

CARACTERIZAÇÃO DE ZnO ELETRODEPOSITADO PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Israel Freitas Bezerra – israelbezerra.mcfa@gmail.com

Rui Carlos Barros da Silva – rui.carlos@uece.br

Universidade Estadual do Ceará, Mestrado Acadêmico em Ciências Físicas Aplicadas

Resumo. Este trabalho tem como objetivo contribuir para a elucidação e caracterização do processo de produção de ZnO eletrodepositado sobre substrato de cobre com a finalidade de aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Para este efeito, os métodos eletroquímicos, associadas às técnicas de caracterização de superfície, tais como, difração de raios-X (DR-X), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA), foram conduzidas. A deposição ocorre no intervalo de potencial de -0,7 a -1,1 V. A taxa de deposição máxima ocorre no potencial de -1,05 V. A reação de deposição do zinco metálico ocorre em potenciais acima de -1,1 V, simultaneamente a eletrodeposição de ZnO. As curvas potencioestáticas indicam que filmes muito finos, com espessura em torno de 140 nm (40 min, aproximadamente) são obtidos. O filme eletrodepositado apresenta características semicondutoras, $\sigma \cong 10^{-3} (\Omega \cdot m)^{-1}$. As imagens micrográficas revelam que o filme de ZnO eletrodepositado é formado por estruturas lamelares, semelhantes a plaquetas, e que este tipo de morfologia não depende do potencial aplicado. Foi verificado que o filme não apresenta picos de difração quando sintetizado a temperatura ambiente, indicando ser amorfo ou microcristalino.

Palavras-chave: óxido de zinco, eletrodeposição, células fotovoltaicas

1. INTRODUÇÃO

A versatilidade quanto ao uso dos recursos energéticos disponíveis, associado a um fornecimento adequado e confiável são precursores do intenso desenvolvimento tecnológico e conseqüente padrão de vida característico de nossa sociedade contemporânea. Neste contexto, os combustíveis fósseis – petróleo, carvão, e o gás natural – justificam sua utilização em larga escala com baixo custo de produção e adaptabilidade para diversos usos. No entanto, verificou-se que a queima excessiva destes recursos energéticos implica em diversos problemas ambientais, como poluição e provável aumento da temperatura global. Estes aspectos sugerem uma mudança na matriz energética global e impulsiona a pesquisa e o desenvolvimento de alternativas energéticas limpas e inexauríveis – recursos energéticos renováveis.

Os recursos energéticos renováveis são categorizados, principalmente, nas formas: solar, eólica, hídrica, biomassa e geotérmica. Dentre estes, a energia solar fotovoltaica apresenta um crescimento significativo de sua potência instalada, superior 10,66GW no ano de 2009, e da taxa de crescimento de mercado que varia de 30% a 40%, nos últimos anos (Razykov *et al.*, 2011). A utilização deste recurso possibilita a obtenção de energia elétrica livre de poluentes, de maneira autônoma, não necessitando de conexão a concessionária de energia elétrica, ou de suprimentos fósseis (favorecendo sua utilização em regiões não contempladas com o serviço de distribuição de energia elétrica). Além disso, o sistema é disposto em módulos, que possuem grande durabilidade, e podem ser projetados de acordo com a necessidade energética do usuário, e permitindo expansões posteriores.

A busca por materiais que possam ser utilizados em dispositivos fotovoltaicos (FV) e que apresentem uma boa relação custo eficiência possibilitou o desenvolvimento de diversas tecnologias de produção. Dentre os materiais semicondutores utilizados para esta finalidade se destaca o ZnO, devido suas propriedades ópticas e elétricas, sua estabilidade química e mecânica, abundância na natureza e custos baixos. Além da possibilidade de síntese deste material em grandes áreas sobre uma significativa variedade de substratos, por meio de diversas técnicas de deposição (Al Asmar *et al.*, 2005). A utilização de filme fino de ZnO em dispositivos FV é bastante referenciada na Literatura.

Neste contexto o presente trabalho visa a caracterização de filme fino de ZnO eletrodepositado a partir de solução de eletrólito a base de sulfato. Destaca-se a utilização da técnica de eletrodeposição catódica, em contrapartida as técnicas físicas de deposição de filmes finos semicondutores, por sua simplicidade, custo e potencial para uso em escala industrial (Hodes *et al.*, 2000).

2. EXPERIMENTAL

O filme fino de óxido de zinco foi preparado via eletrodeposição catódica a partir de solução de eletrólito a base de sulfato. O eletrólito de trabalho foi preparado seguindo o procedimento padrão: dissolução química do reagente analítico sólido $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (Dinâmica) em água deionizada, isenta de gases dissolvidos. A composição do eletrólito é $ZnSO_4 \cdot 5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $Na_2SO_4 \cdot 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. O ajuste do pH do eletrólito (pH 6,4) foi realizado adicionando NaOH

1mol.L^{-1} e, posteriormente, medido com o auxílio de um pHmetro (Marconi), previamente calibrado. O eletrodo de trabalho foi confeccionado a partir de placa fina de cobre metálico (Aldrich-Sigma) soldada em fio de cobre, embutido em resina epóxi, tendo como área geométrica exposta igual a $1,0\text{ cm}^2$, e sua superfície foi, inicialmente, polida mecanicamente até atingir brilho especular, desengordurada em álcool etílico 70% em banho ultrassônico. Como eletrodo auxiliar foi utilizado platina (confeccionado seguindo o procedimento para o eletrodo de trabalho). O eletrodo de referência foi o Ag/AgCl/KCl que consistiu de um fio de prata recoberto com cloreto de prata em contato com solução saturada de cloreto de potássio; foi previamente testado a fim de verificar a sua estabilidade. Todos os valores de potencial estão referidos ao eletrodo de referência usado neste trabalho. Durante os ensaios eletroquímicos, a temperatura do eletrólito foi mantida constante (temperatura ambiente, $25\text{ }^\circ\text{C}$). A deposição catódica de filme fino de ZnO foi conduzida em um potenciostato/galvanostato MQPG-01 com interface MQI12/8PG, da Microquímica Ltda. A eletrodeposição de filmes de ZnO ocorreu sob os potenciais de $-0,7$, $-0,9$, $-1,05$ e $-1,1\text{ V}$. Antes de iniciar a deposição, o eletrodo de trabalho foi polarizado a $-0,60\text{ V}$ durante 15 s . A partir das curvas potenciostáticas, foi determinada a carga depositada (Eq. (1)), a espessura do eletrodepósito (Eq. (2)), e a eficiência do processo de deposição (Eq. (3)):

$$q = \int idt \quad (1)$$

onde q é a carga de óxido de zinco depositada; i a corrente de deposição sob condição potenciostática e t o tempo de deposição.

$$L = \frac{Mq}{n\rho AF} \quad (2)$$

onde L é a espessura; M é a massa molar; n é o número de elétrons transferidos durante o processo de eletrodeposição; ρ é a densidade do ZnO ($\rho_{\text{ZnO}} = 5,675\text{ g.cm}^{-3}$); A é a área eletrodepositada; F é a constante de Faraday.

$$\% = \frac{q_{dep}}{q_{teo}} \times 100 \quad (3)$$

onde q_{dep} é a carga depositada; e q_{teo} é a carga teórica depositada, esta estimativa leva em consideração que em durante o processo de deposição a corrente aplicada ao sistema seja utilizada integralmente na deposição do material de interesse (q_{teo}), no entanto, isto geralmente não ocorre, de modo que, certa quantidade de corrente é utilizada em processos não faradaicos, resultando em uma diminuição do eletrodepósito (q_{dep}).

A superfície da amostra de filme de ZnO eletrodepositado foi borrifada com álcool isopropílico 70%. Posteriormente, as amostras foram condicionadas adequadamente e, então, submetidas à caracterização microscópica. A morfologia dos filmes obtidos foi estudada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) por meio do microscópio de varredura Phillips, modelo XL-30 e da técnica de microscopia de força atômica (MFA) em microscópio de força atômica, modelo Agilent 5500, da Agilent Technologies, operado sob o modo contato. A amostra foi varrida em uma área de 10 , 5 , 2 e $1\text{ }\mu\text{m}^2$. A partir da análise microscópica, foi possível estimar a rugosidade média (R_a), obtida a partir da média aritmética dos valores absolutos dos desvios de altura da superfície, medidos ao varrer a imagem da amostra, usando o programa Gwyddion versão 2.25, expressada pela Eq.(4):

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n z_j \quad (4)$$

onde n é o número de pontos e z_j é o valor da altura da altura.

A caracterização da estrutura cristalográfica e a ocorrência de orientação preferencial de crescimento de planos cristalográficos do eletrodepósito de ZnO sobre substrato de Cu foi realizada por meio da técnica de difratometria de raios-x, utilizado o difratômetro de raios-X, da Panalytical (X'Pert Pro MPD). Foram realizadas medidas do ângulo de difração (2θ), variando entre 20° e 80° , em varredura contínua a meio grau por minuto. O refinamento dos dados obtidos foi efetuado utilizando o software X'Pert HighScore PLus.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Fig. 1 exhibe o perfil das curvas potenciostáticas obtidas sob os potenciais estudados para um intervalo de tempo de 20 minutos. A partir desta, observa-se que a variação da corrente catódica com o tempo é dependente do potencial aplicado e ocorre no intervalo de tempo de cinco minutos, aproximadamente. Vale ressaltar que para potenciais os potenciais $-1,0\text{ V}$ e $-1,1\text{ V}$ esta variação de corrente é marcante. Este resultado foi apontado por Guo *et al.* (2005). Esta variação de corrente catódica ocorre, pois neste intervalo tem-se a aglomeração de íons hidroxila próximos a superfície

do substrato e conseqüentemente a reação química de formação do ZnO, gerando os primeiros núcleos de eletrodepósito. Isto ocorre de modo, mais significativo nos potenciais -1,0 V e -1,1 V, pois nestes potenciais tem-se a deposição massiva, aspecto que sugere a formação de uma quantidade maior de núcleos de eletrodepósito. Após este intervalo, a corrente apresenta um comportamento relativamente constante, exceto para o potencial de -1,1 V, que apresenta mais de um patamar de corrente, o que sugere a formação de um eletrodepósito com morfologia mista.

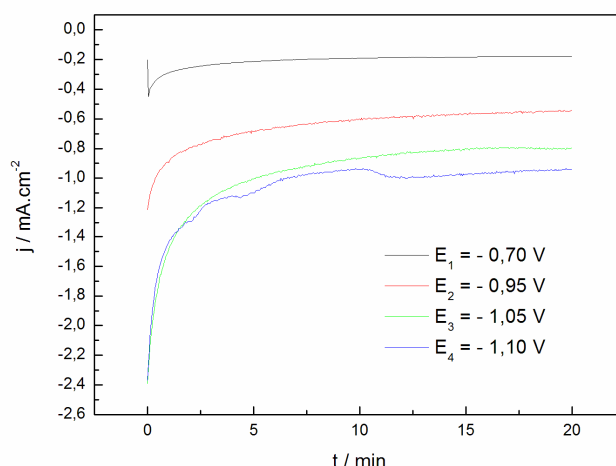


Figura 1- Curva de deposição potenciostática para o eletrodepósito de ZnO sobre substrato de cobre a diferentes valores de potencial para o intervalo de tempo de 20 min.

A Tab. 1 apresenta a densidade de carga envolvida no processo de deposição do ZnO como filme fino em função do potencial aplicado para o tempo de deposição de 40 min. Além disso é estimada a eficiência do processo de eletrodeposição. A partir da Tab. 1 observa-se que a densidade de carga depositada aumenta até o potencial de -1,0 V (potencial de pico) e depois decresce em -1,1 V, isto ocorre, pois a deposição neste potencial é mista, dada por etapas controladas por ativação e por transporte de massa. Este comportamento se mantém com o aumento do tempo de deposição.

Tabela 1. Densidade de carga (q_{dep}) em função do potencial de deposição (E) e do tempo de deposição (t).

t / min	E / V	q_{dep} / mC.cm ⁻²
40	- 0,70	103,98
	- 0,95	113,40
	- 1,05	141,30
	- 1,10	127,92

A eficiência do processo de deposição de ZnO para os potenciais estudados encontra-se acima de 90 %. Isto indica que

A espessura estimada (L) dos eletrodepósitos em função do potencial aplicado, para diferentes tempos de deposição, é apresentada na Fig. 2. Observa-se que a espessura do eletrodepósito aumenta com o potencial catódico de deposição, de modo que os depósitos com maior espessura são obtidos no potencial de pico. Vale ressaltar que filmes mais espessos foram obtidos no intervalo de tempo de 60 min, com a espessura estimada de 185,60 nm para o potencial de pico.

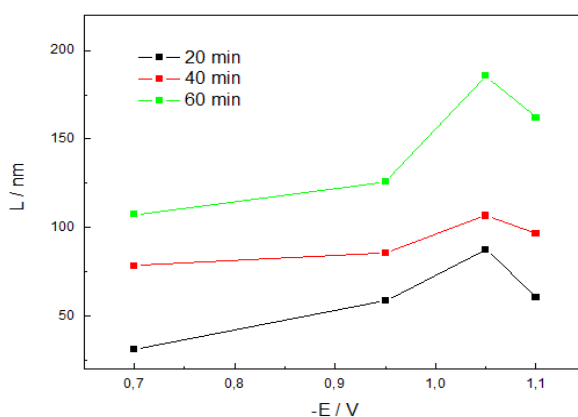


Figura 2- Espessura estimada do depósito de ZnO para diferentes tempos de deposição a potencial constante.

A Fig. 3 exibe as micrografias obtidas para os eletrodépósitos crescidos sob os potenciais de deposição: 0,7; -0,9; -1,05 e -1,1 V, durante o intervalo de 40 min. A morfologia do eletrodépósito se apresenta compacta e bem definida, com estruturas no formato lamelar, crescidas perpendicularmente à superfície do substrato. É verificado que não ocorre mudança na morfologia dos filmes sintetizados sob diferentes potenciais. Este aspecto é contrário ao esperado, visto que a literatura (Illy *et al.*, 2011; Inamdar *et al.*, 2007; Mahalingam *et al.*, 2005 e Yoshida *et al.*, 2004) sugere a obtenção de filmes com morfologias distintas para cada potencial de deposição. Por outro lado, o aspecto notado acima sugere que outro parâmetro do sistema eletrolítico esteja influenciando e direcionando para a formação daquele tipo de morfologia. Estruturas lamelares são referenciadas pela literatura (Illy *et al.*, 2011; Mahalingam *et al.*, 2005, Lee *et al.*, 2005 e Yoshida *et al.*, 2004) para o eletrodépósito de ZnO a partir de banhos eletrolíticos convencionais, ausentes de aditivo.

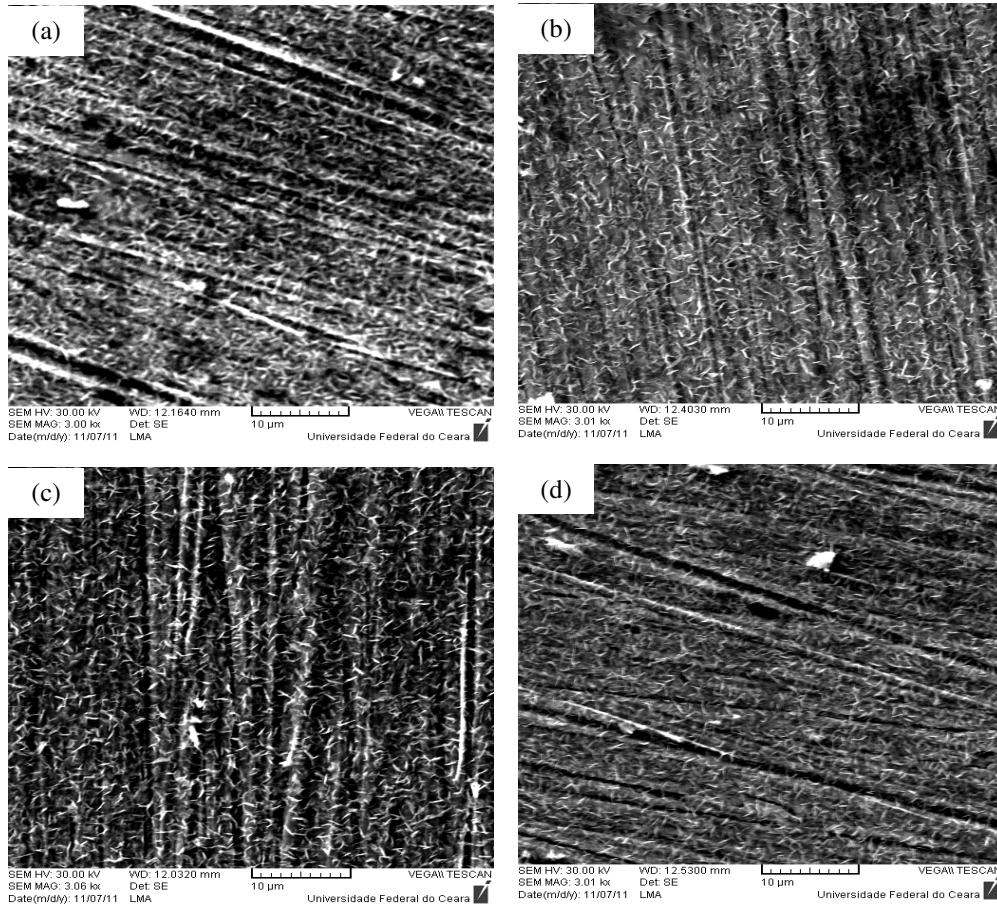


Figura 3- Micrografia do filme fino de ZnO eletrodépósito sob (a) -0,7; (b) -0,9; (c) -1,05 e (d) -1,1 V. Aumento: 3.000x.

A análise das micrografias obtidas por MFA ocorreu com auxílio do software Gwyddion versão 2.25, sendo observada a morfologia superficial e estimada a rugosidade média (R_a) do eletrodépósito sintetizado. A Fig. 4 exibe a imagem micrográfica da topografia de um filme de ZnO com a espessura estimada de 141,3 nm, obtido para o tempo de deposição de 40 minutos. A rugosidade média medida em uma área de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$, é de $(96,98 \pm 51,3)$ nm.

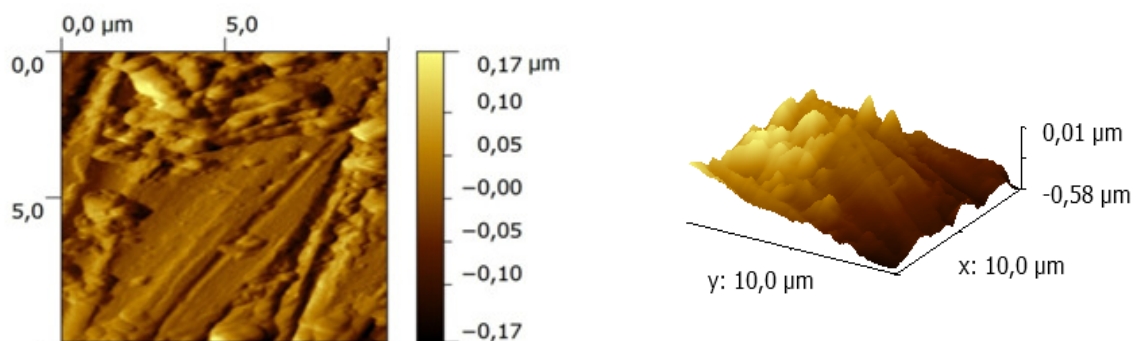


Figura 4- Imagem topográfica (a) 2D e (b) 3D de filme fino de ZnO eletrodépósito sob -1,05 V.

Foram analisados filmes sintetizados a temperatura ambiente para o tempo de deposição de 40 minutos, sob diferentes potenciais de deposição. No entanto, os difratogramas obtidos para estes potenciais, não evidenciaram a presença de picos referentes ao depósito de ZnO, tendo sido identificada apenas a fase cristalina referente ao cobre, de modo que os difratogramas apresentaram o mesmo padrão. A Fig. 5 exibe o difratograma que representa o padrão obtido. Os picos identificados que se referem aos planos (111), (200) e (220), estão associados aos planos cristalográficos característicos do cobre, substrato utilizado no trabalho, cuja a fase cristalina está em concordância com a ficha JCPDS 03-1005.

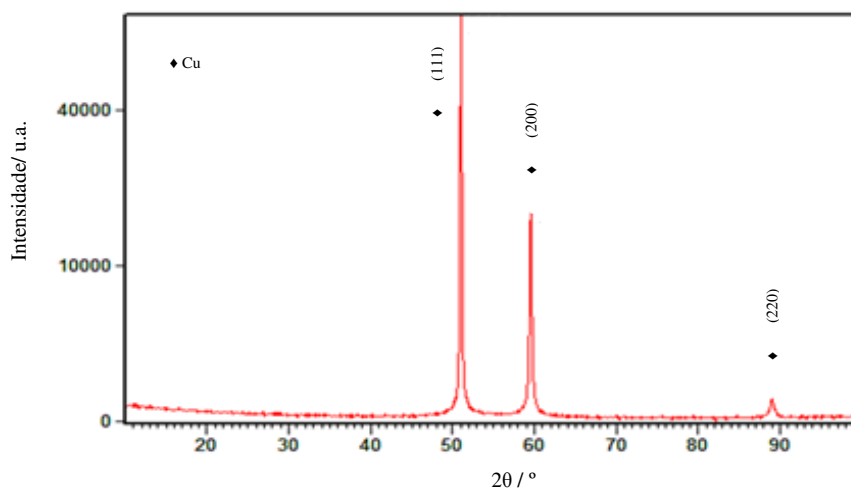


Figura 5- Difratograma do eletrodeósito de ZnO obtido a -1,05 V.

A presença de picos de difração referentes apenas ao substrato utilizado para a eletrodeposição de filmes ZnO a temperatura ambiente é esperado e referenciado pela literatura (Goux *et al.*, 2005; Mahalingam *et al.*, 2005). Isto ocorre pois filmes sintetizados a temperatura ambiente são muito finos (como evidenciado na Fig. 2) e, provavelmente, amorfos. Goux *et al.*(2005) afirmam que a identificação de estruturas cristalográficas e a orientação preferencial dos planos cristalográficos de ZnO pode ser realizada apenas para filmes finos eletrodepositados a temperaturas acima de 34 °C. A Fig. 5 exibe o padrão de difração de raios X para filme fino ZnO crescido a -1,05 V a 60 °C. É possível observar os picos de difração relacionados ao ZnO, ao substrato de Cu e ao resíduo de eletrólito.

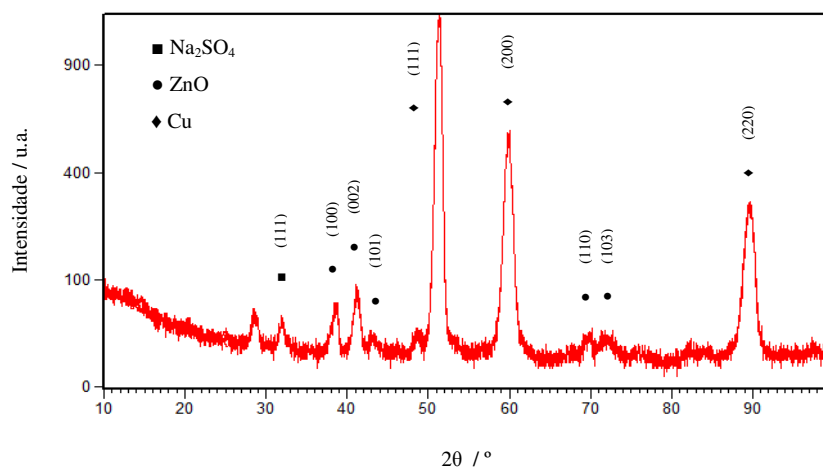


Figura 6- Difratograma do eletrodeósito de ZnO obtido a -1,05 V, a temperatura de 60 °C.

4. CONCLUSÕES

Filmes finos de ZnO foram depositados por técnicas eletroquímicas sob diferentes potenciais. A taxa máxima para a deposição ocorreu em -1,05 V. O processo global é limitado por reações química e/ou eletroquímicas. Foi verificado que a estrutura e as características morfológicas dos filmes semicondutores não variaram com o potencial aplicado. À temperatura ambiente, o filme de ZnO apresenta-se muito fino e, provavelmente, amorfo. Os resultados encontrados apontam para a aplicação de material semicondutor ZnO eletrodepositado nas condições verificadas em dispositivos fotovoltaicos; no entanto, estudos mais detalhados estão em andamento.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Laboratório de Microscopia Avançada (UFC), ao Laboratório de Materiais (UNIFOR) e ao Laboratório de Difração de Raios-X (UFC). O autor Israel Freitas Bezerra agradece à CAPES pelo concessão de bolsa de estudo.

REFERÊNCIAS

- Al Asmar, R. A, Zaouk, D., Bahouth, P., Podekli, J., Foucaran, A., Characterization of electron beam evapored ZnO thin films and stacking ZnO fabricated by e-beam evaporation and rf magnetron sputtering method. *Materials Science and Engineering. B.* vol. 109, p. 241-244, 2005.
- Goux, A., Pauporté, T., Chivot, J. e Lincot, D. Temperature effects on ZnO electrodeposition. *Electrochimica Acta.* vol. 50, p. 2239-2248. 2005.
- Guo, Y., Xu, L., Liao, Q., Zhang, J. e Xu D. Morphological control f ZnO nanostructures by electrodeposition. *Journal of Physical Chemistry B.* vol. 109, p. 13519-13522, 2005.
- Hodes, G., Gal, D., Lincot, D. e Schock, H.-W. Electrochemical deposition of zinc oxide films from non-aqueous solution: a new buffer/window process for thim film solar cells. *Thin Solid Films.* vol.361-362, p. 79-83, 2000.
- Illy, N. B., Cruickshank, A. C., Schumann, S., Da Campo, R., Jones, T. S., Heutz, S., Mclachlan, M. A., McComb, D. W., Riley, D. J. e Ryan, M. P. Electrodeposition of ZnO layers for photovoltaics applications: controlling film thickness and orientation. *Journal of Materials Chemistry.* vol. 21, p. 12949-12957, 2011.
- Inamdar, A. I., Mujawar, S. H., Sadale, S. B., Sonavane, A.C., Shelar, M.B., Shinde, P.S., Patil, P.S. Electrodeposited zinc oxide thin films: Nucleation and growth mechanism. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* vol 91, p. 864-870, 2007.
- Lee, J., Nam, S. C. e Tak, Y. On the origin of electrodeposition mechanism of ZnO on ITO substrate. *Korean Journal of Chemical Engineering.* vol. 22, n. 1, p. 161-164, 2005.
- Mahalingam, T., John, V.S., Raja, M., SU, Y. K e Sebastian, P. J. Electrodeposition and characterization of transparent ZnO thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* vol 88, p.227-235, 2005.
- Razykov, T.M., Ferekides, C. S., Morel, D., Stefanakos, E. Ullal, H. S. e Upadhyaya, H M. Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. *Solar Energy.* Artigo em impressão, 2011.
- Yoshida, T., Komatsu, D., Shimokawa, N. e Minoura, H. Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths. *Thin Solid Films.* vol. 451-452, p. 166-169, 2004.

CHARACTERIZATION OF ELECTRODEPOSITED ZnO FOR APPLICATION IN PHOTOVOLTAIC CELLS

Abstract. This paper aims to contribute to the elucidation and characterization of the process for producing ZnO electrodeposited onto copper substrate. For this purpose, electrochemical techniques, associated to the surface characterization methods: X-rays diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM), were conducted. The deposition occurs in the potential range of -0.7 to -1.1 V. The maximum deposition rate takes place at the -1.05 V-potential. The zinc deposition reaction can occur to potential higher than -1.1 V, simultaneously the ZnO electrodeposition. The potentiostatic curves indicate that very thin films with thickness around 140 nm (for 40 min-deposition time) are reached. The film electrodeposited exhibits semiconductor characteristics, $\sigma \cong 10^{-3} (\Omega \cdot m)^{-1}$. The micrographic images reveal that the ZnO film electrodeposited is formed by lamellar structures, similar to platelets, and that this type of morphology does not depend on the applied potential. It was found that film does not present diffraction peaks, suggesting amorphous or microcrystalline deposit.

Key words: zinc oxide, electrodeposition, photovoltaic cell.