudos de flexibilização de fotovoltaicos III-V aqui iniciados podem ter continuidade. A partir do que foi obtido em pequenas células (10 mm² a 27 mm², como mostram os anexos I, II e III) é possível ampliar a escala sobre as bases aqui testadas e estudar diversas outras.

Os resultados obtidos mostram que células solares flexíveis de materiais III-V podem ser desenvolvidas com sucesso, ampliando as possibilidades de uso terrestre destas células fotovoltaicas. Maiores investimentos tecnológicos precisam ser feitos para que estes materiais sejam comercialmente viáveis e se tornem uma realidade no mercado de energia renovável.

5.1. Trabalhos futuros

Será necessário um estudo detalhado da influência da eletrodeposição na estrutura da interface entre o cobre depositado e a camada ativa, visando minimizar ou eliminar pequenos defeitos introduzidos. Deve-se investigar possíveis soluções para eliminar o impacto da eletrodeposição sobre o semiconductor.

Apesar da excelente aderência da fita de cobre ao dispositivo fotovoltaico transferido, estudos a longo prazo precisam ser feitos para verificarmos a durabilidade e eficácia do material autocolante da fita.

Visando ampliar a gama de bases flexíveis que podem servir como suporte mecânico a dispositivos fotovoltaicos III-V, será necessário desenvolver e testar metodologias para adesão de PET-ITO e outros polímeros a filmes finos.

O trabalho aqui iniciado também pode servir como base para estudos de transferência utilizando a técnica ELO que permite o reaproveitamento do substrato original, minimizando os custos de fabricação destes dispositivos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] EL-ATAB, Nazek; HUSSAIN, Muhammad M. **Flexible and stretchable inorganic solar cells: Progress, challenges, and opportunities**. MRS Energy & Sustainability, v. 7, 2020.
- [2] LI, Xiaoyue et al. **Review and perspective of materials for flexible solar cells**. Materials Reports: Energy, v. 1, n. 1, p. 96001, 2021.
- [3] Archer M.D. and Green M.A.: Clean Electricity From Photovoltaics, 2nd ed. (Imperial College Press, World Scientific Publishing Co., 2014), London, UK.
- [4] IRENA, **Future of solar photovoltaic**, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2019. Disponível em: <https://www.irena.org/publications/2019/Nov/Future-of-Solar-Photovoltaic>. Acesso: 05/01/2022.
- [5] HOROWITZ, Kelsey A. et al. **A techno-economic analysis and cost reduction roadmap for III-V solar cells**. National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, CO (United States), 2018.
- [6] SCHUBERT, Markus B.; WERNER, Jürgen H. **Flexible solar cells for clothing**. Materials today, v. 9, n. 6, p. 42-50, 2006.
- [7] ABSOLAR. **Perspectivas para o mercado solar fotovoltaico global**, 2020. Disponível em: <https://www.absolar.org.br/noticia/perspectivas-para-o-mercado-solar-fotovoltaico-global/> . Acesso: 10/02/2022.
- [8] PINHO, João Tavares; GALDINO, Marco Antônio. **Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos**. Rio de Janeiro, 2014. 530 p. (Apostila).
- [9] PHILIPPS, Simon. **PHOTOVOLTAICS REPORT**. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, Freiburg, 17 de JUL. de 2021. Disponível em: <https://www.ise.fraunhofer.de/en/publications/studies/photovoltaics-report.html> . Acesso: 05/01/2022.
- [10] IRENA, Renewable Energy Statistics. **International renewable energy agency**. Renewable Energy Target Setting, Abu Dhabi, UAE, 2021.
- [11] ABSOLAR. **Energia solar distribuída registra crescimento superior a 212% em 2019**. São Paulo, 2020. Disponível em: <https://www.absolar.org.br/noticia/energia-solar-distribuida-registra-crescimento-superior-a-212-em-2019/> .
- [12] ANEEL. **Dados abertos**. Disponível em: <https://www.aneel.gov.br/dados/relatorios> . Acesso: 16/01/2022.
- [13] IBOPE. **Pesquisa de Opinião Pública: Energia Elétrica**, 2020. Disponível em: <https://abraceel.com.br/biblioteca/apresentacoes/2020/08/pesquisa-ibope-abraceel-2020/> . Acesso: 18/01/2022.

- [14] AVILA, Eduardo et al. **Energia solar como ferramenta de transformação social no Brasil**, 2021. Disponível em: <https://www.absolar.org.br/artigos/artigo-energia-solar-como-ferramenta-de-transformacao-social-no-brasil/> .
- [15] ABSOLAR. **POR QUE ENERGIA SOLAR?** .2021. Disponível em: https://mcusercontent.com/cc1f6a28297fa160b30bed073/files/221c2b41-835d-42bf-978a-c63e5fb66e3b/Bandeiras_e_Informa%C3%A7%C3%B5es.pdf Acesso: 15/01/2022.
- [16] ABSOLAR. **Bandeiras e informações que lideram no séc. XXI**. 2020. Disponível em: <https://deixeosolarcrescer.org.br/kit-de-mobilizacao/> . Acesso: 05/01/2022.
- [17] KUSCH-BRANDT, Sigrid. **Urban Renewable Energy on the Upswing: A Spotlight on Renewable Energy in Cities in REN21’s “Renewables 2019 Global Status Report”**. 2019.
- [18] DE PESQUISA ENERGÉTICA, EPE Empresa. **Inserção da geração fotovoltaica distribuída no Brasil—condicionantes e impactos**. Rio de Janeiro, 2014.
- [19] ABSOLAR. **Infográfico**, 2022. Disponível em: <https://www.absolar.org.br/mercado/infografico/> . Acesso: 02/05/2022.
- [20] Daniel Neves Micha, **Estudo de alternativas para minimização de perdas em dispositivos fotovoltaicos de GaAs**. Tese de doutorado. Instituto de Física. Universidade Federal do Rio de Janeiro, (2015).
- [21] GEISZ, John F. et al. **Six-junction III–V solar cells with 47.1% conversion efficiency under 143 Suns concentration**. Nature energy, v. 5, n. 4, p. 326-335, 2020.
- [22] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, NREL. Best research-cell efficiencies. Photovoltaic Research, 2020. Disponível em: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. Acesso: 04/01/2022.
- [23] WARD, J. Scott et al. **Techno- economic analysis of three different substrate removal and reuse strategies for III- V solar cells**. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, v. 24, n. 9, p. 1284-1292, 2016.
- [24] SINGH, Girish Kumar. **Solar power generation by PV (photovoltaic) technology: A review**. Energy, v. 53, p. 1-13, 2013.
- [25] DING, He; SHENG, Xing. **Thin-Film III–V Single Junction and Multijunction Solar Cells and Their Integration onto Heterogeneous Substrates**. Inorganic Flexible Optoelectronics: Materials and Applications, 2019.
- [26] GREEN, Martin A. **Corrigendum to ‘Solar cell efficiency tables (version 49)** [Prog. Photovolt: Res. Appl. 2017; 25: 3–13]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Vol. 25, n. 4, p. 333-334, 2017.
- [27] Wiemer, M., Sabnis, V., and Yuen, H. (2011). **43.5% efficient lattice matched solar cells**. In: SPIE Solar Energy+Technology, vol. 8108, 5. SPIE.

- [28] LEE, Chi Hwan; KIM, Dong Rip; ZHENG, Xiaolin. **Transfer printing methods for flexible thin film solar cells: Basic concepts and working principles**. ACS nano, v. 8, n. 9, p. 8746-8756, 2014.
- [29] KREBS, Frederik C. **Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques**. Solar energy materials and solar cells, v. 93, n. 4, p. 394-412, 2009.
- [30] MASUDA, Taizo et al. **Highly Decorative, Lightweight Flexible Solar Cells for Automotive Applications**. SAE Technical Paper, 2019.
- [31] VAN LEEST, Rosalinda H. et al. **Temperature-induced degradation of thin-film III–V solar cells for space applications**. IEEE Journal of Photovoltaics, v. 7, n. 2, p. 702-708, 2017.
- [32] NASA. **VANGUARD - A HISTORY**. Disponível em: <https://www.hq.nasa.gov/office/pao/History/SP-4202/toc2.html> . Acesso: 15/01/2022.
- [33] Solar Impulse. Disponível em: <http://www.solarimpulse.com/> . Acesso: 15/01/2022.
- [34] Energia Inteligente. **Como Funciona: Marcapasso**. Juiz de Fora, 23 de abril de 2018. Disponível em: <https://energiainteligenteufjf.com.br/como-funciona/como-funciona-marcapasso/> . Acesso: 16/01/2022.
- [35] GÜNES, Serap; NEUGEBAUER, Helmut; SARICIFTCI, Niyazi Serdar. **Conjugated polymer-based organic solar cells**. Chemical reviews, Vol. 107, n. 4, p. 1324-1338, 2007.
- [36] BUNDGAARD, Eva; KREBS, Frederik C. **Low band gap polymers for organic photovoltaics**. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 91, n. 11, p. 954-985, 2007.
- [37] THOMPSON, Barry C.; FRÉCHET, Jean MJ. **Polymer–fullerene composite solar cells**. Angewandte chemie international edition, Vol. 47, n. 1, p. 58-77, 2008.
- [38] JØRGENSEN, Mikkel; NORRMAN, Kion; KREBS, Frederik C. **Stability/degradation of polymer solar cells**. Solar energy materials and solar cells, Vol. 92, n. 7, p. 686-714, 2008.
- [39] KIM, Jin Young et al. **Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing**. Science, Vol. 317, n. 5835, p. 222-225, 2007.
- [40] PARK, Sung Heum et al. **Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%**. Nature photonics, Vol. 3, n. 5, p. 297-302, 2009.
- [41] CHEN, Hsiang-Yu et al. **Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency**. Nature photonics, Vol. 3, n. 11, p. 649-653, 2009.

- [42] KATZ, E. A. et al. **Out-door testing and long-term stability of plastic solar cells.** The European Physical Journal-Applied Physics, Vol. 36, n. 3, p. 307-311, 2006.
- [43] KREBS, Frederik C.; NORRMAN, Kion. **Analysis of the failure mechanism for a stable organic photovoltaic during 10 000 h of testing.** Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Vol. 15, n. 8, p. 697-712, 2007.
- [44] HAUCH, Jens A. et al. **Flexible organic P3HT: PCBM bulk-heterojunction modules with more than 1 year outdoor lifetime.** Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 92, n. 7, p. 727-731, 2008.
- [45] KREBS, Frederik C. et al. **A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing—first public demonstration.** Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 93, n. 4, p. 422-441, 2009.
- [46] KINT, Darwin; MUÑOZ- GUERRA, Sebastián. **A review on the potential biodegradability of poly (ethylene terephthalate).** Polymer international, Vol. 48, n. 5, p. 346-352, 1999.
- [47] LEE, Chi Hwan; KIM, Dong Rip; ZHENG, Xiaolin. **Transfer printing methods for flexible thin film solar cells: Basic concepts and working principles.** ACS nano, v. 8, n. 9, p. 8746-8756, 2014.
- [48] OTTE, Karsten et al. **Flexible Cu (In, Ga) Se₂ thin-film solar cells for space application.** Thin Solid Films, Vol. 511, p. 613-622, 2006.
- [49] PUTYATO, M. A. et al. **A Lightweight Flexible Solar Cell Based on a Heteroepitaxial InGaP/GaAs Structure.** Technical Physics, Vol. 64, n. 7, p. 1010-1016, 2019.
- [50] BREMAUD, D. et al. **Towards the development of flexible CIGS solar cells on polymer films with efficiency exceeding 15%.** In: Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2005. IEEE, p. 223-226, 2005.
- [51] HASHIMOTO, Yasuhiro et al. **High efficiency CIGS solar cell on flexible stainless steel.** In: 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2003. Proceedings of. IEEE, p. 574-577, 2003.
- [52] Schmidt, J., A. G. Aberle, and R. Hezel. Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. (2002): 178.
- [53] KREBS, Frederik C.; TROMHOLT, Thomas; JØRGENSEN, Mikkel. **Upscaling of polymer solar cell fabrication using full roll-to-roll processing.** Nanoscale, Vol. 2, n. 6, p. 873-886, 2010.
- [54] TOIVOLA, Minna et al. **Nanostructured dye solar cells on flexible substrates.** International Journal of Energy Research, Vol. 33, n. 13, p. 1145-1160, 2009.

- [55] ALEKSANDROVA, Mariya et al. **Material alternative to ITO for transparent conductive electrode in flexible display and photovoltaic devices.** Microelectronic Engineering, Vol. 145, p. 112-116, 2015.
- [56] MICHA, Daniel Neves et al. **Development of back side technology for light trapping and photon recycling in GaAs solar cells.** Progress in Photovoltaics: Research and Applications, v. 27, n. 2, p. 163-170, 2019.
- [57] LONG, Junhua et al. **Simple Processing and Analysis of Flexible III- V Multi- Junction Solar Cells Using Low- Temperature Transfer Technology.** Solar RRL
- [58] CHENG, Cheng-Wei et al. **Epitaxial lift-off process for gallium arsenide substrate reuse and flexible electronics.** Nature communications, Vol. 4, n. 1, p. 1-7, 2013.
- [59] ASADIRAD, Mojtaba et al. **III-V thin-film photovoltaic solar cells based on single-crystal-like GaAs grown on flexible metal tapes.** In: 2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). IEEE, p. 1954-1956, 2016
- [60] LAW, Daniel C. et al. **Lightweight, flexible, high-efficiency III-V multijunction cells.** In: 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference. IEEE, p. 1879-1882, 2006.
- [61] HUGHES, Tyler; FOREST, S. R. **Economical GaAs Solar Cells by Epitaxial Lift-Off and Substrate Reuse.** 2012.
- [62] KIM, Tae Soo et al. **Ultra-Lightweight, Flexible InGaP/GaAs Tandem Solar Cells with a Dual-Function Encapsulation Layer.** ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 13, n. 11, p. 13248-13253, 2021.
- [63] KONAGAI, Makoto; SUGIMOTO, Mitsunori; TAKAHASHI, Kiyoshi. **High efficiency GaAs thin film solar cells by peeled film technology.** Journal of crystal growth, Vol. 45, p. 277-280, 1978.
- [64] YOON, Jongseung et al. **GaAs photovoltaics and optoelectronics using releasable multilayer epitaxial assemblies.** Nature, Vol. 465, n. 7296, p. 329-333, 2010.
- [65] GREEN, Martin A. et al. **Prog. Photovolt. Res. Appl**, Vol. 19, p. 84, 2011.
- [66] **Módulos flexíveis de CIGS.** Disponível em: <https://www.flisom.com>. Acesso em: Fevereiro 2022.
- [67] **Módulos flexíveis de Si.** Disponível em: <https://www.solbian.eu/en/>. Acesso em: Fevereiro 2022.
- [68] YABLONOVITCH, Eli et al. **Extreme selectivity in the lift- off of epitaxial GaAs films.** Applied Physics Letters, Vol. 51, n. 26, p. 2222-2224, 1987.
- [69] ZHANG, C. et al. **The Effect of Al_{0.7}Ga_{0.3}As Etch Stop Removal on the Preparation of Wafer- Bonded Compliant Substrates.** Journal of the Electrochemical Society, Vol. 146, n. 4, p. 1597, 1999.

- [70] FRAAS, Lewis M.; PARTAIN, Larry D. **Solar cells and their applications**. John Wiley & Sons, 2010.
- [71] YOUTSEY, C. et al. **Epitaxial lift-off of large-area GaAs thin-film multi-junction solar cells**. In: CS Mantech Conference. p. 23-26. 2012.
- [72] SHAHRJERDI, Davood et al. **Ultralight High- Efficiency Flexible InGaP/(In) GaAs Tandem Solar Cells on Plastic**. Advanced Energy Materials, Vol. 3, n. 5, p. 566-571, 2013.
- [73] LEE, Yong-Hee et al. **Fabrication and analysis of thin-film GaAs solar cell on flexible thermoplastic substrate using a low-pressure cold-welding**. Current Applied Physics, Vol. 15, n. 11, p. 1312-1317, 2015.
- [74] PAKHANOV, N. A. et al. **State-of-the-art architectures and technologies of high-efficiency solar cells based on III–V heterostructures for space and terrestrial applications**. Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing, Vol. 54, n. 2, p. 187-202, 2018.
- [75] EMERY, Keith, et al. **Solar Cell Efficiency Tables (Version 4)**. Mat. Res. Soc. Vol. 2. No. 3. 2015.
- [76] GREEN, Martin A. **Corrigendum to ‘Solar cell efficiency tables (version 49) [Prog. Photovolt: Res. Appl. 2017; 25: 3–13]**. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Vol. 25, n. 4, p. 333-334, 2017.
- [77] ARSLAN, D.; DEHÉ, A.; HARTNAGEL, H. L. **New concept of lateral GaAs field emitter for sensor applications**. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, Vol. 17, n. 2, p. 784-787, 1999.
- [78] MORAN, P. D. et al. **Realization and Characterization of Ultrathin GaAs-on- Insulator Structures**. Journal of the Electrochemical Society, v. 146, n. 9, p. 3506, 1999.
- [79] CLAWSON, A. R. **Guide to references on III–V semiconductor chemical etching**. Materials Science and Engineering: R: Reports, Vol. 31, n. 1-6, p. 1-438, 2001.
- [80] BRYCE, Christine; BERK, Dimitrios. **Kinetics of GaAs Dissolution in H₂O₂– NH₄OH– H₂O Solutions**. Industrial & engineering chemistry research, Vol. 35, n. 12, p. 4464-4470, 1996.
- [81] BAUHUIS, G. J. et al. **26.1% thin-film GaAs solar cell using epitaxial lift-off**. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 93, n. 9, p. 1481-1491, 2009.
- [82] YABLONOVITCH, Eli et al. **Van der Waals bonding of GaAs epitaxial liftoff films onto arbitrary substrates**. Applied physics letters, Vol. 56, n. 24, p. 2419-2421, 1990.
- [83] SCHERMER, J. J. et al. **Epitaxial Lift- Off for large area thin film III/V devices**. physica status solidi (a), Vol. 202, n. 4, p. 501-508, 2005.

- [84] KIPPELEN, Bernard; BRÉDAS, Jean-Luc. **Organic photovoltaics**. Energy & Environmental Science, Vol. 2, n. 3, p. 251-261, 2009.
- [85] VONCKEN, M. M. A. J. et al. **Multiple release layer study of the intrinsic lateral etch rate of the epitaxial lift-off process**. Applied Physics A, Vol. 79, n. 7, p. 1801-1807, 2004.
- [86] KONAGAI, Makoto; SUGIMOTO, Mitsunori; TAKAHASHI, Kiyoshi. **High efficiency GaAs thin film solar cells by peeled film technology**. Journal of crystal growth, Vol. 45, p. 277-280, 1978.
- [87] MA, Zhenqiang; LIU, Dong (Ed.). **Inorganic Flexible Optoelectronics: Materials and Applications**. John Wiley & Sons, 2019. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527813001.ch6>
- [88] Cunha, Victor de Rezende. **Otimização de junção de topo de InGaP em células solares de junção tripla para aplicação espacial**. Rio de Janeiro, 2018. 100p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- [89] REZENDE, S. M.. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. Editora Livraria da Física, São Paulo, 4nd edition, 2015.
- [90=39] Weiner, Eleonora Cominato. **Células solares de banda intermediária de pontos quânticos baseadas em InAs/GaAs/AlGaAs**. Rio de Janeiro, 2015, 111 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- [91] LUQUE, A.; HEGEDUS S.. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. John Wiley Sons, Ltd, Instituto de Energia Solar, Universidad Politécnica de Madrid, Spain and Institute of Energy Conversion, University of Delaware, USA, second edition, 2011.
- [92] MICHA, D.N.; SOUZA, P. L.; COSTA, E. W.; CUNHA, V. R.; SAKAMOTO, R. M. S.; PINTO, L. D.; PIRES, M. P.; HERCULANO, E. P.; KLEIN, N. Y.. **Desenvolvimento de células solares de múltiplas junções para aplicações espaciais no Laboratório de Semicondutores da PUC-Rio**. In: VII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENERGIA SOLAR, Gramado, 2018.
- [93] MEDEIROS, Josileide dos Santos et al. **Eletrodeposição da liga Ni-Zn usando planejamento experimental**. 2012.
- [94] OLIVEIRA, RENIER PEREIRA. **ELETRODEPOSIÇÃO DO Zn-Ni-Fe E Zn-Ni-Co-Fe: EFEITO DA OXIDAÇÃO ESPONTÂNEA DO Fe 2 E DO SEU ANTIOXIDANTE ÁCIDO ASCÓRBICO**. 2019. Tese de Doutorado. UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE.
- [95] PONTE, H. A. **Fundamentos da eletrodeposição: Introdução**. Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal do Paraná, 1999.

[96] DE OLIVEIRA MARTINS, Luiz Felipe. **Eletrodeposição de Cobre em Silício tipo-n Monocristalino**. 1996. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.

[97] QIAO, Feng; WEST, Alan C. **The impact of cations on nucleus density during copper electrodeposition**. *Electrochimica Acta*, v. 150, p. 8-14, 2014.

[98] DE CASTRO, Andrea Maria Cardoso. **Ligas de Fe-Cu produzidas por eletrodeposição**. 2007. Disponível em: http://cbpfindex.cbpf.br/publication_pdfs/TeseMestAndreafinal.2007_05_29_11_37_34.pdf

[99] CUSTÓDIO, Juliana V. et al. **Novo processo de eletrodeposição de cobre alcalino isento de cianeto**. 2012.

[100] YANSON, Yuriy I.; ROST, Marcel J. **Structural accelerating effect of chloride on copper electrodeposition**. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 52, n. 9, p. 2454-2458, 2013.

[101] OCAMPO, Edwin José Figueroa. **Produção de pó de cobre eletrolítico a partir de resíduos de placas de circuito impresso**. 2017.

[102] COMMITTEE, A. I. H. **ASM Handbook, Volume 07 - Powder Metal Technologies and Applications**. 1998.

[103] STADELLA, Camila Cara; POCRIFKA, José Rodrigo Oliveira; COSSICH, Eneida Sala. **Efeito da utilização de solução tampão sobre a biossorção de cromo (III) pela biomassa da alga marinha Sargassum sp**. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 25, n. 1, p. 77-82, 2003.

[104] FISPQ, N. de Produtos Químicos. Disponível em: http://dinamicaquimica.com.br/fsolucoes/SOL_TAMPAO_PH_4,00.pdf. Acesso: 15/03/2022.

[105] HUANG, Yin; LUO, Jingli; IVEY, Douglas G. **Comparative study of GaAs corrosion in H₂SO₄ and NH₃· H₂O solutions by electrochemical methods and surface analysis**. *Materials chemistry and physics*, Vol. 93, n. 2-3, p. 429-442, 2005.

[106] Brewer Science. <https://www.brewerscience.com/> - Acesso em 13/09/2021.

[107] KING, R. R. et al. **Solar cell generations over 40% efficiency**. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 20, n. 6, p. 801-815, 2012.

[108] NITTO. **Fita condutiva de filme de cobre**. Disponível em: https://www.nitto.com/br/pt/products/e_parts/electronic009/ . Acesso em: Novembro de 2021.

[109] DUPONT. **Kapton® HN general-purpose polyimide film**. Disponível em: <https://www.dupont.com/products/kapton-hn.html> . Acesso em: Novembro de 2021.

[110] POLIPLÁS. **1010 HT Poliplás: Selante Elastomérico de Polímero Híbrido.** Disponível em: http://www.poliplas.com.br/fichas/PORT_FT_1010HT_2020.pdf . Acesso em: Novembro de 2021.

[111] KHATIWADA, Devendra et al. **Fabrication and optimization of single-junction GaAs thin film solar cells on epi-ready flexible metal tapes for low-cost photovoltaics.** 2019. Tese de Doutorado.

[112] BESSOLOV, Vasily N. et al. Sulphide passivation of GaAs: the role of the sulphur chemical activity. **Semiconductor science and technology**, v. 13, n. 6, p. 611, 1998.

Anexo I

Desenho representativo dos tamanhos de células existente na máscara

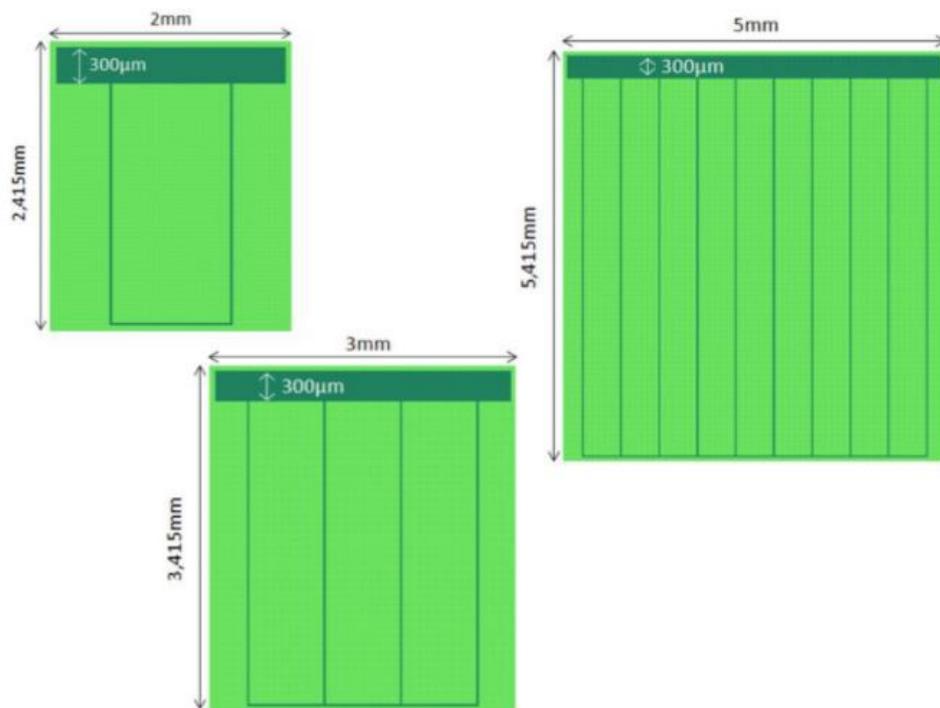


Figura 43 - Tamanhos de células na amostra [90].

Anexo II

Mapa das máscaras das células solares transferidas para substrato flexível de cobre eletrodepositado

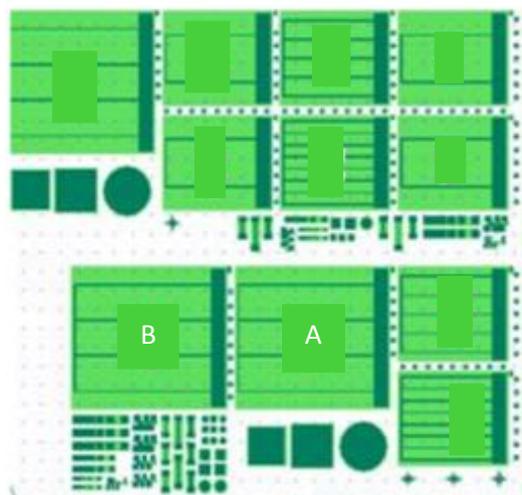


Figura 44 - Máscara da célula com base de cobre eletrodepositado [90].

A) Célula de $10,245 \text{ mm}^2$; 4 *fingers* de $15 \mu\text{m}$.

B) Célula de $10,245 \text{ mm}^2$; 4 *fingers* de $15 \mu\text{m}$.

Anexo III

Mapa das máscaras das células solares transferidas para substrato flexível de fita cobre

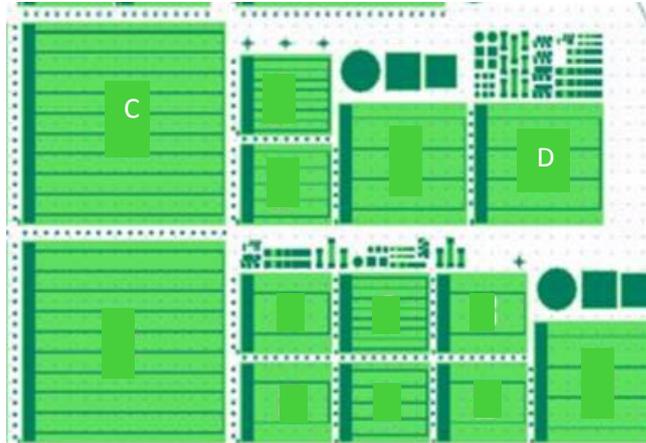


Figura 45 - Máscara da célula com base de fita de cobre [90].

C) Célula de 27,075 mm²; 10 *fingers* de 30 µm

D) Célula de 10,245 mm²; 4 *fingers* de 15 µm