

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“FILMES FINOS DE ZnSe E ZnTe OBTIDOS POR
ELETRODEPOSIÇÃO PARA APLICAÇÃO EM
DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS”**

Murilo Fernando Gromboni*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientadora: Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro

*** bolsista FAPESP 2009/00788-1**

**São Carlos - SP
2014**

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

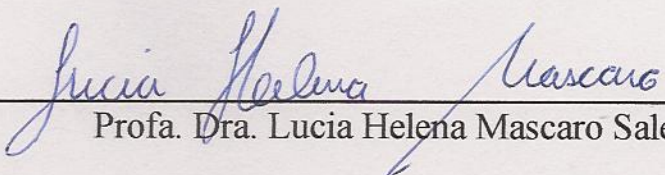
G875f Gromboni, Murilo Fernando
Filmes finos de ZnSe e ZnTe obtidos por
eletrodeposição para aplicação em dispositivos
fotovoltaicos / Murilo Fernando Gromboni. -- São
Carlos : UFSCar, 2016.
108 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2014.

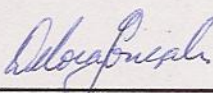
1. Seleneto de Zinco. 2. Codeposição. 3. Células
fotovoltaicas. I. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

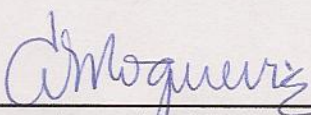
*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado do candidato **Murilo Fernando Gromboni**, realizada em 02 de junho de 2014:*




Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales



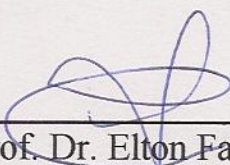
Profa. Dra. Débora Gonçalves



Profa. Dra. Ana Flavia Nogueira



Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo



Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro pela orientação, contribuição para a minha formação profissional e por muito mais;

À minha família por todo apoio durante essa etapa;

À minha noiva Angelina pela companhia, apoio e compreensão;

À Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo pelos projetos fomentados durante o doutorado direto e o estagio de pesquisa no exterior (processos números 2009/00788-1 e 2012/13768-2);

À Dra. Dioulde Sylla por todo o apoio e ensinamento durante o meu estagio de pesquisa no exterior;

Aos colegas do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica e aos companheiros do Institut de Recerca en Energia de Catalunya e

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos por todos os incentivos e apoio administrativo.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Condições experimentais para o preparo das bicamadas de ZnSe e dos metais puros por pulsos de potencial.	22
Tabela 2: Condições experimentais para o preparo das multicamadas de ZnSe por pulsos de potencial.	24
Tabela 3: Condições experimentais para o preparo das multicamadas de ZnTe por pulsos de potencial.	26
Tabela 4: Valores do <i>band gap</i> e fotocorrente dos filmes de ZnSe obtidos nas condições experimentais especificadas na Tabela 2.	49
Tabela 5: Valores da composição dos filmes obtidos por EDX, do <i>band gap</i> e fotocorrente do filmes de ZnTe obtidos nas condições experimentais especificadas na Tabela 3.....	58
Tabela 6 Valores de espessura, razão Zn/Se, %atômica de Se e Zn, obtidos através das medidas de XRF para a amostras dos filmes de ZnSe eletrodepositados conforme descrito no item 2.4.6.1.	75
Tabela 7: Tabela com as razões Zn/Se, valores da fotocorrentes (i_{fc}) calculados a partir da curvas da Figura 41 e os valores RMS obtidos pela análises da POD.	79
Tabela 8: tabela com os valores obtidos através das relações.	81
Tabela 9: Valores de espessura, razão Zn/Se, %atômica de Se e Zn, obtidos através das medidas de XRF para a amostras dos filmes de ZnSe eletrodepositados conforme descrito no item 2.4.6.2.	86
Tabela 10 Valores obtidos para os números portadores de carga (N_a), potencial de banda plana (E_{bp}) e tipo de condução para as relações apresentadas na Figura 47.....	87
Tabela 11: Valores de espessura, razão Zn/Se, %atômica de Se e Zn, obtidos através das medidas de XRF para a amostras dos filmes de ZnSe eletrodepositados a partir de diferentes banhos 200:10; 200:1; 100:10 e 100:1 mmol L ⁻¹ Zn(II):Se(IV) nos potencial de - 0,948 e - 1,148 V.	90
Tabela 12: Valores obtidos para os números portadores de carga (N_a), potencial de banda plana (E_{bp}) e tipo de condução para as relações apresentadas na Figura 49.....	92
Tabela 13: Valores de espessura, razão Zn/Te, %atômica de Te e Zn, obtidos através das medidas de XRF para a amostras dos filmes de ZnTe eletrodepositados conforme descrito no item 2.4.6.2.	94
Tabela 14: Valores obtidos para os números portadores de carga (N_d), potencial de banda plana (E_{bp}) e tipo de condução para as relações apresentadas na Figura 51.....	94
Tabela 15: Valores de espessura, razão Zn/Se, %atômica de Zn, obtidos através das medidas de XRF para a amostras dos filmes de ZnTe eletrodepositados.....	95
Tabela 16: Valores médios das propriedades optoeletrônicas determinados a partir das curvas I-V para as células com as junções CZTSe/CdS ⁷⁴ ZnSe/CdS; CZTSe/ZnTe e ZnSe/ZnTe. Eficiência de conversão (η), fator de forma (FF), densidade corrente elétrica de curto-circuito (J_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}) e resistências em série (R_s) e paralelo (R_{sh}).	101

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** diagramas das estruturas de bandas dos diferentes tipos de materiais: condutor, semicondutor e isolante. Mostrando a localização das bandas, distribuição dos elétrons, *band gap* e NF. 5
- Figura 2:** Representação dos níveis de energia de semicondutor do tipo n e do tipo p. 7
- Figura 3:** Representação da região de carga espacial e da dupla camada de Helmholtz. Erro! Indicador não definido.
- Figura 4:**..... Erro! Indicador não definido.
- Figura 5:** (a) Potencial de Banda Plana dos semicondutores do tipo n e p, respectivamente, (b) Região de depleção dos semicondutores do tipo n e p e (c) Região de acumulação dos semicondutores do tipo n e p. Erro! Indicador não definido.
- Figura 6:** Representação gráfica da função logarítmica da impedância real versus a função logarítmica da frequência Erro! Indicador não definido.
- Figura 7:** Esquema básico de uma célula fotovoltaica, mostrando o movimento dos elétrons na junção. Erro! Indicador não definido.
- Figura 8:** Esquema para uma junção p-n com a formação da camada de depleção e o fluxo do par elétron-buraco no esquema de banda (a), circuito equivalente (b) e curva I-V no claro-escuro(c) para uma célula fotovoltaica. Erro! Indicador não definido.
- Figura 9:** Fotografia das células eletroquímicas utilizadas nas eletrodeposições, respostas voltamétricas e impedâncias eletroquímicas(i) e na determinação da fotocorrente(ii).18
- Figura 10:** Equipamentos utilizados 1) Sistema de sputtering dos precursores metálicos (Cu, Zn, Sn) e Mo; 2) Sistema de sputtering de óxidos; 3) Fornos tubulares com atmosfera controlada utilizado para o tratamento térmico e a selenização, 4) Serra de diamante para produzir as raízes nas células; 5) Microscópio multifocal utilizada para as medidas de perfilometria óptica digital, 6) Simulador solar e 7) Micro-Raman.20
- Figura 11:** Fluxograma com as etapas para a obtenção dos três dispositivos construídos durante o estágio de pesquisa no IREC (A); fotografia dos dispositivos após todas as etapas de obtenção e da delimitação das micro-células(B) e o esquema da vista lateral para o.....35
- Figura 12:** Voltamogramas cíclicos para Se (A), Zn (B) e ZnSe (C) sobre substrato de Pt em diferentes velocidades de varredura e suas curvas sobrepostas para $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (D), $[\text{Se(IV)}] = [\text{Zn(II)}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$37
- Figura 13:** Voltamogramas do Se (a) sobre substrato de Pt para diferentes potenciais de inversão e posterior comparação com o branco (b). $[\text{Se(IV)}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$38
- Figura 14** Voltamogramas de Zn (a) sobre substrato de Pt para diferentes potenciais de inversão e posterior comparação com o branco (b). $[\text{Zn(II)}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ 39
- Figura 15:** Voltamogramas referentes à deposição de Se sobre substrato de Pt em diferentes tempos de deposição com potenciais de inversão de -0,3 (a) e -0,5 V (b). $[\text{Se(IV)}] = [\text{Zn(II)}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$39
- Figura 16:** Voltamogramas referentes a deposição de Zn e Se conjuntamente sobre Pt em diferentes tempos de deposição (potenciais de inversão de - 0,3 (a) e - 0,5 V (b). $[\text{Se(IV)}] = [\text{Zn(II)}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$40
- Figura 17:** Micrografias referentes aos depósitos de Se em substrato de Pt em diferentes potenciais de deposição (a) - 0,3 e (b) - 0,5 V). $t_{\text{dep}} = 300\text{s}$41
- Figura 18:** Micrografias obtidas por eletrônica de varredura de alta resolução do substrato de ITO e dos filmes de Se, Zn e ZnSe eletrodepositados conforme descrito na Tabela 143

- Figura 19:** Resposta do processo de dissolução dos filmes de ZnSe depositados sobre Pt, obtidos nas condições especificadas na Tabela 2, $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$45
- Figura 20:** Micrografias eletrônica de varredura de alta resolução dos filmes multicamadas de ZnSe eletrodepositados conforme descrito na Tabela 248
- Figura 21:** Cronoamperometria no claro e no escuro(a), aplicando um $E = -0,20 \text{ V}$ durante 300 s em meio de $\text{K}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Tempo de equilíbrio 1800 s, $T_{\text{chopper}} = 50 \text{ s}$, (b) Representação $h\nu$ vs $(\alpha h\nu)^2$ para obtidas a partir dos espectros de UV-Vis para os filmes de ZnSe obtidos conforme Tabela 2.49
- Figura 22:** Difratoograma de raios-X para amostra 5 Zn120/Se300.....51
- Figura 23:** Voltamogramas cíclicos com diferentes potenciais de inversão para os sistemas Te(IV) (A), Zn(II) (B) e Zn(II) + Te(IV) (C) em meio de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 53
- Figura 24:** Varredura anódica linear de dissolução de depósitos obtidos em diferentes E_{dep} por 600 s para a solução de Te(IV) (A) e curvas subtraída do branco para o Zn(II) (B), $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$54
- Figura 25:** Voltamogramas cíclicos com diferentes potenciais de inversão para o sistema com Zn(II) e Te(IV).55
- Figura 26:** Voltamogramas das dissoluções anódicas das multicamadas obtidas usando tempo de deposição de 120, 210 e 300 e $E_{\text{Te}} = -0,2 \text{ V}$ e $E_{\text{Zn}} = -0,5 \text{ V}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ 56
- Figura 27:** Representação $h\nu$ vs $(\alpha h\nu)^2$ para obtidas a partir dos espectros de UV-Vis para os filmes de ZnTe obtidos conforme Tabela 3.57
- Figura 28:** Micrografias eletrônica de varredura de alta resolução dos filmes de multicamadas Te/Zn eletrodepositados conforme descrito na Tabela 3.59
- Figura 29:** Micrografias eletrônica de varredura de alta resolução dos filmes de multicamadas Zn/Te eletrodepositados conforme descrito na Tabela 3.60
- Figura 30:** Perfis voltamétricos dos sistemas (a) Se(IV), (b) Zn(II) e (c) Zn(II)Se(IV) em solução de ácido sulfúrico $\text{pH} = 2$ e $[\text{Se(IV)}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Zn(II)}] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$ para os metais individuais em diferentes potenciais de inversão catódica, $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$ 63
- Figura 31:** Voltametrias da dissolução dos filmes de ZnSe, Zn e Se obtidos após 5 minutos polarizado no Edep (a) - 0,248; (b) - 0,448; (c) - 0,748; (d) - 0,948; (e) - 1,148 e (f) - 1,248 V, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. em ácido sulfúrico com $\text{pH} = 2$ e $[\text{Se(IV)}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Zn(II)}] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$ 65
- Figura 32:** Micrografias eletrônica de varredura de alta resolução dos filmes de ZnSe eletrodepositados conforme descrito no item 2.4.6.167
- Figura 33:** (a) Difratoograma de raios-X e (b) Representação $h\nu$ vs $(\alpha h\nu)^2$ obtido a partir dos espectros de difração difusa de UV-Vis para os filmes de ZnSe obtidos conforme no item 2.4.6.1.69
- Figura 34:** Cronoamperometria no claro e no escuro, aplicando um $E = -0,20 \text{ V}$ durante 300 s em meio de acetonitrila com perclorato de sódio 0,5 M e ferroceno 0,1 M. Tempo de equilíbrio 1800 s, $T_{\text{chopper}} = 50 \text{ s}$, para os filmes de ZnSe obtidos conforme no item 2.4.6.170
- Figura 35** Representação Mott-Schottky das capacitâncias dos filmes de ZnSe obtidos conforme no item 2.4.6.1. e valores obtidos através das relações71
- Figura 36:** Gráficos e relações matemáticas para (a) $|I_{\text{fc}}|$ e RMS vs Razão Zn/Se e (b) N_a e E_{bp} vs razão molar Zn/Se dos filmes conforme no item 2.4.6.172
- Figura 37:** Micrografias eletrônica de varredura de alta resolução dos filmes de ZnSe eletrodepositados conforme descrito no item 2.4.6.175
- Figura 38:** Gráfico da variação da razão molar Zn/Se vs o tipo de tratamento (a) e gráfico da variação da espessura do filme vs o tipo de tratamento(b), para cada potencial utilizado.....76

- Figura 39:** Difratoograma de raios-X (a) obtidos a 60 °C sem tratamento térmico e (b) amostras 20 °C com tratamento térmico espectros para os filmes de ZnSe obtidos conforme no item 2.4.6.1. — E1 — E2 — E3 — E4 — 1 Sol — 2 Sol.....77
- Figura 40:** Representação $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ obtido a partir dos espectros de difração difusa de UV-Vis para os filmes de ZnSe obtidos conforme no item 2.4.6.1.....78
- Figura 41:** Cronoamperometria no claro e no escuro, aplicando um $E = -0,20$ V durante 300 s em meio de acetonitrila com perclorato de sódio 0,5 M e ferroceno 0,1 M. Tempo de equilíbrio 1800 s, Tchopper = 50 s, para os filmes obtidos a 60 °C e os com TT.....79
- Figura 42:** Representação Mott-Schottky das capacitâncias dos filmes de ZnSe obtidos conforme no item 2.4.6.1 para as amostras. (a) obtidas a 20 °C com o tratamento térmico e (b) obtidas a 60 °C80
- Figura 43:** Gráfico da variação do N_a vs o tipo de tratamento para cada potencial depositado.81
- Figura 44:** Representação de N_a vs razão molar de Zn/Se dos filmes obtidos nas três condições (normal, 60 °C e TT).82
- Figura 45:** Taxa de crescimento das espessuras para os filmes de ZnSe, obtidos a 20 °C a partir de uma solução 200:1 mmol L⁻¹ Zn(II):Se(IV) nos potenciais de - 0,748; - 0,948 e - 1,148 V.....83
- Figura 46:** Micrografias eletrônica de varredura dos filmes de ZnSe eletrodepositados a partir dos banhos 200:10; 200:1; 100:10 e 100:1 (mM:mM) e nos potencial de - 0,948 e - 1,148 V.85
- Figura 47:** Representação Mott-Schottky das capacitâncias dos filmes de ZnSe obtidas para as amostras obtidas a 20 °C , a 60 °C E para as amostras obtidas a 20 °C com o tratamento térmico para os banhos (a) 200:1, (b) 200:10, (c) 100:1 e (d) 100:10 mmol L⁻¹ Zn(II):Se(IV).....87
- Figura 48:** Micrografias eletrônica de varredura de alta resolução dos filmes de ZnSe eletrodepositados a partir da solução 200:1 com diferentes pH 0 (a, b, c); 2 (d, e, f); 4 (g, h,i) e em diferentes potenciais de deposição -0,748 V (a, d, g); -0,948 V (b, e, h), -1,148 V (c, f, j). Aumento 25.000x.89
- Figura 49:** Representação Mott-Schottky das capacitâncias dos filmes de ZnSe para as amostras obtidas com o pH = 0; pH = 2 e pH = 4; com E1 (- 0,748 V); E2 (- 0,948 V) e E3 (- 1,148 V) para os banhos 200:1 e a 20 °C (a), a 60 °C (b) e para as amostras obtidas a 20 °C com o tratamento térmico (c).91
- Figura 50:** Micrografias eletrônica de varredura de alta resolução dos filmes de ZnTe eletrodepositados a partir de um banhos 100:1 mmol L⁻¹ Zn(II):Te(IV) pH = 0 e nos potencial de - 0,848 e - 1,048 V, por 60 min, antes e depois do TT.93
- Figura 51:** Representação Mott-Schottky das capacitâncias dos filmes de ZnTe obtidos a 20 °C antes e depois do tratamento térmico nos potenciais estudados para os banhos 100:1 e pH = 0.94
- Figura 52:** Espectros Raman obtidos para as amostras, apresentadas na Tabela 13, agrupadas com os potenciais utilizados em cada condição de obtenção: a 20 °C com tratamento térmico [(a) TT]; a 60 °C sem tratamento térmico [(b) 60 °C]; 20 °C sem tratamento térmico [(c) 20 °C]96
- Figura 53:** Deconvoluções dos espectros Raman de cada condição de obtenção (TT, 60 e 20 °C) no potencial de - 0,448 V (—) (A); - 0,948 V (—) (B); - 1,148 V (—) (C).....98
- Figura 54:** (a) Foto dos dispositivos obtidos destacando as regiões as quais são apresentado o gráfico de densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicado para as células com as junções (a) ZnSe/CdS; (b) CZTSe/ZnTe e (c) ZnSe/ZnTe100

RESUMO

FILMES FINOS DE ZNSE E ZNTE OBTIDOS POR ELETRODEPOSIÇÃO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Dentre os diversos semicondutores binários há um interesse crescente nas últimas décadas em semicondutores obtidos a partir de filmes finos de calcogênios, devido a sua vasta aplicação em vários campos da ciência e tecnologia. Nesta classe de semicondutores II-VI, o seleneto de cádmio (CdSe), seleneto de zinco (ZnSe), telureto de cádmio (CdTe) e telureto de zinco (ZnTe) têm recebido atenção especial devido ao seu baixo custo e alto coeficiente de absorção em aplicações para células fotovoltaicas ou fotoeletroquímicas. Durante esse projeto foi estudada a obtenção de multicamadas e codepósitos por técnicas de eletrodeposição de filmes finos dos semicondutores ZnSe e ZnTe. O processo de eletrodeposição foi estudado por análises de voltametrias cíclicas, as quais indicaram que era possível a obtenção dos filmes, uma vez que foram identificados na parte anódica das curvas picos de dissoluções, os quais foram associados à dissolução das espécies de ZnSe e ZnTe. Para a formação das multicamadas a partir dos estudos voltamétricos definiram-se os potenciais de 0,0 e - 0,5 V (vs $E_{Ag/AgCl}$) para a deposição das camadas do calcogênio (Se ou Te) e do Zn, respectivamente. Para as multicamadas de ZnSe as análises de MEV-FEG/EDX identificaram duas morfologias, uma lisa e outra globular. A lisa foi associada ao excesso de Se amorfo, e a globular à formação de ZnSe na fase cúbica, o que foi determinado por DRX. Já as multicamadas de ZnTe apresentaram um estrutura mais cristalina que a do ZnSe. Estes materiais apresentaram um grande excesso de calcogênios no filme e, conseqüentemente, uma baixa quantidade de Zn, sempre inferior à 25%. Entretanto o material apresentavam uma alta atividade fotoelétrica, com uma fotocorrente na ordem de mA cm^{-3} . Foi realizado um estudo para melhorar a estequiometria e a cristalinidade do filme a partir de tratamento térmico e diferentes temperaturas de deposição. Determinadas as condições para tal condição, foram construídos dispositivos fotovoltaicos do tipo Vidro/Mo/ZnSe/CdS/ZnO/ZnO:Al Vidro/Mo/CZTSe/ZnTe/ZnO/ZnO:Al e Vidro/Mo/ZnSe/ZnTe/ZnO/ZnO:Al. O dispositivo formado pela junção CZTSe/ZnTe é o que apresentou a maior eficiência de conversão e maior potencial de circuito aberto (VOC), com um valor médio de 3,34 %, e 339 mV, respectivamente.

ABSTRACT

THIN FILMS OF ZnSe AND ZnTe OBTAINED BY ELECTRODEPOSITION TO USE IN PHOTOVOLTAIC DEVICES

Among the many binary semiconductors there is an increasing interest in recent decades semiconductor obtained from thin films of chalcogenides, due to its wide application in various fields of science and technology. In this class of II-VI semiconductors, cadmium selenide (CdSe), zinc selenide (ZnSe), cadmium telluride (CdTe) and zinc telluride (ZnTe) have received special attention due to its low cost and high absorption coefficient in applications for photovoltaic and photoelectrochemical cells. During this project to obtain multilayer codepósitos and techniques for electrodeposition of thin films of semiconductor ZnSe and ZnTe was studied. The electrodeposition process was studied by cyclic voltammetry analysis, which indicated that it was possible to obtain the films, which were identified as part of the anodic peak dissolutions curves, which were associated with the dissolution of the species of ZnSe and ZnTe. For the formation of multilayers from voltammetric studies defined the potentials 0.0 and - 0.5 V (vs Ag/ AgCl) for the deposition of layers of chalcogenides (Se or Te) and Zn, respectively. For the ZnSe multilayer analysis identified two morphologies SEM/EDX a smooth and globular another. The flat was associated with excess if amorphous, globular and the formation of ZnSe in the cubic phase, which was determined by XRD. Since the multilayer ZnTe showed a more crystalline structure of the ZnSe. These materials showed a large excess of chalcogenides the film and consequently a low amount of Zn, always less than 25%. However the material had high photoelectric activity, with a photo - current in the order of mA cm⁻³. A study was conducted to improve the crystallinity and stoichiometry of the film from heat treatment and different deposition temperatures. Certain conditions for such a condition, photovoltaic devices of the type glass\Mo\ZnSe\CdS\ZnO\ZnO:Al Glass\Mo\CZTSe\ZnTe\ZnO\ZnO:Al and Glass\Mo\ZnSe\ZnTe\ZnO\ZnO:A , the device formed by the junction CZTSe\ZnTe is presented the higher conversion efficiency and higher EOC , with a mean value of 3.34 %, and 339 mV, respectively.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
	1.1. Introdução	1
	1.2. Aspectos gerais	1
	1.3. Semicondutores	3
	1.4. Estado da arte	7
	1.5. Objetivos	15
	1.5.1. Objetivo Geral	15
	1.5.2. Objetivos Específicos	15
2.	MATERIAIS E MÉTODOS	16
	2.1. Soluções e reagentes	16
	2.2. Células e eletrodos	17
	2.3. Equipamentos	19
	2.4. Metodologia utilizada nos experimentos	21
	2.4.1. Deposição de Zn e Se pela técnica de voltamétrica cíclica	21
	2.4.2. Estudo preliminar da obtenção e da morfologia das bicamadas de ZnSe obtidas por pulsos de potenciais	22
	2.4.3. Caracterização dos processos de dissolução, da morfologia e das propriedades ópticas das multicamadas de ZnSe obtidas por saltos potencioestáticos	23
	2.4.4. Estudo da deposição de Zn e Te pela técnica de voltametria cíclica	24
	2.4.5. Caracterização dos processos de dissolução, da morfologia e das propriedades ópticas das multicamadas de ZnTe obtidas por saltos potencioestáticos	25
	2.4.6. Construção e Caracterização dos Dispositivos Fotovoltaicos	27
	2.4.6.1. Estudo da deposição de Zn e Se pela técnica de voltametria cíclica para obtenção de filmes estequiométricos de ZnSe	28
	2.4.6.2. Estudo da influência da Temperatura do banho e tratamento térmico(TT) para a estequiometria dos filmes de ZnSe	30
	2.4.6.3. Estudo da influência da concentração dos precursores e do pH dos banhos	31

2.4.6.4.	<i>Estudo da influência do tratamento térmico para a estequiometria dos filmes de ZnTe codepositados</i>	32
2.4.6.5.	<i>Caracterização por Espectroscopia Micro-Raman</i>	32
2.4.6.6.	<i>Construção e Caracterização dos Dispositivos Fotovoltaicos</i>	33
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
3.1	Estudo da deposição de multicamadas de ZnSe	36
3.1.1	<i>Análise do comportamento eletroquímico</i>	36
3.1.2	<i>Caracterização morfológica das bicamadas de Se/Zn</i>	41
3.1.3	<i>Caracterização dos processos de dissolução, da morfologia e das propriedades ópticas das multicamadas de ZnSe obtidas por saltos potencioestáticos</i>	44
3.2	Estudo da deposição de multicamadas de ZnTe	52
3.2.1	<i>Análise do comportamento eletroquímico</i>	52
3.2.2	<i>Estudo da obtenção, da morfologia e propriedades ópticas de filmes multicamadas de ZnTe obtidos por deposição por pulsos</i>	55
3.3	Construção e Caracterização dos Dispositivos Fotovoltaicos	61
3.3.1	<i>Estudo da deposição de Zn e Se pela técnica de voltametria cíclica para obtenção de filmes estequiométricos de ZnSe</i>	61
3.3.2	<i>Estudo da obtenção e caracterização de filmes estequiométricos de ZnSe</i>	65
3.3.3	<i>Estudo da influência da Temperatura do banho e tratamento térmico(TT) para a estequiometria dos filmes de ZnSe</i>	73
3.3.4	<i>Estudo da influência das concentrações dos precursores e pHs do banhos</i>	83
3.3.5	<i>Influência do tratamento térmico para a estequiometria dos filmes de ZnTe codepositados</i>	92
3.3.6	<i>Análise Micro-Raman para filmes de ZnSe</i>	95
3.3.7	<i>Construção e Caracterização dos Dispositivos Fotovoltaicos Vidro\Mo\ZnSe\CdS\ZnO\ZnO:Al; Vidro\Mo\CZTSe\ZnSe\ZnO\ZnO:Al e Vidro\Mo\ZnSe\ZnTe\ZnO\ZnO:Al</i>	99
4.	CONCLUSÕES	102
5.	REFERÊNCIAS	104

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Neste trabalho serão apresentados os dados obtidos durante o projeto de doutorado direto desenvolvido no Grupo de Pesquisa de Materiais Nanoestruturados Fabricados Eletroquimicamente (NANOFAEL) juntamente com os dados obtidos durante o estágio de pesquisa no exterior realizado junto ao *Grupo de Investigación en Materiales y Energía Solar* do *Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC)* vinculada a *Universitat de Barcelona (UB)* em Barcelona/Espanha sobre a supervisão do Prof. Dr. Dr. Alejandro Pérez Rodrigues e dos pesquisadores Dra. Dioulde Sylla e Dr. Edgardo Saucedo.

A presente tese está dividida em seis capítulos, este primeiro, refere-se à introdução, com a situação do desenvolvimento e os objetivos de cada etapa, em seguida no capítulo dois serão apresentados os aspectos gerais e uma revisão sobre os artigos da literatura pertinente ao tema da tese. A parte experimental está abordada no capítulo três, onde os materiais, equipamentos e metodologias são descritos detalhadamente. No capítulo quatro são apresentados os resultados e as discussões dos dados obtidos para os estudos da eletrodeposição, obtenção e caracterização dos filmes de multicamadas Zn/Se e Zn/Te obtidos por multi-pulsos potenciométricos. Essa parte do estudo foi desenvolvida no Brasil. Neste capítulo também são apresentados os estudos da eletrodeposição, obtenção e caracterização dos filmes co-eletrodepositados de ZnSe e ZnTe obtidos a partir de um único pulso potenciométrico e a construção e caracterização dos dispositivos fotovoltaicos realizados em Barcelona. No quinto capítulo são apresentadas as conclusões de todo o trabalho realizado e por fim as referências bibliográficas são apresentadas no capítulo 6.

1.2. ASPECTOS GERAIS

A radiação liberada pelo Sol é uma fonte renovável e inesgotável de energia. Segundo dados estatísticos de energia mundial publicado no site da *U.S. Energy Information Administration*¹, no ano de 2010 o consumo de

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

energia primaria mundial foi de 539 EJ, enquanto a energia solar absorvida na terra, pela atmosfera, biomassa e crosta terrestre foi de 3.850.000 EJ, ou seja, mais de 7.000 vezes maior ao consumo daquele ano². Por isso a conversão dessa energia radiante em diferentes tipos de energia (térmica, elétrica, química, eletroquímica e entre outras) tem sido objeto de estudo de diferentes grupos de pesquisa buscando aumentar a sua eficiência e diminuir seu custo.

Dentre as diversas linhas de pesquisas que têm sido adotadas para atingir estes objetivos encontra-se a do uso de filmes finos de semicondutores compósitos em junções p-n de células solares e também como foto-eletródo em reatores foto-eletroquímico³. Além da redução de custos e o aumento da eficiência, o interesse no desenvolvimento destas tecnologias de conversão de energia vem da possibilidade de utilização de substratos de diferentes materiais e formas, além da obtenção de materiais que abrangem quase todo o espectro solar. Os filmes finos utilizados, nesses casos, tem sido de semicondutores binários, ternários e quaternários.

Dentre os diversos semicondutores binários tem havido um interesse crescente nas últimas décadas em semicondutores obtidos a partir de filmes finos de calcogênios devido a sua vasta aplicação em vários campos da ciência e tecnologia. Nesta classe de semicondutores II-VI, o seleneto de cádmio (CdSe), seleneto de zinco (ZnSe), telureto de cádmio (CdTe) e telureto de zinco (ZnTe) têm recebido atenção especial devido ao seu baixo custo, mas alto coeficiente de absorção em aplicações para células fotovoltaicas ou fotoeletroquímicas⁴⁻⁶. Estes semicondutores levam a obtenção de materiais cujos "gaps" cobrem o espectro visível e a eficiência de conversão ótica é alta⁷. Dentre estes semicondutores os mais estudados são o CdSe e CdTe, entretanto, seu potencial não tem sido completamente explorado devido à necessidade de melhor compreensão dos mecanismos físicos que ocorrem nos dispositivos como os do tipo CdS/ CdTe em células solar.⁷

Visando uma maior eficiência desses semicondutores, geralmente, esses materiais são produzidos a partir de técnicas físicas como sputtering, evaporação a vácuo, pirólise, deposição química a vapor. Técnicas que requerem ultra-alto vácuo e/ou altas temperaturas, tornando a produção

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

em grande escala complicado devido ao alto custo para desses materiais por essas técnicas.⁸⁻¹¹

O uso de filmes finos mais baratos pode levar a uma menor dependência de materiais semicondutores caros, possibilitando dispositivos fotoelétricos alternativos e até com aumento da taxa de conversão da luz em eletricidade. Desse modo, a eletrodeposição tem sido proposta por diversos autores com o objetivo do uso de métodos mais baratos para a produção de filmes finos de semicondutores⁹⁻¹². A eletrodeposição é uma técnica simples, econômica, viável e capaz de produzir filmes de boa qualidade. Outros atrativos desta técnica são: capacidade de produzir dispositivos com grande área, diferentes formas geométricas, baixa temperatura de deposição, possibilidade do controle da espessura e da composição pelo ajuste das condições de eletrólise e da composição do banho de deposição¹³. Camadas eletrodepositadas de semicondutores poderão ser obtidas com as características necessárias, ou seja, tipo de condutividade, *band gap*, concentração de transportadores de carga, etc.

Deste modo, é de extrema importância caracterizar o comportamento eletroquímico e determinar as condições experimentais adequadas para a deposição dos metais que irão compor o semicondutor desejado. Assim o trabalho teve como proposta estudar o processo e as condições para a obtenção de filmes de ZnSe e ZnTe crescidos por eletrodeposição, também a caracterização morfológica, estrutural, composicional, fotoeletroquímica e a possível aplicação desses materiais em sistemas fotoeletroquímicos e dispositivos fotovoltaicos.

1.3. Semicondutores

Os materiais podem ser classificados quanto à sua condução elétrica, sendo agrupados normalmente em três categorias: condutores, semicondutores e isolantes. Um material é considerado semicondutor quando a condutividade elétrica está entre $10^4 - 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$. Já um material com condução acima de $10^4 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ é considerado como um condutor. Um material é isolante quando o valor da condução elétrica é menor que $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$.

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os semicondutores são materiais extremamente importantes para o desenvolvimento da eletrônica moderna por estarem presentes em diversos dispositivos, tais como transistores, células solares, diodos emissores de luz (LEDs), pontos quânticos, circuitos integrados digitais ou analógicos, entre outras diversas aplicações.

As propriedades elétricas de um semicondutor podem ser facilmente moduladas através da adição controlada de impurezas ou na composição de um semicondutor binário. Por isso, os dispositivos formados por semicondutores exibem uma variedade de propriedades e de aplicações.

As diferenças nas propriedades eletrônicas entre os semicondutores e condutores metálicos podem ser explicadas pelas estruturas de banda eletrônica destes tipos de materiais. Pela teoria de orbitais moleculares, quando os átomos se ligam para formar um novo material, os níveis de energia permitidos dos átomos são combinados entre si, de tal forma que quando 'infinitos' átomos se unem, estes níveis estão tão próximos entre eles que surgem o que definimos de bandas eletrônicas, que são níveis de energias justapostos. À banda eletrônica de maior valor energético e preenchida por elétrons definimos como banda de valência e à banda eletrônica vazia com níveis eletrônicos de energia desocupados definimos como banda de condução. A borda da banda de valência é o nível de energia mais alto que está preenchido por elétrons, enquanto a borda da banda de condução é o nível de energia mais baixo não ocupado¹⁴. Além destes conceitos acima citados, também temos nas estruturas de banda eletrônica o Nível de Fermi (NF), que é definido como o nível de energia máximo que os elétrons ocupam quando o material se encontra no estado fundamental a 0 K. Nesta condição todos os elétrons estão emparelhados e ocupando os estados de menor energia, acima do NF todos os estados encontram-se vazios. A Figura 1 representa os diagramas das estruturas de bandas dos diferentes tipos de materiais.

Os metais podem possuir as bandas de condução e de valência sobrepostas ou estados vazios na própria banda de valência, o que possibilita que os elétrons comportam aproximadamente como se fossem partículas livres. No caso da sobreposição das bandas, os elétrons ocupam facilmente os

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

orbitais da banda de condução por não existir diferença nos níveis de energias das duas bandas. Já nos isolantes e nos semicondutores existe uma diferença de energia entre estas duas bandas, que é denominada como energia de banda proibida (E_g que a partir de agora chamaremos de *band gap*). Assim, como a condutividade elétrica de um material depende do movimento dos elétrons através da banda de condução, os metais conseguem facilmente promover os elétrons da banda de valência para a de condução, enquanto nos semicondutores e isolantes são necessários que os elétrons da banda de valência absorvam energia equivalente ou superior ao do *band gap*.

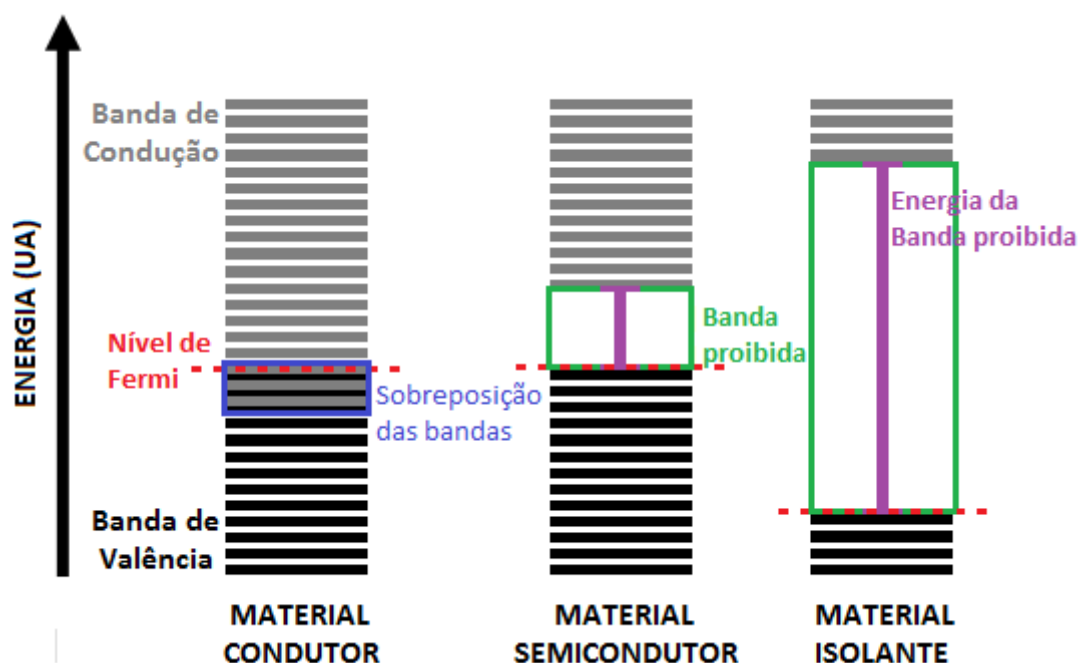


Figura 1: diagramas das estruturas de bandas dos diferentes tipos de materiais: condutor, semicondutor e isolante. Mostrando a localização das bandas, distribuição dos elétrons, *band gap* e NF.

O *band gap* em um isolante geralmente é maior que 3 eV, valor muito alto, o que impossibilita que os elétrons da banda de valência sejam excitados e promovidos à banda de condução. Enquanto isso, o *band gap* no semicondutor é menor que 3 eV, desta forma os elétrons podem ser facilmente promovidos termicamente ou através da absorção de luz para a banda de condução.

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

No caso dos semicondutores, os elétrons ao serem promovidos da banda de valência para a de condução geram na camada de valência uma vacância de carga, carregada positivamente, a qual é denominada de buraco. Esta carga pode ser movida pelo espaço e, por isso, os buracos são considerados transportadores de cargas. Tendo em vista estes dois tipos de cargas nos semicondutores, podemos classificá-los como intrínsecos e extrínsecos. Ao dopar um semicondutor é adicionado um elemento que confere um acréscimo no número de aceptores (vacâncias) ou doadores de elétrons, o que altera a concentração de transportadores (buraco e elétron) e, portanto, a sua condutividade.

Nos semicondutores extrínsecos, dependendo do tipo de transportador de carga majoritária, podemos classificá-los como semicondutores do tipo n ou p. Quando o transporte de carga é majoritariamente realizado por elétrons, este é classificado como semicondutor do tipo n. Neste caso, o dopante apresenta mais elétrons de valência do que a estrutura original, assim esse excedente faz com que o NF se aproxime da banda de condução (nível doador de elétrons).

Já nos semicondutores do tipo p os transportadores majoritários são os buracos, neste caso o dopante contém menos elétrons de valência do que a estrutura original. Esta vacância o torna um acceptor de elétrons da camada de valência, fazendo com que o NF se desloque um pouco acima da banda de valência (nível acceptor de elétrons). A Figura 2 mostra a representação dos semicondutores do tipo n e do tipo p.

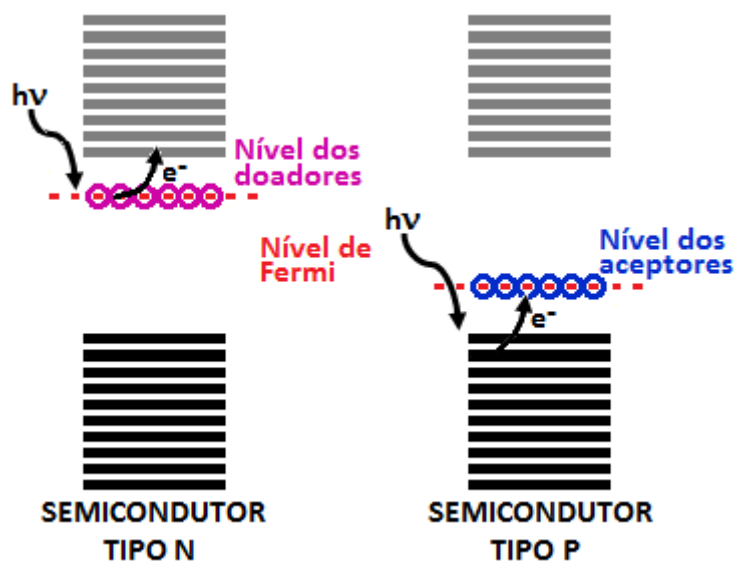


Figura 2: Representação dos níveis de energia de semicondutor do tipo n e do tipo p.

A realização de estudo das propriedades do material semicondutor permite compreender os processos interfaciais (semicondutor/eletrólito).

1.4. Estado da arte da obtenção de ZnSe e ZnTe

Algumas técnicas como evaporação a vácuo, deposição química a vapor¹⁵ e *sputtering*¹⁶ são normalmente aplicadas para a formação de filmes finos de calcogênios de semicondutores. Porém a eletrodeposição¹⁷⁻²³, como mencionado anteriormente, tem apresentado diversas vantagens na obtenção destes materiais, e assim vários autores utilizam esta técnica a fim de se obter processos mais baratos para a formação dos filmes semicondutores, com características físicas desejadas, como, por exemplo, tipo de condutividade, *band gap*, concentração de transportadores principais, etc.

Alguns métodos são propostos para a formação de filmes finos de qualidade, como, por exemplo, a deposição química na presença de um agente redutor,²⁶ a deposição fotoquímica induzida pela ação de uma fonte de luz,²⁷ a deposição massiva ou em regime de subtensão (DRS)²⁵⁻²⁸ e a deposição eletroquímica epitaxial (ECALE)^{29,30}. Essas duas últimas são baseadas na técnica de eletrodeposição.

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Considerando que neste trabalho os materiais estudados foram eletrodepósitos de ZnTe e ZnSe, são descritos abaixo alguns trabalhos sobre a deposição destas espécies.

O processo de deposição de Zn sobre eletrodo de Pt policristalina em meio de sulfato foi estudado por BOIADJIEVA *et al.*¹⁵ utilizando-se métodos voltamétricos de dissolução para uma melhor compreensão do comportamento do Zn em sistema complexo de Zn-Cr. No presente trabalho foi observado que com a diminuição do pH a eficiência de corrente de deposição do Zn(II) também diminui. Foi observado pela técnica de microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ) que a deposição massiva de Zn para pH de 1,0-1,6 ocorreu em potenciais mais negativos do que a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH). Entretanto, antes da RDH ocorreu a deposição em regime de subtensão (DRS) do Zn e a formação da liga Zn-Pt.

A DRS de selênio sobre superfície de ouro policristalino em meio de ácido perclórico, foi estudada por CABRAL *et al.*¹⁶ utilizando as técnicas de MECQ e Microscopia de Força Atômica (AFM – *em inglês*). Pelas medidas eletroquímicas foi observado que ocorre a adsorção de H₂SeO₃ na superfície do Au antes do início da varredura de potenciais. Durante a polarização, na região onde ocorre a redução do óxido Au, ainda resta 0,40 da monocamada de H₂SeO₃ adsorvido na superfície do eletrodo. Esta espécie adsorvida é suficiente para dar origem à camada de DRS do Se. Os experimentos de voltametria cíclica (VC) mostraram que a massa de Se depositada é referente de cerca 2 monocamadas de Se.

KOWALIK e FITZNER¹⁷ relataram o mecanismo de deposição para o Zn, Se e ZnSe sobre substrato de Cu em meio de ácido sulfúrico, pH 2,0. Eles utilizaram as técnicas de cronoamperometria e voltametria cíclica combinadas com a técnica de MECQ. Foi apurado que a deposição Se começava em 0 V vs eletrodo de calomelano saturado (ECS) e que a eficiência deste processo diminuía devido à formação do H₂Se e da RDH quando era aplicado potencial mais negativo. As medidas de microgravimetria sugeriram que a deposição de Zn em um banho contendo os íons, Se(IV) e Zn (II), é iniciada em -0,6 V vs ECS e ainda com os dados de M/z puderam sugerir que a codeposição de ZnSe ocorre em potenciais ainda mais negativos. Entretanto,

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

em potenciais abaixo de $-0,84$ V vs ECS o Se^0 começa a reduzir formando o H_2Se . Os autores observaram também que os íons de Zn(II) reagem com o H_2Se formando novamente o ZnSe , relatando assim um novo mecanismo de síntese para o ZnSe .

O estudo de deposição de ZnSe e CdSe a partir de soluções aquosas ácidas sobre silício e silício poroso foi estudado por CHUBENKO *et al*¹⁸. Os dados experimentais obtidos foram comparados com os dados de deposição sobre substratos metálicos. Os autores mostraram que o processo de deposição eletroquímica de ZnSe e CdSe sobre este substrato ocorreu praticamente igual ao do metal. Não há dificuldades em questão com qualquer condição da superfície de silício ou barreira de potencial no semicondutores/interface do eletrólito para a deposição de ZnSe . A janela de potencial de deposição dos filmes ZnSe em silício poroso é muito estreita. Filmes policristalinos de ZnSe podem ser formados, segundo os autores, em potencial de $-0,85$ V em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl .

Eletrodepósitos de semicondutores ZnSe (tipo n) e ZnSe (tipo p) dopados com nitrogênio foram estudados por MANZOLI *et al*¹⁹. Os resultados dos autores indicam que o material foi depositado uniformemente sobre o substrato de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), formando agregados quando o teor de Zn do banho foi de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e um filme quando ele foi de $0,2$ ou $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. Os filmes foram dopados com nitrogênio, adicionando sulfato de amônio, e ao se analisar os dados de impedância com o auxílio do gráfico de Mott-Schottky, foi observado que se formou um filme semicondutor de ZnSe do tipo-p.

A inclusão das partículas coloidais de HgS em filmes de ZnSe eletrodepositados foi estudado por SAMMER *et al*²⁰ e para a incorporação do coloide foi utilizado um surfactante catiônico. Por meio do estudo de absorção em UV-Vis os autores observaram quando houve a incorporação do HgS e verificaram também que ocorreu uma acentuada melhoria na atividade fotoelétrica do semicondutor. Isto foi atribuído ao fato de que, na presença de partículas coloidais, a distância percorrida pelos portadores de carga é relativamente pequena e, portanto, são estes mais efetivamente capturado nas interfaces SC-eletrólito. Ensaio de corrosão também demonstraram que a

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

presença das partículas coloidais de HgS nos filmes diminuiu o processo de oxidação.

Um estudo sistemático sobre estrutura do ZnSe eletrodepositados sobre vários substratos comercialmente puros, tais como: titânio (Ti), aço inoxidável (SS) e alumínio (Al), em diversas temperaturas, foi realizado por RAJ *et al.*²¹ Eles observaram que para nas temperaturas avaliadas (333, 343 e 353 K) o ZnSe apresentava-se como nanocristais cúbicos quando depositados sobre Ti, com grãos do tamanho entre 30-80 nm. Já quando o ZnSe foi eletrodepositado sobre o SS e Al eles tinham um forma hexagonal e com grãos maiores, com valor entre 200-250 nm.

A eletropolimerização de filmes finos de ZnSe sobre aço inoxidável (SS) e substrato de FTO foi estudado por GUDAGE *et al.*²² os filmes finos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise dispersiva de energia raios-X (EDX – *em inglês*), microscopia de força atômica (AFM) e análise de absorção óptica. O estudo DRX revelou que os filmes policristalinos têm crescimento preferencial em fase cúbica. A micrografia de MEV e microscopia de AFM mostraram que os filmes são uniformes, homogêneos e recobrem todo o substrato. A morfologia da superfície do filme depositado sobre o substrato SS parece muito diferente do FTO o que levou a conclusão que o substrato desempenha um papel importante na formação das camadas de ZnSe. O filme mostrou ser quase estequiométrico em pH 2.5. A caracterização óptica do filme mostrou a transição característica de semicondutor ZnSe em 2,7 eV

O estudo para otimização da eletrodeposição de camadas epitaxial (ECALE) de ZnSe sobre substratos de Au policristalino foi realizado por ZHANG *et al.*²³ o depósito obtido mostrou-se um composto ZnSe de fase única, com uma orientação preferencial (220) por análise de DRX e a análises das micrografias de MEV mostraram que o depósito era constituído por partículas em tamanho em nanoescala com um tamanho médio de cerca de 100 nm. A proporção estequiométrica 1:1 Zn:Se foi calculado pelos autores com os dados de coulometria.

THANIKAIKARASAN *et al.*³¹ produziram filmes finos policristalinos CdSe que foram preparados sobre substratos de ITO utilizando a técnica de

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

eletrodeposição potenciostática catódica. Os resultados difração de raios X revelaram que a formação de filmes com estrutura hexagonal com orientação preferencial (002) plana. Alguns parâmetros microestruturais como tamanho de cristalito, densidade de discordâncias, e probabilidade de falha de empilhamento foram calculados usando análise do perfil de linha, e sua dependência com o potencial de deposição, pH e temperatura de recozimento também foram investigados. Uma análise mostrou que os parâmetros microestruturais exibem variação monotônica com potencial de deposição, pH e temperatura de recozimento. Estudos morfológicos mostraram que uma superfície lisa com grãos finos são obtidas para os filmes preparados em -700 mV vs SCE, a estequiométrica dos filmes são de boa qualidade neste potencial. Medidas ópticas mostraram que parâmetros como energia de gap, índice de refração, constantes dielétricas reais e imaginárias e densidade são maiores para filmes recozidos do que aqueles para os filmes apenas depositados devido à modificação da superfície. Estudos com células solares fotoeletroquímica mostrou que os filmes recozidos também têm maior eficiência do que aqueles para os filmes só depositados.

Os potenciais de codeposição de Sn e Se para formação de SnSe foram investigadas por BIÇER et al.³² Potenciais de deposição mais negativos levaram a um menor teor de Se nos filmes. A morfologia dos filmes alterava de grãos esféricos para plaquetas com partículas, com o aumento do potencial de deposição. Eles determinaram também que o crescimento dos filmes ocorre, preferencialmente, por nucleação da camada de película lisa e depois a formação de nanopartículas de agulhas no topo da camada. Os filmes SnSe mostraram uma orientação preferencial na direção (111) e apresentaram uma energia de gap de 1,3 eV.

CHEN et al³³ obtiveram filmes finos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ a partir da selenização de Cu_2ZnSn codepositados. Em seu trabalho, as fases como ZnSe e Cu_2SnSe_3 , não foram detectadas após selenização dos precursores Cu-Zn-Sn a partir da análise de EDX, DRX e Raman.

MAHALINGAM et al³⁴ relataram a eletrodeposição de filmes finos de seleneto de zinco (ZnSe) sobre o ITO por cronoamperometria. No trabalho foi estudada a influência do potencial de deposição. Utilizando potenciais de

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

deposição de - 0,65 à - 0,95 V (vs ECS) com saltos de 100 mV, as amostras foram preparadas aplicando o potencial durante 30 min e a temperatura da solução era mantida em 75 °C. Eles observaram a formação de estrutura cúbica com orientação preferencial ao longo do plano (111). O *band gap* óptico dos filmes finos de ZnSe ficou no intervalo entre 2,52 e 2,61 eV. Os estudos morfológicos mostraram a presença de grãos esféricos e cuboide, distribuídos uniformemente sobre toda a superfície. Os tamanhos médios dos grãos foram calculados entre 150 e 200 nm. A composição estequiométrica do ZnSe foi observada apenas na condição de deposição otimizada onde o pH foi ajustado para 2,5 e o potencial de deposição foi de - 850 mV.

Filmes semicondutores do tipo-p de ZnSe depositados sobre substratos de Cu e Cu-Sn foram estudados por JUŠKÉNAS et al³⁵ e as análises de DRX indicaram a formação química de Cu_2Se_x após a eletrodeposição do seleneto de zinco. A temperaturas mais altas houve uma maior formação de Cu_2Se_x e no caso do substrato de Cu-Sn, durante o tratamento térmico, ocorreu à formação do Cu_2Se e $SnSe$, porém a quantidade de Se nos depósitos de ZnSe foi insuficiente para a formação de $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe). Os depósitos obtidos por cronoamperometria apresentavam uma fase de estrutura cúbica para o ZnSe e quando depositado por voltametria cíclica o filme revelou a presença da fase hexagonal dessa espécie.

Em um trabalho semelhante CHEN et al³⁶ estudaram a formação de filmes de CZTSe, a partir da selenização de um filme de Cu-Zn-Sn coeletrodepositado e nesse trabalho os filmes finos de CZTSe foram obtidos com sucesso. Por meio das análises de EDX, DRX e Raman não foram detectados as outras fases, tais como ZnSe, SnS e Cu_2SnSe_3 , após selenização do precursor de Cu-Zn-Sn.

MOHAMAD et al³⁷ obtiveram filmes cristalinos de seleneto de zinco sobre o ITO, a partir da codeposição dos elementos em -0,95 V (vs Ag/AgCl) a 65 °C e a análise de EDX e DRX indicaram a formação quase estequiométrica de seleneto de zinco, essas análises indicaram um excesso de Se no filme.

Em um trabalho sobre ZnTe, publicado por DISO et al,³⁸ foram obtidos filmes finos deste material a partir da codeposição dos elementos. O

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

precursor utilizado para Zn na solução pode alterar o valor do *band gap*. Para soluções onde foi usado o sulfato de zinco, os valores para o *band gap* foi de 2,65-2,75 eV e valores de 2,70-2,87 eV foram obtidos quando o precursor usado foi o cloreto de zinco. Valores esses diferentes do relatado para o ZnTe cristalino que é de 2,21-2,26 eV³⁷, indicando que as camadas consistem em nanopartículas que introduzem os efeitos quânticos que aumentam o *band gap*. Os estudos de DRX confirmaram ainda a natureza nano e policristalino das camadas ZnTe obtidas pelos autores.

A formação de nanofios de ZnTe por co-eletrodeposição dos elementos foi relatado por MANALINGAM et al,³⁹⁻⁴⁰ sendo que a partir de uma solução única os autores obtém filmes quase estequiométricos com um tempo de deposição de 30 minutos, aplicando potencial de - 1,00 V (vs ESC) a 70 °C. Esses nanofios apresentaram uma estrutura de blenda cúbica, típica do zinco, com *band gap* em torno de 2,26 eV. Manalingam sugere que devido às propriedades morfológica do filme obtido, que o material pode ser utilizado para a construção de sensores de gás de alta eficiência.

No trabalho de LIU et al,⁴¹ os filmes de ZnTe eletrodepositados por pulsos em nanotubos de TiO₂ são utilizados em fotocatalise do ácido 9-antróico.

AL-BAT'HI et al⁴² determinaram os valores de potencial de circuito aberto (E_{oc}), densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) e fator de preenchimento (FF) para um dispositivo fotovoltaico montado por uma junção de ZnO depositado por sputtering e ZnTe por eletrodeposição, os valores obtidos para esse dispositivo foi de 0,5 V, 55 $\mu\text{A cm}^{-2}$ e 27%, respectivamente.

Em mais um trabalho sobre o processo de eletrodeposição de ZnTe, MURASE et al⁴³ demonstraram que não foi possível à deposição conjunta de ZnTe em meio básico, com presença de amônio, técnica bastante utilizada para a deposição de CdTe. Os autores propõem que o Te tem um deposição massiva favorável devido à estabilidade e facilidade da formação da monocamada de Te no substrato no regime de subtensão, favorecendo a deposição do Te, independente do potencial utilizado para a deposição do zinco.

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

É possível observar através desta revisão que vários grupos estão pesquisando o processo de deposição de filmes finos de ZnSe, entretanto, . ainda há várias condições a serem estudadas, como por exemplo a relação entre condições e deposição, morfologia e propriedades óptico eletrônicas, aplicação dos eletrodepósitos em dispositivos fotovoltaicos, etc.

1.5. OBJETIVOS

1.5.1. *Objetivo Geral*

Considerando os argumentos acima este trabalho teve como objetivo estudar o processo e as condições para a obtenção de filmes de ZnSe e ZnTe crescidos por eletrodeposição, também a caracterização morfológica, estrutural, composicional, fotoeletroquímica e a possível aplicação desses materiais em sistemas fotoeletroquímicos e dispositivos fotovoltaicos.

1.5.2. *Objetivos Específicos*

- Estudo do processo deposição de Se, Zn e Te;
- Estudo do processo de deposição de multicamadas de Zn e Se e de Zn e Te utilizando a técnica de eletrodeposição por multi-pulsos potenciométricos;
- Estudo da obtenção de filmes finos de ZnSe e ZnTe pela codeposição dos dois elementos utilizando a técnica de eletrodeposição a partir de um único pulso potenciométrico;
- Caracterização quanto: composição, morfologia e propriedades optoeletrônicas das camadas obtidas acima por técnicas e MEV, EDX, difração de Raios-X, XRF, ótica e fotoeletroquímica;
- Estudo da aplicação dos filmes para foto-eletrodos e dispositivos fotovoltaicos e
- Construção e caracterização dos dispositivos fotovoltaicos.

CAPÍTULO II: MATERIAIS E MÉTODOS

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os reagentes, soluções, equipamentos e metodologia utilizada para obtenção dos filmes multicamadas e para os dispositivos fotovoltaicos. Entretanto antes de iniciar a descrição destes tópicos será feito um breve relato do desenvolvimento do trabalho para que se possa justificar as metodologias e procedimentos adotados.

Este trabalho pode ser dividido em duas partes, sendo uma realizada no Brasil onde o foco do estudo foi na deposição e caracterização de multicamadas de ZnSe e ZnTe empregando a técnica de saltos potencioestáticos e uma segunda parte realizada no IREC em Barcelona onde o objetivo era a aplicação dos eletrodepósitos em dispositivos fotovoltaicos.

Os filmes de ZnSe obtidos no Brasil apresentavam apenas 4% de Zn e os de ZnTe cerca de 30% de Zn, assim para que os filmes pudessem ser aplicados nestes dispositivos foi necessário realizar um novo estudo sobre o processo de eletrodeposição. Nesse novo estudo o objetivo era obter filmes com estequiometria de 1:1 e melhorar a sua cristalinidade, de modo a evitar defeitos na rede e excesso de um dos precursores. Assim, esta parte do trabalho foi focada no processo de codeposição das espécies de Zn e Se variando o pH, concentração dos íons em solução, precursores, temperatura de deposição e tratamento térmico. Para o ZnTe apenas se fez o tratamento térmico dos filmes produzidos no Brasil para eliminar o excesso de Te e melhorar sua estequiometria. Os filmes de ZnSe e ZnTe com as melhores características foram utilizados para montar os dispositivos.

2.1 *Soluções e reagentes*

As soluções dos elementos estudados foram obtidas a partir de diferentes percussores, para o Selênio foram utilizadas o dióxido de selênio (SeO_2), tetracloreto de selênio (SeCl_4) e selenato de sódio (Na_2SeO_3). O sulfato de zinco heptahidratado (ZnSO_4), cloreto de zinco (ZnCl_2) e acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) para as soluções de Zinco, Já no caso do Telúrio foi utilizado somente o dióxido de telúrio (TeO_2). As soluções foram preparadas em diferentes pHs em meio de ácido sulfúrico (H_2SO_4) ajustado com hidróxido de

CAPÍTULO II: MATERIAIS E MÉTODOS

potássio(KOH). Todos os reagentes utilizados eram certificados e com alto grau de pureza (99,9%). As soluções foram preparadas com água deionizada obtidas de um sistema de purificação Milli-Q Integral 5.

Para a limpeza dos eletrodos e material de vidraria foi utilizada solução sulfonítrica 1:1 (v/v). Para a limpeza eletroquímica dos eletrodos de trabalho foram utilizadas soluções contendo 0,5 M de H₂SO₄ (Merck).

As soluções utilizadas para obtenção dos filmes e na caracterização eletroquímica por voltametria cíclica foram sempre preparadas pela adição de alíquotas das soluções estoque dos diferentes percussores dos elementos a solução de H₂SO₄ (Alfa-Aesar) em diferentes pHs. As soluções estoques foram preparadas com concentrações 10⁻¹ mol L⁻¹ para Se e Zn e de 10⁻³ mol L⁻¹ para o Telúrio. As soluções foram armazenadas na geladeira em um frasco de vidro limpo e esterilizado.

Já as soluções utilizadas para as medidas de fotocorrente em meio aquoso com K₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e depois em meio não aquoso com acetonitrila e o par redox ferroceno a 0,2 mol L⁻¹ e NaClO₄ a 0,5 mol L⁻¹. Para determinar a capacitância do material, foi utilizado uma solução ácida contendo H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.

2.2 Células e eletrodos

Foram utilizadas neste trabalho duas diferentes células eletroquímicas convencionais de três eletrodos, sendo:

- i) A célula para medidas voltamétricas e de impedância eletroquímica foi confeccionada com vidro Pyrex®, tampa de Teflon® contendo quatro orifícios para o encaixe dos eletrodos de trabalho, referência, contra-eletrodo e borbulhador de nitrogênio e volume de 20;
- ii) A célula para medidas fotoeletroquímicas consistia de um recipiente com janela lateral de quartzo para entrada do feixe de luz e três entradas superiores para os três eletrodos, para um volume de 20 mL, Figura 3.

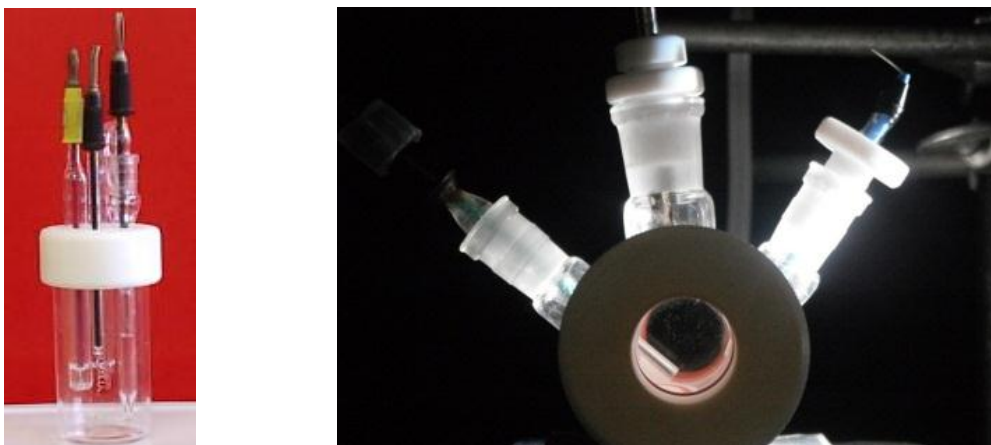


Figura 3: Fotografia das células eletroquímica utilizadas nas eletrodeposições, respostas voltamétricas e impedâncias eletroquímicas(i) e na determinação da fotocorrente(ii).

O eletrodo de referência (E.R) utilizado foi um eletrodo de Ag/AgCl/KCl_(sat) produzido e certificado por Princeton Applied Research modelo 219995 ($E_{vs}(EPH) = + 0,248 \text{ V} - T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) e o contra-eletrodo (C.E) foi um fio em espiral de Pt (1 cm^2), exceto na deposição dos filmes, onde se utilizou uma tela de Pt de 4 cm^2 .

Diferentes eletrodos de trabalho (E.T.) foram utilizados, dependendo do tipo de medida a ser realizado, a saber: (i) um disco de Pt policristalina de alta pureza ($a = 0,071 \text{ cm}^2$) embutido em tubo de vidro, (ii) fio de Pt policristalina terminado com uma pequena esfera na ponta ($a \approx 0,6 \text{ cm}^2$), (iii) placas de vidro hidrofílicado (1 cm^2) recoberta com óxido de estanho dopado com índio (ITO) para a caracterização física e óptica dos filmes de multicamadas.

Nos experimentos para obtenção dos dispositivos voltaicos os eletrodos de trabalho (E.T.) foram: (i) placas de Pt policristalina de alta pureza ($a = 0,90\text{-}0,50 \text{ cm}^2$), (ii) substrato de Vidro\Mo depositado por sputtering e (iii) substrato de Vidro\Mo\CZTSe depositado por sputtering e depois tratamento térmico para a formação da CZTSe (*kesterite*) $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

Os eletrodos de disco foram polidos com lixas de granulação 2000, feltros e pastas de diamante de 15, 6, 1 e $0,25 \text{ }\mu\text{m}$. O fio com esfera de Pt, antes do início da série de experimentos, era limpo em uma solução de sulfonítrica por 5 min, depois era realizado um *flaming annealing* usando uma

CAPÍTULO II: MATERIAIS E MÉTODOS

chama de butano/propano e por ultimo era realizado a limpeza eletroquímica do eletrodo.

A limpeza e hidrofilição do ITO era realizada deixando a placa submersa por 10 min em uma solução de Extran® 10% em meio alcóolico (20% v/v), em seguida, a placa era enxaguada e colocada em uma solução de KMnO_4 1 mol L^{-1} , para que a gordura ainda restante na superfície fosse oxidada e em seguida removida quando as placas fossem mergulhada em peróxido de hidrogênio puro. Neste processo de limpeza a superfície do ITO passa de hidrofóbica para hidrofílica. As placas de vidros eram guardadas em recipiente com água deionizada.

2.3 Equipamentos

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), de voltametria cíclica e cronopotenciometria foram realizadas com os seguintes equipamentos: (i) Potenciostato/Galvanostato modelo PGSTAT302N da AUTOLAB, com o módulo de registro analógico (Scangen), acoplado a um microcomputador utilizando o software GPES. (ii) Potenciostato/Galvanostato modelo SP-150 fornecido pela Bio-Logic Science Instruments com módulo de impedância e interfaciado com o software EC-Lab® V10.12.

A temperatura das soluções foi mantida constante e igual a 25 ou 60 °C durante a realização dos experimentos, utilizando um banho termostato NDC-0506 da Nade Scientific Instrument Co. Ltda.

Para as medidas de XRF foi utilizado um fluorímetro FISCHERSCOPE® X-RAY XDV®-SDD com um tubo de Raios-X com micro foco de anodo de tungstênio, operando com uma voltagem de 30 kV e potencia de 40W, com abertura de 3 mm e detector de silício com filtro de alumínio. Os dados foram coletados com a ajuda do software WinFTM 3.2 que realizava os processamentos das análises.

As fotografias de alguns dos equipamentos utilizados são apresentadas na Figura 4.



Figura 4: Equipamentos utilizados 1) Sistema de sputtering dos precursores metálicos (Cu, Zn, Sn) e Mo; 2) Sistema de sputtering de óxidos; 3) Fornos tubulares com atmosfera controlada utilizado para o tratamento térmico e a selenização, 4) Serra de diamante para produzir as raias nas células; 5) Microscópio multifocal utilizada para as medidas de perfilometria óptica digital, 6) Simulador solar e 7) Micro-Raman.

Nas medidas de fotocorrente utilizou-se uma fonte de luz (Newport66902) com uma lâmpada de xenônio 150 W com um chopper automático, na caracterização morfológica dos filmes um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (MEV-FEG) modelo Equipamento FEI Nova™ NanoSEM 230. Já nas medidas de espectroscopia de absorção de UV-Vis foi utilizado um espectrofotômetro Cary 7000 Universal

CAPÍTULO II: MATERIAIS E MÉTODOS

Measurement Spectrophotometer acoplado a um computador com o software Cary WinUV Software®.

As análises por difração de raios X dos filmes foram realizadas com um difratômetro da D8 Advance da Bruker, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ de $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ e com um porta amostra sólido automático para oito amostras. Os dados de DRX foram tratados utilizando o software X'Pert HighScore Plus v2.0 da PANalytical. Para a medidas de POD foi utilizado um Microscópio multifocal S/M-NEOX, Sensofar-Tech SL, juntamente com o software específico SensoSCAN DCM3D v.3.1.

Para obtenção das capas dos percussores metálicos foi utilizado um sputtering AC450 da Alliance Concepts, já o sputtering utilizado para a formação das camadas de óxido foi um CT100 também da Alliance Concepts. Utilizou-se uma *micro-diamond scribe* MR200 da OEG para realizar as ranhuras e obter as micro-células e um simulador solar Sun 3000 class AAA da Abet Technology (área de iluminação constante de $15 \times 15 \text{ cm}^2$) foi utilizado para fazer as caracterizações das propriedades optoeletrônicas dos dispositivos.

2.4 Metodologia utilizada nos experimentos

2.4.1 Deposição de Zn e Se pela técnica de voltametria cíclica

Inicialmente se avaliou o processo de deposição dos elementos separadamente e conjuntamente por voltametria cíclica sobre eletrodos de Pt. Analisou-se qual o efeito da velocidade de varredura e potencial sobre os perfis obtidos, utilizando-se as velocidades de 100, 50 e 20 mV s^{-1} .

As próximas variáveis analisadas foram os potenciais de inversão da varredura catódica. Para isso fixou-se uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , um potencial inicial de 0,6 V e um potencial final de 1,5 V e fez-se a inversão da varredura catódica para anódica em diferentes potenciais negativos.

Foi avaliada a influência dos tempos de deposição nas curvas de dissolução anódica obtidas. Nestes experimentos os potenciais eram variados até os valores de -0,3; -0,5; -0,7 e -0,9 V, onde os eletrodos permaneciam polarizados durante 1, 3 e 10 min antes da inversão da varredura para

CAPÍTULO II: MATERIAIS E MÉTODOS

potenciais mais positivos, buscando assim, analisar as curvas de dissolução dos filmes. Nestas análises a velocidade de varredura utilizada foi de 50 mV s^{-1} .

2.4.2 Obtenção de bicamadas de ZnSe por pulsos de potenciais:

Os potenciais de deposição foram escolhidos com base nos voltamogramas cíclicos dos elementos puros em solução de Zn(II), Se(IV) e na mistura destas espécies. Para a deposição de Se o potencial escolhido foi de $0,0 \text{ V}$ e para o Zn o potencial foi de $-0,5 \text{ V}$, durante 900 s , sendo estes potenciais característicos da deposição massiva tanto de Se quanto de Zn.

Para deposição dos metais puros as soluções usadas foram de 2×10^{-3} para o Zn(II) e $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o Se(IV). No caso das bicamadas utilizou-se uma mistura de Zn(II) e Se(IV) nas razões molares de 10:1 e 200:1 de Zn:Se. Como eletrólito em todos os casos foi utilizado H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. As bicamadas foram obtidas nos tempos de deposição, 600 s em $0,0 \text{ V}$ e 300 s em $-0,5 \text{ V}$. Neste estudo utilizou-se substrato de ITO tanto para o estudo voltamétrico quanto para a caracterização morfológica por MEV. As condições experimentais desta etapa são sumarizadas na Tabela 1.

Tabela 1 Condições experimentais para o preparo das bicamadas de ZnSe e dos metais puros por pulsos de potencial.

Amostras	[mol L ⁻¹]	E _{1dep} / V	t ₁ / s	E _{2dep} / V	t ₂ / s	t _{total} / s
Se	Se 1×10^{-3} Zn 0	0,0	600	-0,5	300	900
Zn	Se 0 Zn 2×10^{-1}	0,0	600	-0,5	300	900
Zn:Se 10:1	Se 1×10^{-3} Zn 10^{-2}	0,0	600	-0,5	300	900
Zn:Se 200:1	Se 1×10^{-3} Zn 2×10^{-1}	0,0	600	-0,5	300	900

2.4.3 Obtenção de multicamadas de ZnSe por saltos potencioestáticos

Nestes experimentos utilizou-se uma solução contendo a mistura de Zn(II) e Se(IV) nas concentrações de 10^{-3} e 10^{-4} mol L⁻¹, respectivamente, em meio de H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹. Os filmes foram obtidos por pulsos nos mesmos potenciais das bicamadas entre 0,0 e -0,5 V. As multicamadas foram obtidas por um planejamento onde se variou os tempos de deposição, 120 e 300 s, em cada potencial e o número de pulsos, ou seja, o número de camadas.

Neste estudo utilizou-se substrato de Pt para o estudo voltamétrico e ITO para a caracterização óptica e de medida da fotocorrente. Foram estudadas seis combinações diferentes conforme apresentado na Tabela 2. Com esse planejamento tem-se que as amostras diferem no número de camadas, na espessura de cada camada e principalmente qual o metal que dá início a formação das multicamadas. Quando se inicia o planejamento em 0,0 V denominou-se como filme do tipo Se/Zn e quando se inicia em -0,5 V do tipo Zn/Se.

Estes filmes foram caracterizados por voltametria linear de dissolução anódica com o objetivo de avaliar se alguma possível variação em composição ou formação de compostos de ZnSe por diferença na forma dos voltamogramas de dissolução para as diferentes amostras preparadas. Essa técnica foi empregada por ser bastante utilizada nos estudos de caracterização de eletrodos de ligas metálicas, onde os picos de dissolução são associados a diferentes fases e/ou composição das ligas.⁴⁴

Os experimentos de dissolução das multicamadas foram realizados da seguinte forma: após a obtenção das multicamadas nas condições especificadas na Tabela 2, era realizada uma varredura anódica entre -0,05 V e 1,55 V, na mesma solução de deposição, a uma velocidade de varredura de potenciais de 10 mV s⁻¹.

Os filmes obtidos nas condições especificadas na Tabela 2 também foram caracterizados utilizando as técnicas de MEV/FEG, EDX, DRX, UV-Vis e fotoeletroquímica. Por essas técnicas avaliou-se a morfologia, composição, *band gap* e fotocorrente dos diversos filmes obtidos.

CAPÍTULO II: MATERIAIS E MÉTODOS

Tabela 2: Condições experimentais para o preparo das multicamadas de ZnSe por pulsos de potencial.

Amostra	Tipo de filme	E_{1dep}/V	t_1/s	E_{2dep}/V	t_2/s	Nº de ciclos*	t_{total}/s
1	Se ₁₂₀ /Zn ₁₂₀	0,0	120	-0,5	120	6	1440
2	Se ₁₂₀ /Zn ₃₀₀	0,0	120	-0,5	300	3	1260
3	Se ₃₀₀ /Zn ₁₂₀	0,0	300	-0,5	120	3	1260
4	Zn ₁₂₀ /Se ₁₂₀	-0,5	120	0,0	120	6	1440
5	Zn ₁₂₀ /Se ₃₀₀	-0,5	120	0,0	300	3	1260
6	Zn ₃₀₀ /Se ₁₂₀	-0,5	300	0,0	120	3	1260

*um ciclo corresponde a deposição no potencial do Zn e do Se.

Para essas medidas os filmes foram preparados no dia anterior e permaneceram 24 horas no dessecador a vácuo, para que fosse retirada a maior parte de água contida na superfície do filme.

As fotocorrentes foram determinadas por cronoamperometria no claro e no escuro, aplicando um potencial de $\pm 0,20$ V durante 300 s. O período do chopper foi ajustado em 50 s, porém, antes do início do experimento o filme era deixado em solução durante 1800 s para que o potencial de circuito aberto se estabilizasse. As cronoamperometrias foram realizadas em meio de K₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

O *band gap* das amostras foi calculado através das extrapolações do espectro absorção. A espectroscopia de UV-Visível permite determinar o *band gap* dos filmes pela equação:⁴⁵

$$(\alpha h\nu)^2 = \text{cte} (h\nu - E_g)$$

onde α é absorvância, h constante de Planck e ν a frequência. Plotando $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ pode-se determinar E_g que é o *band gap*.

2.4.4 Estudo da deposição de Zn e Te pela técnica de voltametria cíclica:

Inicialmente se avaliou o processo de deposição dos elementos separadamente e conjuntamente por voltametria cíclica sobre eletrodos de Pt. Nestes experimentos trabalhou-se com as soluções puras de Zn(II) e Te(IV) nas concentrações de 10⁻² mol L⁻¹ e uma mistura destes íons em meio de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

Foram estudados os potenciais de inversão da varredura catódica. Para isso usou-se uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, um

CAPÍTULO II: MATERIAIS E MÉTODOS

potencial inicial de - 0,8 V e um potencial final de + 1,38 V e fez-se a inversão da varredura catódica para anódica em diferentes potenciais negativos.

Em um terceiro momento foi avaliado qual a influência dos tempos de deposição nas curvas de dissolução anódica obtidas. Nestes experimentos os eletrodos permaneciam polarizados durante 10 min no potencial de inversão catódica e em seguida era feita a varredura para potenciais mais positivos, buscando assim, analisar as curvas de dissolução dos filmes.

2.4.5 Obtenção das multicamadas de ZnTe por saltos potencioestáticos

Nestes experimentos utilizou-se uma solução contendo a mistura de Zn(II) e Te(IV) nas concentrações de 10^{-2} e 10^{-3} mol L⁻¹, respectivamente em meio de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Os filmes foram obtidos por pulsos nos potenciais entre - 0,2 e - 0,5 V, escolhidos de acordo com os resultados obtidos no estudo de caracterização eletroquímica, sendo estes potenciais característicos da deposição massiva tanto de Te quanto de Zn.

As multicamadas foram obtidas por um planejamento onde se escolheu diferentes tempos de polarização a saber: 12, 21, 30, 120, 210 e 300 s, para cada potencial. Como se optou por deixar constante o tempo total de deposição em 2100 s, ao se variar os tempos de polarização em cada potencial variou-se o número de pulsos e conseqüentemente o número de camadas. Com esse planejamento tem-se que as amostras diferem no número de camadas, na espessura de cada camada e principalmente qual o metal que dá início a formação das multicamadas. Quando se inicia o planejamento em - 0,2 V tem-se um filme do tipo Te/Zn e quando se inicia em -0,5 V tem-se um filme do tipo Zn/Te.

Neste estudo utilizou-se substrato de Pt para o estudo voltamétrico e ITO para a caracterização óptica e de medida da fotocorrente. Foram estudadas 12 combinações diferentes conforme apresentado na Tabela 3.

A dissolução das multicamadas de Zn/Te ou Te/Zn foi avaliada por voltametria linear com o objetivo de verificar se havia diferença na forma dos voltamogramas de dissolução para as diferentes amostras preparadas.

CAPÍTULO II: MATERIAIS E MÉTODOS

Desse modo, esperava-se obter informações sobre os filmes de multicamadas obtidos por diferentes condições experimentais e avaliar a influencia destes parâmetros no tipo de filme de ZnTe obtido.

Os experimentos de dissolução das multicamadas foram realizados da seguinte forma: após a obtenção das multicamadas nas condições especificadas na Tabela 3, era realizada uma varredura anódica de -0,2 V até 1,38 V, na mesma solução de deposição, a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV s⁻¹.

Tabela 3: Condições experimentais para o preparo das multicamadas de ZnTe por pulsos de potencial.

Amostras	E _{1dep} / V	t ₁ / S	E _{2dep} / V	t ₂ / s	Nº de ciclos*
Te ₁₂₀ /Zn ₃₀₀	- 0,2	120	-0,5	300	5
Te ₁₂ /Zn ₃₀	- 0,2	12	-0,5	30	50
Te ₂₁₀ /Zn ₂₁₀	- 0,2	210	-0,5	210	5
Te ₂₁ /Zn ₂₁	- 0,2	21	-0,5	21	50
Te ₃₀₀ /Zn ₁₂₀	- 0,2	300	-0,5	120	5
Te ₃₀ /Zn ₁₂	- 0,2	30	-0,5	12	50
Zn ₁₂₀ /Te ₃₀₀	-0,5	120	- 0,2	300	5
Zn ₁₂ /Te ₃₀	-0,5	12	- 0,2	30	50
Zn ₂₁₀ /Te ₂₁₀	-0,5	210	- 0,2	210	5
Zn ₂₁ /Te ₂₁	-0,5	21	- 0,2	21	50
Zn ₃₀₀ /Te ₁₂₀	-0,5	300	- 0,2	120	5
Zn ₃₀ /Te ₁₂	-0,5	30	- 0,2	12	50

*um ciclo corresponde à deposição no potencial do Zn e do Te e o tempo total para cada amostra foi de 2100 s.

Os filmes obtidos nas condições especificadas na Tabela 3 foram caracterizados utilizando as técnicas de MEV/FEG, EDX, UV-Vis e fotoeletroquímica. Por essas técnicas avaliou-se a morfologia, composição, *band gap* e fotocorrente dos diversos filmes obtidos. Os procedimentos foram os mesmos já descritos para as multicamada de ZnSe, com exceção da análise de fotocorrente, que nesse caso foram determinadas por cronoamperometria no claro e no escuro, aplicando um potencial de + 0,30 V durante 600 s. O período do chopper foi ajustado em 720 s, porém, antes do início do experimento o filme era deixado em solução durante 1800 s para que o

CAPÍTULO II: MATERIAIS E MÉTODOS

potencial de circuito aberto se estabilizasse. As cronoamperometrias foram realizadas em meio de acetonitrila com o para redox ferroceno a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e NaClO_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A mudança da composição da solução utilizada na medida da fotocorrente foi realizada pois com a ausência do par redox e o alto sobrepotencial do material para a RDH, fez necessário a presença de um par redox em solução para que o valor da fotocorrente fosse determinado em potenciais próximos ao potencial de equilíbrio, como havia sido determinado para as amostras de ZnSe.

2.4.6 *Construção e Caracterização dos Dispositivos Fotovoltaicos*

Considerando que um dos objetivos deste trabalho era aplicação dos filmes finos de eletrodos de ZnSe e ZnTe serem testados em sistemas fotovoltaicos desenvolveu-se uma parte do trabalho no Institut de Recerca en Energia de Catalunya no grupo de Materiais e Energia Solar sobre supervisão do Prof. Dr. Alejandro Pérez Rodrigues e dos pesquisadores Dra. Dioulde Sylla e Dr. Edgardo Saucedo.

Nesse caso o dispositivo a ser construído era do tipo junções p-n das células solares utilizando o sistema Vidro\Mo\CZTSe\CdS\ZnO\ZnO:Al. Os filmes de multicamadas preparados por saltos potencioestáticos apresentaram uma baixa cristalinidade e uma razão Zn/Se(Te) muito menor do que 1:1, ou seja, pouco Zn era depositado, o que dificultava sua aplicação nestes dispositivos. Assim, era necessário obter um filme mais cristalino e com uma estequiometria próxima de 1:1 de Zn:Se. Desse modo, foi necessário realizar novos estudos para obter condições de eletrodeposição a fim de se produzir um filme de espessura e composição desejada para aplicação nos dispositivos e foi realizado um estudo variando o pH, concentração dos íons em solução, precursores, temperatura de deposição e tratamento térmico

Como durante o desenvolvimento do projeto de doutorado foi observado que uma maior porcentagem de Zn nos filmes foi obtida por codeposição e quando se utilizava um maior tempo de polarização no potencial característico de deposição do Zn. Com essas constatações durante a nova

CAPÍTULO II: MATERIAIS E MÉTODOS

etapa procurou-se trabalhar mais com eletrodepósitos obtidos por codeposição e em potenciais mais negativo, buscando aumentar a quantidade de Zn nos filmes e melhorar a estequiometria.

2.4.6.1 Estudo da deposição de ZnSe pela técnica de voltametria cíclica para obtenção de filmes estequiométricos

Inicialmente se avaliou o processo de deposição dos elementos separadamente e conjuntamente por voltametria cíclica sobre eletrodos de Pt policristalina. Nestes experimentos trabalhou-se com três soluções contendo os íons individualmente e em mistura de Zn(II) e Se(IV) nas concentrações de $2 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, para o Zn(II) e $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o Se(IV) com o pH = 2. Analisou-se também qual o efeito das velocidades de varredura sobre os perfis obtidos, utilizando-se, para isso, velocidades de 200, 100 e 50 e 20 mV s^{-1} .

As próximas variáveis analisadas foram os potenciais de inversão da varredura catódica. Para isso fixou-se uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , em uma janela de potencial de - 1,248 V a + 1,502 V, e variou-se o potencial de inversão catódica em diferentes potenciais.

Pelo estudo voltamétrico foram escolhidos os potenciais que iriam ser utilizados para a obtenção dos filmes de ZnSe e foi avaliado então as curvas de dissolução anódica obtidas para os potenciais escolhidos. Nestes experimentos os eletrodos permaneciam polarizados durante 5 min no potencial de inversão catódica e em seguida era feita a varredura para potenciais mais positivos, buscando assim, analisar as curvas de dissolução dos filmes. Nestas análises a velocidade de varredura utilizada foi de 50 mV s^{-1} para o substrato de Pt.

Para a caracterização físicas dos filmes, as amostras foram obtidas por codeposição potenciostática (4 amostras) ou por saltos potenciostático (2 amostras) a 20 °C sob agitação magnética constante (500 rpm) utilizando placas de Pt policristalina que tinham sua área de geométrica de 0,90-0,50 cm^2 . O tempo de deposição foi fixado em uma hora para que o filme fosse espesso suficiente para ser caracterizado pelas técnicas de XRF, MEV, DRX, perfilometria, espectrometria UV-Vis e medidas fotoeletroquímicas.

CAPÍTULO II: MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de codeposição potenciostática foram preparadas em quatro diferentes potenciais: $E_1 = -0,448$ V, $E_2 = -0,748$ V, $E_3 = -0,948$ V e $E_4 = -1,148$ V. Para as amostras obtidas por saltos potenciostático utilizou-se uma solução contendo os precursores dos dois elementos (Zn(II) e Se(IV) (1 Sol)) para uma amostra e para a outra havia duas soluções diferentes, uma contendo só o precursor de Zn(II) e outra com o precursor para Se(IV) (2 Sol). Conforme o potencial aplicado a solução era trocada manualmente. As condições experimentais dos pulsos potenciostáticos foram $E_{Se} = -0,248$ V; $E_{Zn} = -1,248$ V; $t_{Se} = 120$ s; $t_{Zn} = 300$ s e esse ciclo foi repetido nove vezes ($t_{total} = 1h03min$).

A determinação das composições e espessuras dos filmes foram realizadas a partir das análises de XRF e as micrografias por MEV. Para a obtenção das difratogramas de Raios-X foi utilizado um eletrodo giratório com uma voltagem de 40 KV e uma corrente de 6 mA e uma fenda de saída de 5 mm na configuração θ - 2θ , varrendo um ângulo de 20-65° com uma velocidade de 0,006 ° s⁻¹.

As fotocorrentes foram determinadas por cronoamperometria claro-escuro, durante 600 s aplicando um potencial de -0,20 V (vs potencial do circuito aberto(OCP)) e período do chopper foi ajustado em 100 s. O OCP de cada filme foi determinado monitorando-se o potencial em solução durante 1800 s para que se estabilizasse. As cronoamperometrias foram realizadas em meio de acetonitrila + perclorato de sódio 0,5 M + ferroceno 0,1 M.

Para esses filmes também foram realizadas medidas de capacitância com o objetivo de aplicar Mott-Schottky. As capacitâncias da interface filme/eletrólito foram realizadas em meio de ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹, as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas em potencial AC, oscilando entre -0,2 e +0,2 V com frequências de 5 e 10 kHz sobre o potencial aplicado, essas frequências foram escolhidas para evitar quaisquer influências dos processos faradaicos. Com os valores de capacitâncias dos filmes (C) os valores de números portadores de cargas (N_{ad}), tipo de condução e o potencia de banda plana (E_b) foram determinados a partir da relação de Mott-Schottky⁴⁶

$$\frac{1}{C^z} = \left(\frac{2}{e_0 \varepsilon \varepsilon_0 N_{ad}} \right) \left(E_{ap} - E_{bp} - \frac{KT}{e_0} \right)$$

onde C é a capacitância do material obtida no potencial aplicado (E_{ap}), e_0 a carga elementar do elétron ($1,6022 \times 10^{-19}$ C), ε_0 o coeficiente de permissibilidade no vácuo ($8,8542 \times 10^{-14}$ F cm⁻¹), ε o coeficiente de permissibilidade do material (8,7 para o ZnSe)⁴⁷, N_{ad} o numero de portadores de carga por cm³ (a: aceptores e d: doadores), E_{bp} o potencial de banda plana, K a constante de Boltzmann ($1,3804 \times 10^{-23}$ J K⁻¹) e a temperatura absoluta

A rugosidade superficial foi avaliada por perfilometria ótica digital (POD) 3D. Para cada amostra, foram realizadas seis leituras de topografias distribuídos pela superfície da amostra com um espaçamento automático dado pelo software, utilizando a lente objetiva de 50x (500x), área de cada análise era de 250 µm x 190 µm e a velocidade de varredura em Z de 10 µm s⁻¹, o tempo de cada medida era determinado pelos valores de foco inicial e final. Em seguida, os dados capturados foram processados pelo software e representados por meio de imagens tridimensionais e usando um filtro de rugosidade gaussiana para 2D foi possível obter o valor de rugosidade média (RMS e Ra).

2.4.6.2 Estudo da influência da temperatura do banho e tratamento térmico(TT) para a estequiometria dos filmes de ZnSe

A fim de se melhorar a cristalinidade, a fotocorrente e o número de doadores dos eletrodepósitos de ZnSe, foi realizado um estudo com duas novas condições de obtenção dos filmes, uma condição com tratamento térmico (TT) e outra obtendo as amostras com a temperatura do banho a 60 °C.

As seis amostras para o tratamento térmico foram preparadas nas mesmas condições especificadas no item anterior. O tratamento térmico foi realizado em um forno tubular com fluxo de 1 mbar de argônio. A temperatura no forno foi elevada até 350 °C com uma velocidade de 10 °C min⁻¹, em seguida o forno controlado por computador mantinha a temperatura por 20

CAPÍTULO II: MATERIAIS E MÉTODOS

minutos e por fim a temperatura do forno era diminuído até 180 °C com uma velocidade de 20 °C min⁻¹. Ao atingir essa temperatura o forno era aberto para que amostra sofresse um choque térmico buscando a formação de cristais maiores.

Outras seis amostras foram preparadas nas mesmas condições especificadas no item anterior, alterando-se a temperatura do banho de 20 °C para 60 °C. Essas amostras não passaram por TT.

Todas as amostras produzidas foram caracterizadas por MEV, DRX, UV-Vis, fotocorrente e EIE

2.4.6.3. Estudo da influência da concentração dos precursores e do pH dos banhos na deposição de ZnSe

Ainda buscando obter a melhor condição para produzir filmes de ZnSe, com a uma razão estequiométrica 1:1, foi realizado outro estudo para verificar a influência da concentração dos precursores e do pH na morfologia e composição dos filmes.

A influência da concentração dos precursores foi avaliada com quatro soluções com diferentes concentrações (200:10, 200:1, 100:10 e 100:1 mmol L⁻¹ de Zn(II):Se(IV)). Também foram escolhidos dois potenciais de deposição (-0,948 e -1,148 V) e assim como o estudo anterior as amostras foram obtidas na temperaturas de 20 °C com e sem tratamento térmico e a 60 °C.

No caso das amostras em que se fez o estudo da influência do pH, foi escolhido a solução de 200:1 mmol L⁻¹ (Zn(II):Se(IV)) e os pHs estudados foram 0,0; 2,0 e 4,0. Para obtenção das amostras foram utilizados três potenciais de deposição (- 0,748; - 0,948; - 1,148 V). Essas amostras foram caracterizadas por MEV, XRF e EIE.

CAPÍTULO II: MATERIAIS E MÉTODOS

2.4.6.4 *Estudo da influência do tratamento térmico na estequiometria dos filmes de ZnTe codepositados*

Os filmes de ZnTe também apresentaram uma baixa razão Zn/Te, entretanto a quantidade de Zn no filme era maior e não foram realizados novos estudos para obtenção dos mesmos, apenas avaliou-se no IREC o efeito do tratamento térmico na morfologia e composição dos filmes produzidos no Brasil.

Assim as amostras trazidas do Brasil foram submetidas ao tratamento térmico como descrito no item 2.4.6.1 e em seguida essas amostras foram caracterizadas por MEV, XRF e EIE.

2.4.6.5 *Caracterização por Espectroscopia Micro-Raman dos filmes de ZnSe*

A técnica de espectroscopia micro-Raman permite um maior detalhamento da composição e uma análise mais completa da estrutura local das amostras e esta técnica foi utilizada para avaliar algumas das amostras de ZnSe. Foram escolhidas amostras preparadas nos potenciais de deposição de -0,248; -0,948 e -1,148 V e como o estudo anterior, as amostras foram obtidas com a temperaturas de 20 °C com e sem tratamento térmico e a 60 °C. Utilizando-se uma solução de 200:1 mmol L⁻¹ (Zn(II):Se(IV)) com o pH ajustado em 2. Os filmes foram obtidos com em tempo diferentes (27, 18 e 12 min para os potenciais de -0,248; -0,948; -1,148 V respectivamente), os tempos foram determinados por XRF para que os filmes apresentassem uma espessura próxima de 250 nm.

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas utilizando um comprimento de onda de excitação 532nm (verde) com um espectrômetro de Labram HR800-UV Horiba Jobin-Yvon acoplado a um microscópio metalográfico Olympus em uma configuração de *back scattering*. A lente objetiva do microscópio utilizado para o laser de 532 nm foi 50 (abertura de 0,75), produzindo um do ponto focado com uma potência de excitação otimizada de 0,25 mW e com cerca de 1 mm de diâmetro. Nessas condições

CAPÍTULO II: MATERIAIS E MÉTODOS

experimentais, os efeitos térmicos, causado pelo aquecimento do laser pode ser desconsiderado. Utilizou-se em conjunto o acessório TM DuoScan permitindo realizar medidas sobre uma área de cerca de 30x30 mm². A profundidade de penetração deste comprimento de onda é de aproximadamente 100 nm em ZnSe, fazendo as medições de superfície do material.

2.4.6.6. Construção e Caracterização dos Dispositivos Fotovoltaicos

Realizada toda a caracterização para os filmes estudados, foram produzidos os dispositivos fotovoltaicos a partir do modelo que o grupo do Prof. Alejandro Pérez-Rodríguez trabalha (Vidro\Mo\CZTSe\CdS\ZnO\ZnO:Al), substituindo as camadas da junção p-n pelos filmes de ZnTe ou ZnSe obtidos por eletrodeposição. Dessa forma, foram produzidos três diferentes dispositivos, o primeiro onde a camada de CZTSe foi substituída por uma de ZnSe, o segundo onde a camada de CdS foi substituída por uma de ZnTe e um terceiro dispositivo onde foi alterado a junção completa p-n por uma junção do tipo ZnSe/ZnTe, tendo-se então os seguintes dispositivos: Vidro\Mo\ZnSe\CdS\ZnO\ZnO:Al, Vidro\Mo\CZTSe\ZnTe\ZnO\ZnO:Al e Vidro\Mo\ZnSe\ZnTe\ZnO\ZnO:Al .

O dispositivo padrão era obtido sobre um substrato de vidro de 10x10 cm onde a primeira camada era formada através da deposição por sputtering de uma camada de Mo de 500 nm (com uma resistência de 0,25 Ω). A segunda camada era obtida a partir da deposição dos precursores metais da Cu₂ZnSnSe₄ para isso eram crescendo primeiro um filme de Cu (354 nm), em seguida de Zn (255 nm) e por último de Sn (205 nm). Após a formação dessa três subcamadas o substrato era cortado utilizando uma guilhotina com ponta de diamante em quatro partes de 5x5 cm para que em seguida fosse realizado o processo de selenização, onde a amostra era colocada em uma caixa de grafite, com volume de 25,3 cm³. O Se sólido era colocado em um compartimento especial na caixa de grafite, em seguida era levado ao forno tubular com a temperatura de 450 °C com a pressão constante de 1 mbar por

CAPÍTULO II: MATERIAIS E MÉTODOS

30 minutos, após a formação da camada de CZTSe (1,5 μm) era crescendo um filme de CdS (60 nm) por banho químico e ao final era crescida uma camada de ZnO intrínseco (50 nm) e uma camada de ZnO:Al (450 nm) que eram crescidos por um sputtering para óxidos.

Para os novos dispositivos, buscou-se manter as espessuras das camadas que foram substituídas pelos os filmes de ZnSe e ZnTe. Para isso se utilizou o estudo realizado por XRF para obter as taxas de crescimento dos filmes, desta forma os potenciais escolhidos foram os que apresentaram os melhores valores de números portadores de cargas. Dessa forma, para obter a camada de ZnSe (substituindo CZTSe) foi escolhido o potencial de deposição de - 1,148 V durante 54 min, produzidas a partir da solução com a proporção 200:1 de Zn(II):Se(IV) e com o pH = 2 com tratamentos térmico. Já para a camada de ZnTe (substituindo CdS) foi escolhido o potencial de deposição de - 1,048 V durante 9 min, produzidas a partir da solução com a proporção 100:1 de Zn(II):Te(IV) e com o pH = 0 e com tratamentos térmico.

Depois de construídos os dispositivos que tinham dimensões de 5x2,5 cm foi desenhado com o auxílio de uma serra com ponta de diamante micro-células, ou seja, de uma placa de 5x2,5 cm era possível obter diversas microdispositivos, em uma amostra era produzidas ao menos cerca de 24 micro-células em paralelo, uma vez que a ponta de diamante riscava a amostra até a altura do contato metálico.

Foram realizadas as medidas para caracterização fotovoltaicas dos dispositivos, para isso realizou-se medidas da curva corrente vs potencial (I-V) das amostras através de um simulador de luz solar, com uma intensidade de 100 mW cm^{-2} e temperatura da célula solar em $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir das curvas I-V dos dispositivos foi possível obter os valores da eficiência (η), o fator de forma (FF), a densidade corrente elétrica de curto-circuito (J_{sc}), o potencial de circuito aberto (V_{oc}) e as resistências em série (R_s) e paralelo (R_{sh}). Esses valores foram obtidos a partir da média de 5 medidas que eram realizadas na amostra em diferentes micro-células distribuídas uma no topo, outra a esquerda, a direita, abaixo e uma no centro da amostra, como mostrado na Figura 5 abaixo.

CAPÍTULO II: MATERIAIS E MÉTODOS

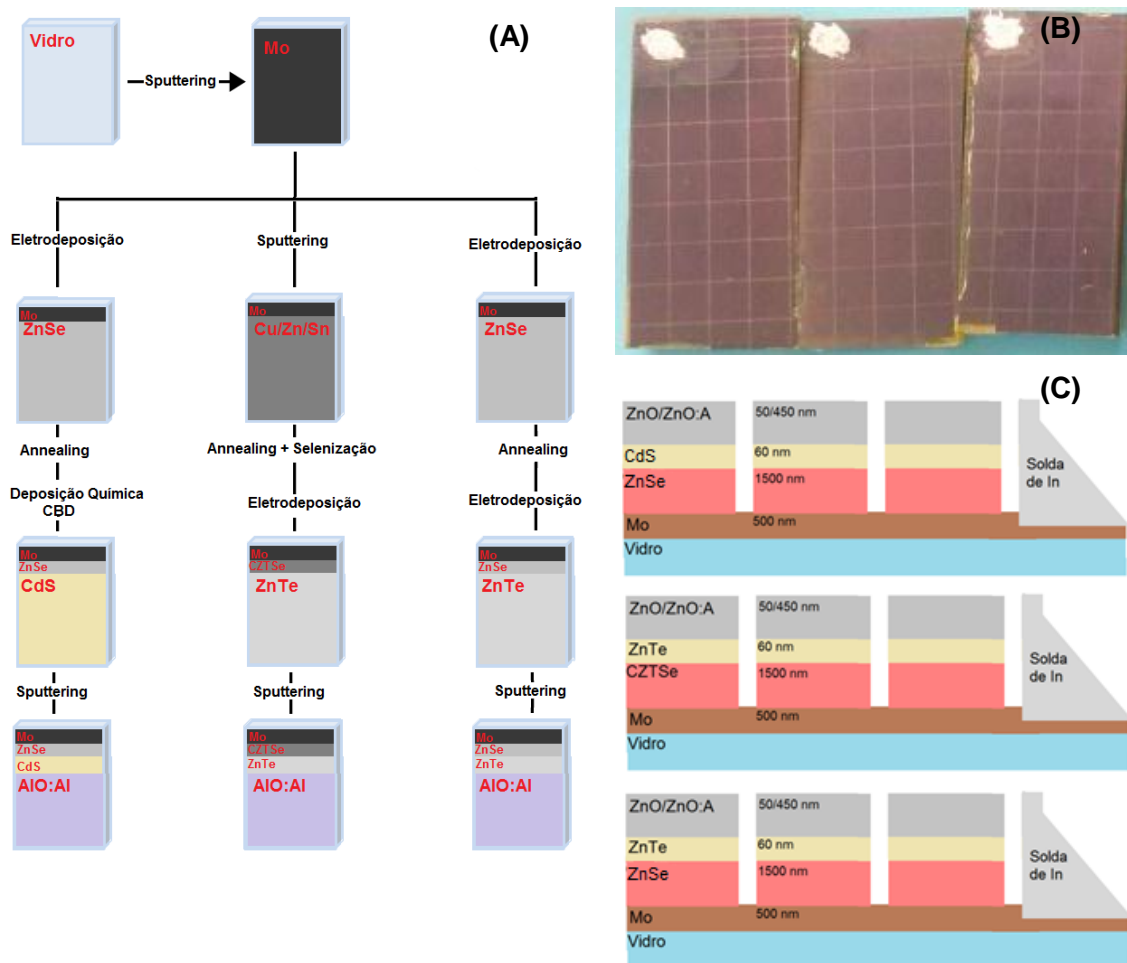


Figura 5: Fluxograma com as etapas para a obtenção dos três dispositivos construídos durante o estágio de pesquisa no IREC (A); fotografia dos dispositivos após todas as etapas de obtenção e da delimitação das micro-células(B) e o esquema da vista lateral para o dispositivo montado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 *Estudo da deposição de multicamadas de ZnSe*

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para a eletrodeposição de Se, Zn e compostos ZnSe sobre substratos de platina policristalina, evidenciando os processos de deposição e dissolução destes depósitos em meio ácido. Serão mostrados também os resultados do estudo morfológico, fotoeletroquímico e óptico para os depósitos obtidos.

3.1.1 *Análise do comportamento eletroquímico*

Os processos de deposição de Se, Zn e ZnSe foram avaliados em diferentes velocidades de varredura e diferentes potenciais de inversão, sobre substrato de Pt e em meio de H_2SO_4 0,5 M. Como o potencial de redução de Se(IV) e Zn(II) são bastante distintos, utilizou-se nestes experimentos uma ampla faixa de potencial. Os voltamogramas obtidos são apresentados nas Figura 6.

Ao se analisar os perfis voltamétricos obtidos para o Se e Zn sobre Pt (tanto os elementos separadamente, quanto conjuntamente) observa-se em potenciais muito negativos ocorre a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) conjuntamente com os processos de deposição dos elementos. Esse fato gerou muito ruído nas medidas.

Nos três sistemas avaliados há o aparecimento de um pico catódico referente a redução dos íons e não se observa picos de dissolução. Esse fato pode ser explicado por três diferentes hipóteses: (i) houve a deposição de um quantidade muito pequena da espécie metálica, sendo a sua corrente de dissolução muito baixa, (ii) houve formação de filme em potenciais mais positivos e este foi reduzido a uma espécie solúvel em potenciais mais negativos e (iii) a espécie depositada não se dissolve. A corrente de pico aumenta com a velocidade de varredura, para os sistemas Se e ZnSe, mas não tem influência nas curvas de redução do Zn(II). Este comportamento pode indicar um processo com controle difusional para o Se e ZnSe e controle por ativação para o Zn. Há ainda o cruzamento de corrente quando se inverte o sentido da varredura de catódica para anódica, o que normalmente é indicativo de um processo de nucleação de fase.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

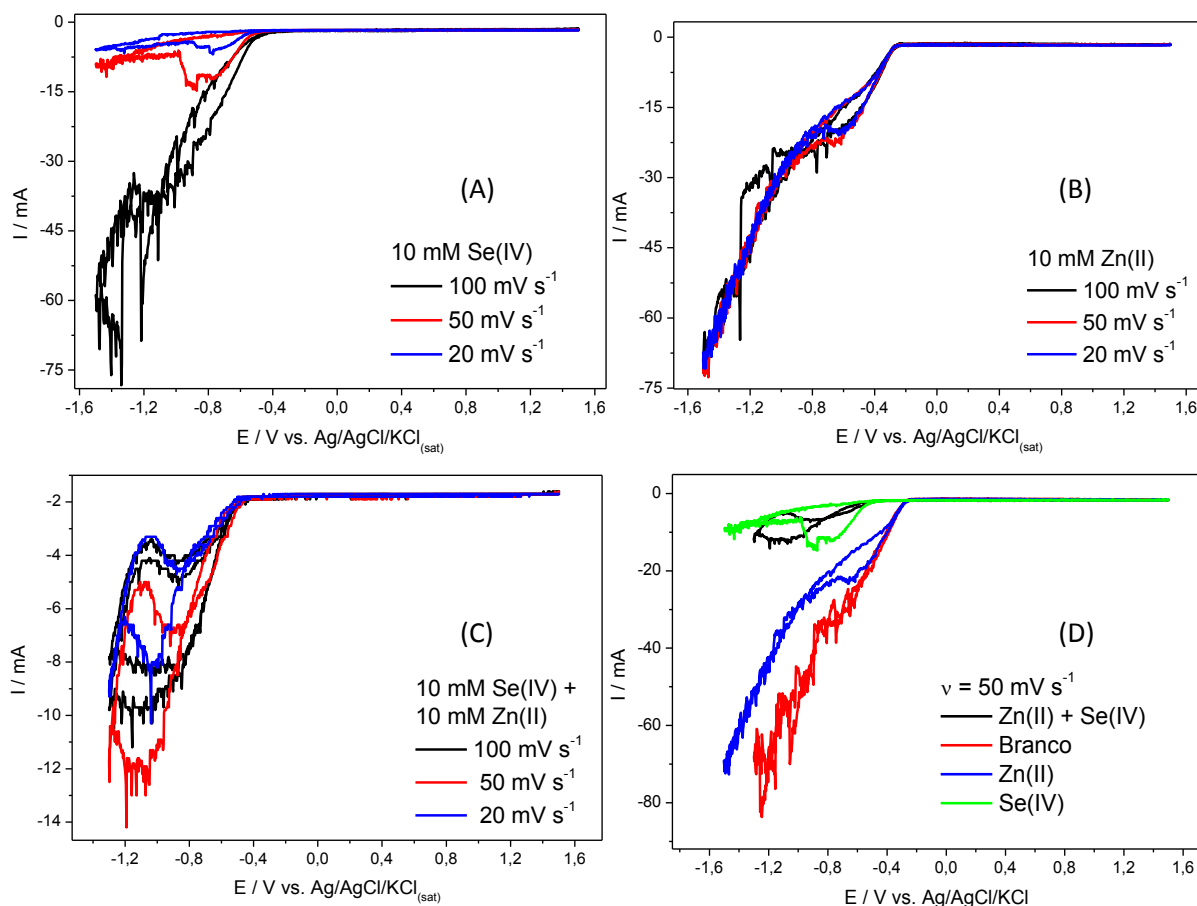


Figura 6: Voltamogramas cíclicos para Se (A), Zn (B) e ZnSe (C) sobre substrato de Pt em diferentes velocidades de varredura e suas curvas sobrepostas para $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (D), $[\text{Se(IV)}] = [\text{Zn(II)}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Quando se sobrepõe as curvas voltamétricas observa-se que o potencial de pico catódico é mais negativo para os sistemas Se e ZnSe do que o Zn puro. Como o potencial de redução do Se(IV) é mais positivo do que o do Zn(II) este fato pode ser explicado se for considerado que o pico observado não se refere a redução de Se(IV) a Se(0), mas sim a redução de Se(0) a H_2Se gasoso depositado em potenciais mais positivos. A formação desta espécie justificaria não se observar pico de dissolução na varredura anódica.

Outra observação que se pode fazer a partir dos voltamogramas da Figura 6 é que a RDH é mais significativa quando se avalia a deposição do Zn puro, porque ambas ocorrem conjuntamente e para o caso do Se há provavelmente a formação de um filme prévio que inibe a RDH. Assim, para o Zn o mais provável é ocorrer a primeira hipótese, pois como este se reduz a potenciais muito negativos a eficiência de corrente de deposição é muito baixa.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 7 apresenta-se os voltamogramas referentes ao sistema Se sobre Pt onde se observa um comportamento bastante distinto das curvas anteriores. Nesse caso, como limitou-se a faixa de potenciais negativos até -0,5 V, pode-se ampliar a escala de corrente e os picos de deposição e dissolução do Se(0) puderam ser agora observados.

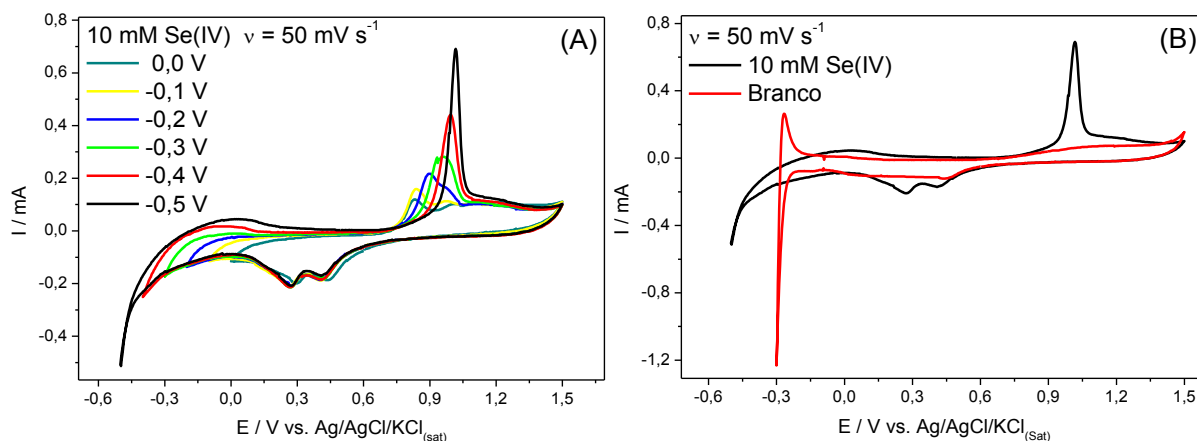


Figura 7: Voltamogramas do Se (a) sobre substrato de Pt para diferentes potenciais de inversão e posterior comparação com o branco (b). $[\text{Se(IV)}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

As curvas da Figura 7 apresentam agora dois picos de redução em aproximadamente 0,4 e 0,2 V que podem ser atribuídos a redução de Se(IV) por DRS e a deposição massiva do Se, bem como a redução do PtO. Como era de se esperar quanto mais negativo o potencial catódico de inversão maiores foram as correntes de dissolução. O pico anódico refere-se à dissolução do Se massivo e seu potencial de pico desloca-se para valores mais positivos quando o potencial de inversão é mais negativo devido a maior quantidade de Se depositada.

Na Figura 7 também está representado um voltamograma para o branco, ou seja, para a solução de ácido na ausência de Se(IV). Nesta figura vê-se claramente que os picos catódicos e anódicos são referentes ao Se, pois não são observados no branco de Pt.

Na Figura 8 tem-se os voltamogramas do Zn sobre Pt na mesma faixa de potencial em que se estudou o sistema com Se puro e observa-se um comportamento voltamétrico idêntico ao do branco o que indica que nas condições avaliadas não foi possível depositar o Zn sobre este substrato. Isto já era de se esperar posto que a redução do Zn(II) tanto sobre Au quanto sobre Pt ocorre em potenciais mais negativos do que os utilizados.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

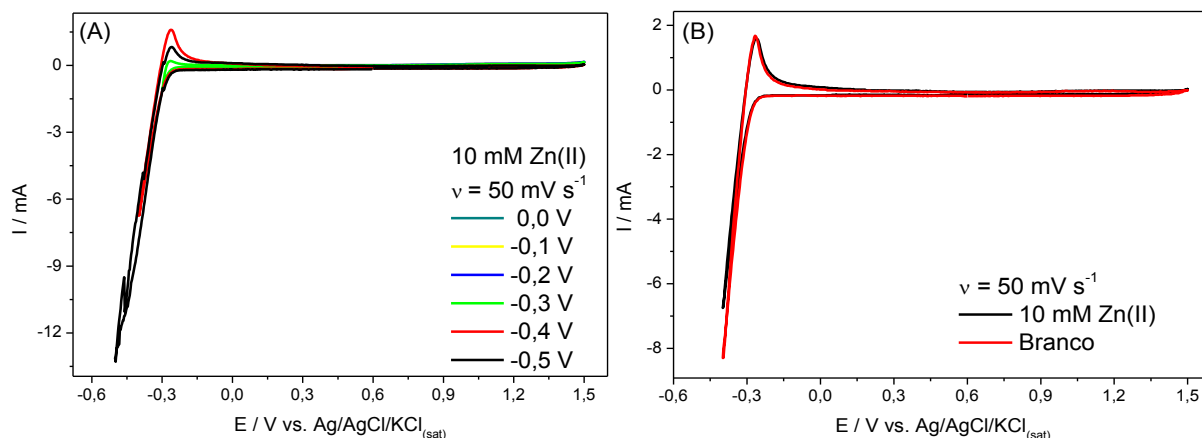


Figura 8 Voltamogramas de Zn (a) sobre substrato de Pt para diferentes potenciais de inversão e posterior comparação com o branco (b). $[Zn(II)] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ e $H_2SO_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$

Os voltamogramas da Figura 9 mostram os processos de deposição e dissolução do Se sobre substrato de Pt, para diferentes tempos de deposição em -0,3 e -0,5 V para uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

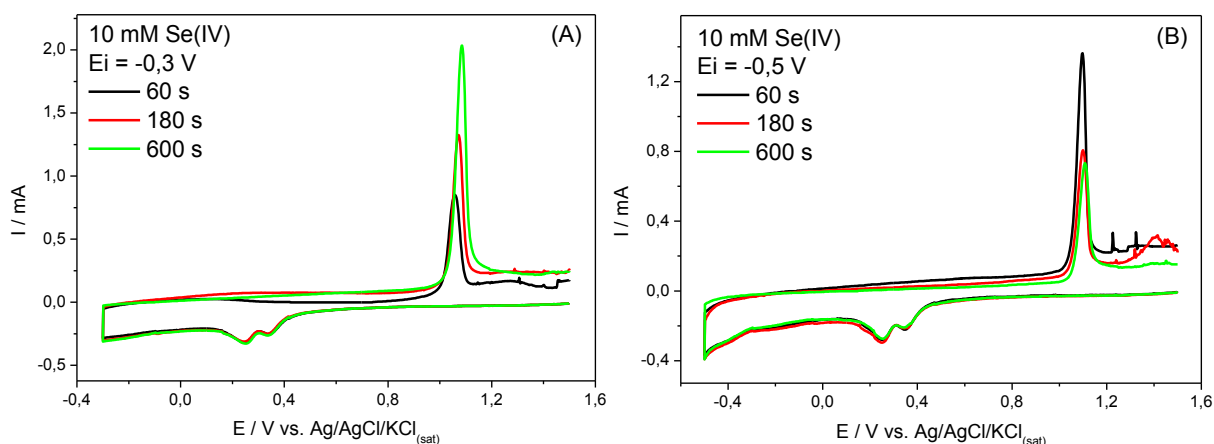


Figura 9: Voltamogramas referentes à deposição de Se sobre substrato de Pt em diferentes tempos de deposição com potenciais de inversão de -0,3 (a) e -0,5 V (b). $[Se(IV)] = [Zn(II)] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ e $H_2SO_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$

Quando se analisa os voltamogramas da Figura 9 nota-se que em um potencial catódico de inversão de -0,3 V, o aumento do tempo de deposição faz com que o pico anódico observado aumente proporcionalmente. Isso evidencia que a quantidade de material depositado aumenta com o tempo de polarização, ou seja, o filme torna-se mais espesso. Este processo está relacionado a redução de $Se(IV)$ à $Se(0)$, como representada na reação a seguir:



CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quando o eletrodo de Pt permanece polarizado no potencial de deposição de -0,5 V nota-se um comportamento contrário daquele observado em -0,3 V, ou seja, com o aumento no tempo de deposição há diminuição na corrente do pico anódico. Isto, ocorre pela redução de Se (0) à Se^{-2} , formando uma espécie gasosa que se desprende da superfície do eletrodo e não é oxidada, diminuindo o pico anódico de oxidação de Se (0). Este processo é dada pela reação:



Os voltamogramas obtidos a partir da mistura de Se(IV) e Zn(II) com diferentes tempos de deposição em -0,3 e -0,5 V são apresentados na Figura 10. Para a deposição conjunta de Zn e Se, além de valer as observações citadas logo acima, ocorre outro fenômeno interessante. No potencial de -0,5 V observa-se um aumento da corrente do pico de dissolução com o aumento do tempo de deposição, contrário ao que foi observado para o Se puro, mostrando que no caso do substrato de Pt a codeposição de Zn e Se é facilitada e ao mesmo tempo a redução do Se a H_2Se é dificultada.

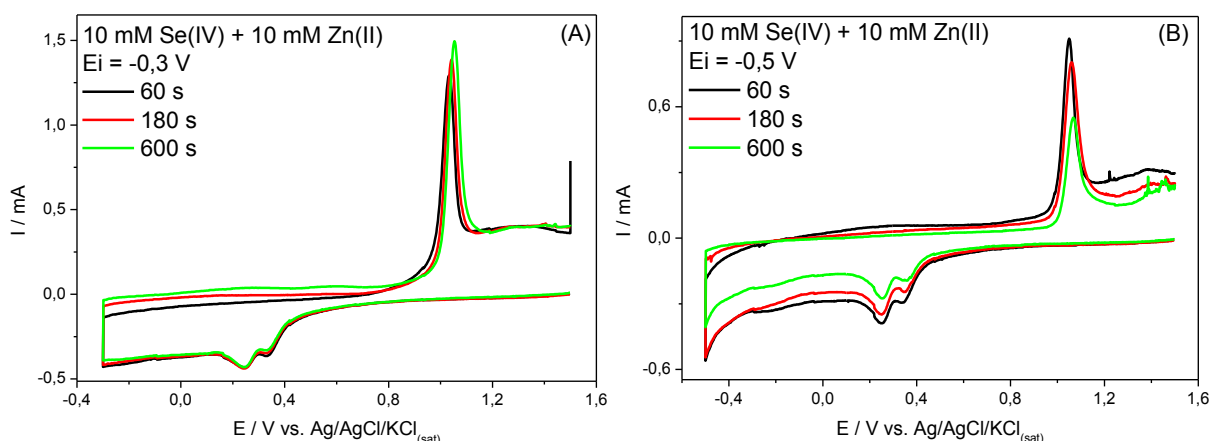


Figura 10: Voltamogramas referentes a deposição de Zn e Se conjuntamente sobre Pt em diferentes tempos de deposição (potenciais de inversão de -0,3 (a) e -0,5 V (b)). $[\text{Se(IV)}] = [\text{Zn(II)}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ e H_2SO_4 0,5 mol L

Com base nos resultados de voltametria cíclica escolheu-se os potenciais para a deposição de bicamadas e multicamadas de ZnSe por saltos potencioestáticos e preparou-se os filmes como descrito na parte experimental. Nestes estudos foi escolhido como substrato o ITO, pois os filmes também seriam caracterizados por

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

espectrometria UV-Vis para determinação do *band gap* dos filmes de ZnSe e ainda seria analisada a fotocorrente.

3.1.2 Caracterização morfológica dos depósitos de Se, Zn e das bicamadas de ZnSe

Uma análise da morfologia dos depósitos de Se sobre Pt obtidos em -0,3 V e -0,5 V foi realizada por MEV com o objetivo de se confirmar que em potenciais mais negativos o filme de Se reduzia a espécie gasosa. Para os filmes de Zn este estudo não foi realizado, pois como discutido a partir da Figura 15, não se observava uma deposição significativa de Zn sobre este substrato.

Na Figura 11 são apresentadas as micrografias obtidas para os depósitos de Se sobre substrato de Pt crescidos por 600 s nos potenciais de -0,3 V e -0,5 V, respectivamente.

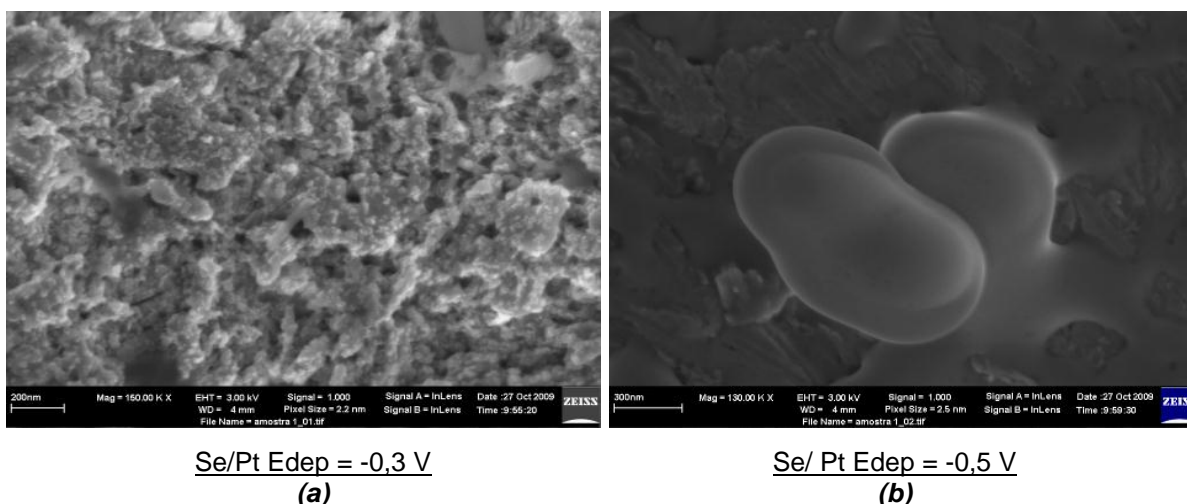


Figura 11: Micrografias referentes aos depósitos de Se em substrato de Pt em diferentes potenciais de deposição (a) - 0,3 e (b) - 0,5 V). $t_{\text{dep}} = 300\text{s}$.

Analisando as micrografias nota-se que há maior quantidade de material depositado em -0,3 V do que em -0,5 V e também há mudança significativa da morfologia do filme. Este resultado reforça as discussões anteriores sobre a formação de Se(0) à -0,3 V e posterior redução a H₂Se em -0,5 V. A morfologia dos depósitos obtidos em -0,3 V é do tipo globular e com aglomerados, característicos de depósitos metálicos.⁴⁸ Para o potencial de -0,5 V o filme já não tem uma estrutura muito definida assemelhando-se a um precipitado sobre a superfície. Este tipo de

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

morfologia é característico de Se amorfo.⁴⁹ O fato de que neste potencial ocorre conjuntamente a RDH leva a um aumento do pH local podendo ainda favorecer a formação de óxido-hidróxidos.⁵⁰

Após este estudo iniciou-se a caracterização dos depósitos de bicamadas depositadas sobre ITO. Foi realizada a deposição em multicamadas de ZnSe por pulsos potencioestático. Inicialmente foram depositadas apenas bicamadas, como descrito na seção 2.3.2, como um estudo exploratório.

A partir dos resultados obtidos pelas voltametrias foi possível confirmar que a codeposição de ZnSe pode ocorrer somente em uma estreita faixa de potenciais. Isso ocorre porque a deposição de Zn só é observada em potenciais muito negativos, mas nesses potenciais também pode ocorrer a redução do Se com formação de H₂Se. Pelos resultados anteriores observou-se que a deposição de Se massivo ocorria entre - 0,3 e -0,4 V e a redução da Se⁰ em Se⁻² abaixo de - 0,5 V, onde também se iniciava a deposição de Zn.

Com esses dados foi elaborado um planejamento, conforme o procedimento apresentado na seção 2.3.2, e analisou-se a morfologia e *band gap* dos filmes de ZnSe crescidos sobre ITO. Esses resultados foram comparados com os obtidos com os filmes dos elementos puros.

Na Figura 12 são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) dos filmes de Se, Zn e ZnSe eletrodepositados sobre ITO, conforme descrito na Tabela 1, bem como do substrato.

Essas micrografias mostraram que a morfologia do filmes é influenciada pela presença dos íons em solução. Quando há apenas Se(IV) observa-se um filme com uma superfície lisa com alguns pontos escuros, característica de Se amorfo. Estes pontos escuros parecem buracos e podem ser devidos ao processo de redução do filme de Se, com formação de H₂Se, sendo esta última espécie um gás, vai haver dissolução do depósito. Vale ressaltar que esse filme de Se foi obtido por salto de potencial para 0,0 V por 600 s seguido de um salto para -0,5 V por 300s, pois queríamos que os filmes dos metais puros fossem obtidos nas mesmas condições que o dos filmes de ZnSe. A morfologia do filme de Se obtido dessa forma é diferente da que seria obtida depositando em apenas 0,0 V, onde se tem uma morfologia do tipo granular, com grãos de diversos tamanhos,

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

como pode ser observado na Figura 11a. A polarização em $-0,5$ V depois do filme crescido em $0,0$ V leva a redução do Se formando o H_2Se havendo dissolução de parte do filme, diminuindo sua rugosidade e tornando a superfície lisa, como no caso da Figura 11b.

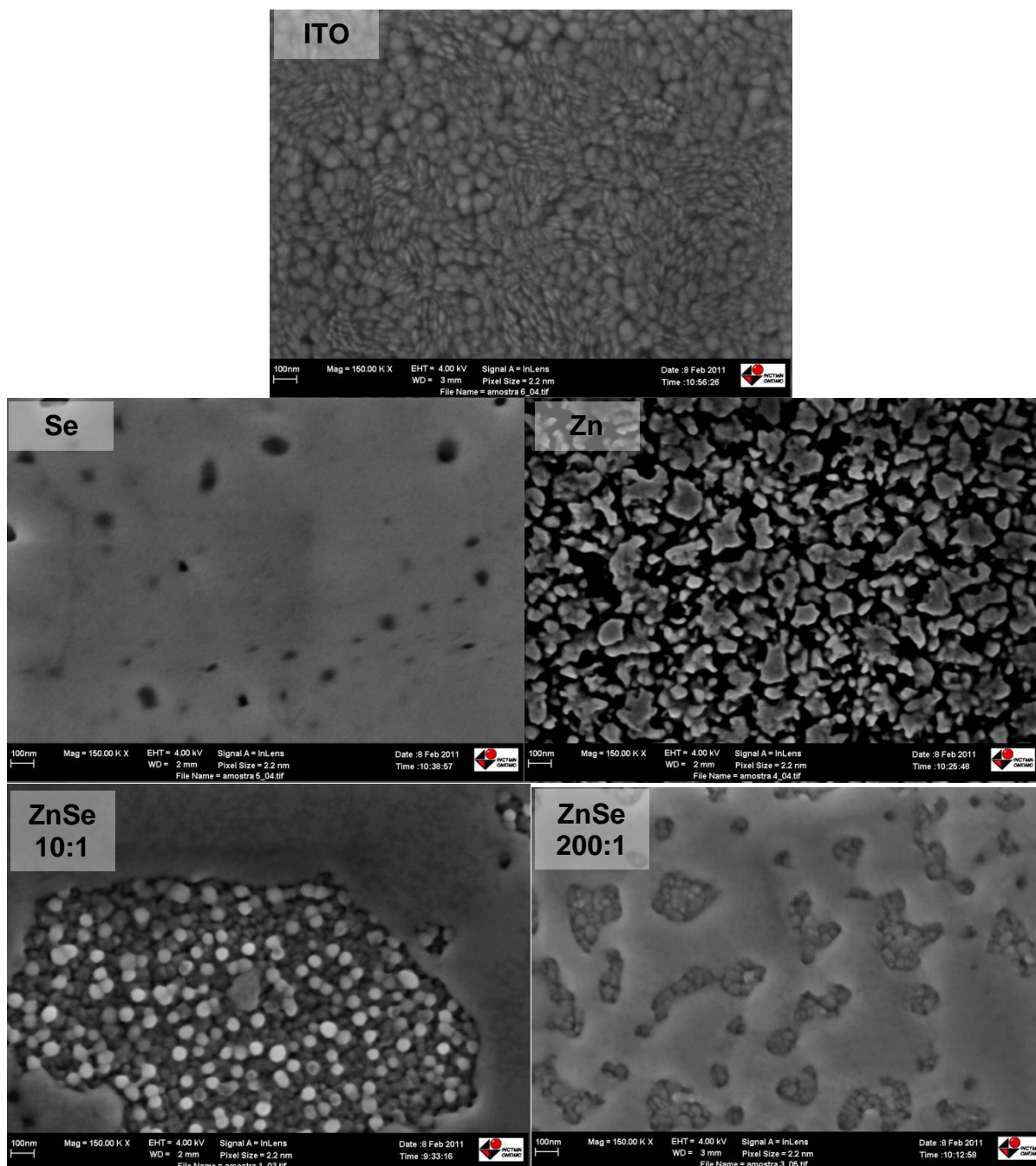


Figura 12: Micrografias obtidas por eletrônica de varredura de alta resolução do substrato de ITO e dos filmes de Se, Zn e ZnSe eletrodepositados conforme descrito na Tabela 1

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

A morfologia dos depósitos de Zn puro é típica de depósitos metálicos onde o processo de deposição ocorre conjuntamente com a RDH, onde se observa cristais de diferentes tamanhos e um filme não homogêneo.⁵¹

Quando Se(IV) e Zn(II) estão presentes na solução de deposição obtém-se filmes com duas diferentes morfologias em que se tem duas camadas. A camada superior tem regiões lisas e a camada inferior apresenta grãos esféricos com uma distribuição homogênea de tamanho. A parte superior se assemelha ao filme de Se puro. A parte inferior não tem as mesmas características que o Zn puro, mas este tipo morfologia é comum quando se faz a eletrodeposição de ligas metálicas como FeMo,⁵² NiMo,⁵² ZnSn,⁵³ etc.

Quando a razão molar de Zn(II):Se(IV) muda de 10:1 para 200:1 observa-se a mesma morfologia, entretanto, a camada superior tem muitas pequenas áreas de descontinuidade. Isto significa que a dissolução da camada superior ocorreu de forma mais efetiva para a amostra obtida na razão 10:1 e na razão 200:1 a dissolução desta camada se deu em pequena proporção. A explicação para isso pode ser dada em função da forma de obtenção da bicamada, primeiro se polariza em 0,0 V e se espera depositar o Se. Em seguida se polariza em -0,5 V onde as duas reações, de deposição do Zn e dissolução do Se por formação de H₂Se, estão ocorrendo conjuntamente. Desse modo, quando a concentração de Zn(II) aumentou em 20 vezes, o processo de deposição do Zn ocorrerá preferencialmente do que a redução do Se, desse modo se vê áreas menores sem a camada superior.

Como foi observado que havia diferença entre a morfologia dos filmes puros e as bicamadas optou-se por fazer um estudo mais completo da obtenção de filmes de ZnSe por saltos potencioestáticos, agora formando múltiplas camadas, uma vez que este é o interesse deste trabalho.

3.1.3 Caracterização dos processos de dissolução, da morfologia e das propriedades ópticas das multicamadas de ZnSe.

Conforme descrito na seção 2.3.3. na Tabela 2 seis filmes de multicamadas de Zn/Se e Se/Zn foram obtidos em diferentes condições

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

experimentais e estas 6 amostras foram caracterizadas por voltametria linear de dissolução.

Na Figura 13 são apresentadas as curvas de dissolução das 6 amostras de multicamadas de ZnSe.

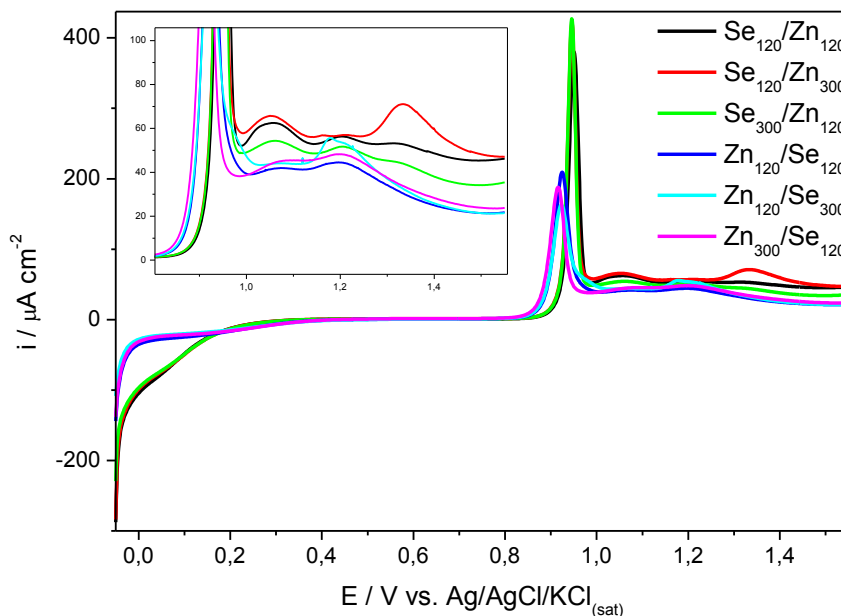


Figura 13: Resposta do processo de dissolução dos filmes de ZnSe depositados sobre Pt, obtidos nas condições especificadas na Tabela 2, $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Nos voltamogramas da figura acima observamos diversos picos de dissolução, os quais variam em potencial, numero e amplitude dependendo da amostra. Entretanto podemos agrupar estes voltamogramas em dois blocos. O bloco das amostras 1, 2 e 3 que iniciam o processo de deposição em 0,0 V e correspondem as camadas iniciadas pela deposição do Se, denominadas de filmes de Se/Zn e o bloco das amostras 4, 5 e 6, com inicio da deposição em -0,5 V, correspondentes aos filmes de Zn/Se.

Para as amostras 1, 2 e 3 observa-se que no potencial inicial (-0,03 V) há corrente catódica, a qual é bem menor do que para as amostras 4, 5 e 6. Esta corrente poderia ser atribuída a RDH, que parece ser mais significativa para as multicamadas terminadas em Zn. Na varredura de potencial na direção anódica aparece um primeiro pico, bem definido e de maior intensidade que os demais, em 0,9 V para as amostras 4, 5 e 6 e em 0,95 V para as amostras 1, 2 e 3. Com base nos resultados anteriores sabe-se que este pico é característico de dissolução do Se massivo. Desse modo pode-se constatar que para os filmes do tipo Se/Zn a

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

dissolução do Se massivo ocorre em potenciais mais positivos, o que indica que esse processo é dificultado nestas multicamadas, ou seja, o Se é mais estável neste material. Também se observa que a carga associada a esse processo é muito maior do que para as multicamadas de Zn/Se, onde se inicia a deposição em $-0,5$ V. Esse fato pode ser uma evidência que a deposição inicial do Zn acaba inibindo em parte a deposição posterior do Se, como já observado em nosso grupo em outros trabalhos.⁵⁴

Observa-se ainda na Figura 13 a presença de mais dois processos anódicos em $1,05$ e $1,2$ V para todas as amostras e um terceiro pico em $1,3$ V apenas para as amostras 1, 2 e 3.

O processo em $1,2$ V é atribuído à dissolução do Se depositado em DRS,¹⁸ o qual não varia significativamente para as diferentes amostras, o que era esperado, pois um processo de DRS depende apenas da interação substrato-íon metálico e no caso o substrato é sempre a Pt. A pequena diferença nas correntes observadas para este pico, entre as diversas amostras, não pode ser considerada como uma variação na quantidade de Se depositado por DRS, pois seria necessário calcular a carga deste processo, o que não é possível fazer com precisão pela forma do voltamograma, onde os picos estão sobrepostos.

O pico observado em $1,05$ V aparece bem definido para as amostras 1, 2 e 3 e apenas como um ombro para as amostras 4, 5 e 6. Este pico pode ser atribuído também a DRS do Se, mas a uma espécie mais fracamente adsorvida¹⁸. Os resultados mostram que quando se inicia a deposição por Se estes sítios são mais facilmente preenchidos do que quando se inicia a deposição por Zn, o que seria razoável, pois parte dos sítios da Pt podem estar ocupados com a DRS do Zn. A corrente associada a este pico quase não varia para as amostras 1 e 2, onde o tempo de deposição em $0,0$ V é o mesmo para as duas amostras (120 s) e o tempo em $-0,5$ V passou de 120 s para amostra 1 para 300 s na amostra 2. Esse comportamento vem corroborar com a indicação que este pico é devido a DRS do Se mais fracamente adsorvido, pois a corrente não varia se o tempo de deposição na região do Se é mantida constante. Para a amostra 3, onde o tempo de deposição em $0,0$ V é de 300 s, a corrente diminuiu. Uma possível explicação para isso seria relativa a uma competição entre a DRS do Zn e a DRS do Se fracamente adsorvido, pois ambos os processos podem ocorrer neste potencial.¹⁸

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo que aparece em 1,3 V é mais pronunciado para a amostra 2, mas também é observado para as amostras 1 e 3, tendo a menor corrente na amostra 3. Esse potencial de dissolução é mais positivo que os demais e, isso indica que a dissolução desta espécie é mais difícil. Lembrando que nestes potenciais ocorre apenas a dissolução do Se, pois o Zn se dissolve em potenciais mais negativos, pode-se dizer que para esse caso depositou-se uma espécie de Se mais estável. O aparecimento deste pico não tem sido mencionado na literatura, mas já foi observado em determinadas condições experimentais em um trabalho anterior de nosso grupo. Os estudos de microbalança de cristal de quartzo mostraram que esse processo poderia ser associado a uma oxidação direta de Se \rightarrow Se (VI).⁵⁴

Comparando a amostra 2 com as demais pode-se ver que a alteração nas condições de deposição foi um aumento do tempo em -0,5 V, portanto, que a deposição do Zn parece favorecer o aparecimento desta espécie. Entretanto, como este pico também é observado quando se deposita apenas Se, mas em um tempo de deposição muito maior, não se pode afirmar que este pico é devido a alguma espécie de ZnSe.

Na Figura 14 são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) dos filmes eletrodepositados sobre ITO, conforme descrito na Tabela 2. Essas micrografias mostraram que a morfologia do filmes é influenciada pela espécie depositada na última camada, ou seja, se esta terminar em Zn ou Se.

Para as amostras 1, 2 e 3 observa-se uma estrutura onde aparentemente tem-se duas camadas, uma superior mais lisa e outra inferior mais rugosa. Esse fato pode ser explicado devido ao último potencial que é aplicado nessas amostras, de -0,5 V, potencial esse mais negativo que da reação de formação do $H_2Se(g)$. Com a produção do gás ocorre a dissolução de parte do Se depositado expondo a camada inferior, como já relatado para o caso das bicamadas. Já nas amostras 4, 5 e 6 observa-se uma superfície mais compacta, características de filme de Se, semelhante a da Figura 11a, já que nestas o último potencial que é aplicado é de 0,0 V onde só ocorre a deposição de Se.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

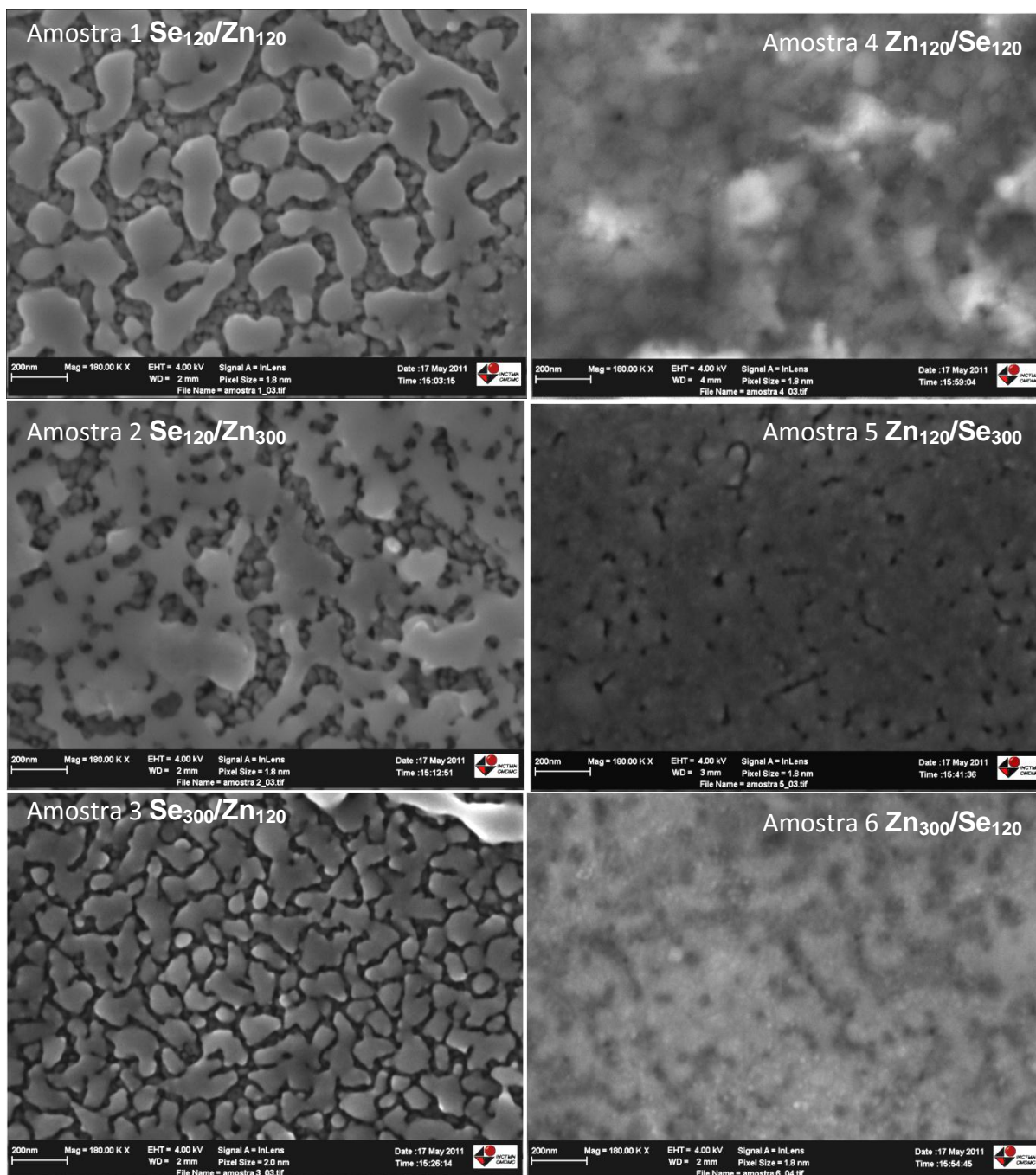


Figura 14: Micrografias eletrônica de varredura de alta resolução dos filmes multicamadas de ZnSe eletrodepositados conforme descrito na Tabela 2

Para estas seis amostras de depósitos de multicamadas foram determinadas também as fotocorrentes por cronoamperometria no claro e no escuro, aplicando um potencial de $\pm 0,20$ V durante 300 s. O período do chopper foi ajustado em 50 s, porém, antes do início do experimento o filme era deixado em solução durante 1800 s para que o potencial de circuito aberto se estabilizasse. As cronoamperometrias foram realizadas em meio de K_2SO_4 $0,5$ mol L^{-1} .

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 15 são apresentadas as respostas cronoamperométricas obtidas no claro e no escuro durante a polarização em - 0,2 V (a) e os espectro de absorção de UV-Vis(b) dos eletrodepósitos.

Os valores do *band gap*, determinados a partir dos espectros de UV-Vis e calculados a partir da eq. 1, e da fotocorrente estão apresentados na Tabela 4.

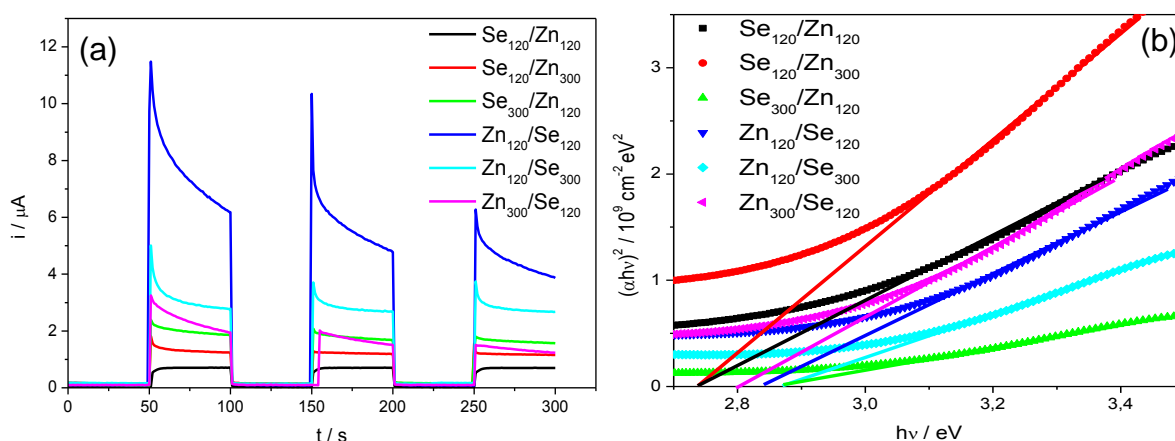


Figura 15: Cronoamperometria no claro e no escuro(a), aplicando um $E = - 0,20 \text{ V}$ durante 300 s em meio de K_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Tempo de equilíbrio 1800 s, $T_{\text{chopper}} = 50 \text{ s}$, (b) Representação $h\nu$ vs $(\alpha h\nu)^2$ para obtidas a partir dos espectros de UV-Vis para os filmes de ZnSe obtidos conforme Tabela 2.

Tabela 4: Valores do *band gap* e fotocorrente dos filmes de ZnSe obtidos nas condições experimentais especificadas na Tabela 2.

Amostras	1	2	3	4	5	6
Band Gap/ eV	2,73	2,74	2,86	2,84	2,88	2,80
Fotocorrente/ ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	- 1,65	- 2,05	- 1,57	- 4,19	- 1,56	- 1,09

Observa-se que houve uma variação tanto no *band gap* como na fotocorrente para as seis amostras estudadas. Os valores do *band gap* variaram entre 2,73 e 2,86 eV, os quais são similares aos encontrados na literatura, tanto para filmes obtidos por técnicas físicas⁵³ quanto por eletrodeposição.⁵⁵ Esses valores são superiores ao do ZnSe massivo que é da ordem de 2,6 eV.⁵⁶ O valor menor do *band gap* para eletrodepósitos é atribuído, segundo alguns autores, a formação de estruturas nanocristalinas.⁵⁶

A fotocorrente da amostra 4, como pode ser observado no cronoamperograma da Figura 15, não se estabiliza, e que mesmo depois de três ciclos, ela continua diminuindo com o tempo, indicando que esta amostra não tem

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

uma fotocorrente estável, porém, a fim de comparação das amostras o valor foi determinado como o ultimo valor obtido que foi de $-4,19 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Os valores da fotocorrente variaram em até 4 vezes, mostrando que esta propriedade é bem mais sensível as condições experimentais em que o filme foi obtido. Essa variação na fotocorrente pode ser devido a uma variação na composição do filme. Cabe ainda ressaltar que as fotocorrentes foram de ordem de microampère por cm^2 , o que é um valor bastante significativo, visto que valores da ordem de nanoampere foram obtidos para filmes de CdSe depositados por evaporação⁵⁷.

Para as amostras que iniciam a deposição em 0,0 V (amostras 1, 2 e 3), houve uma tendência a aumentar o *band gap* quando o tempo de deposição (t_1) neste potencial aumentou de 120 para 300 s. O aumento de tempo de deposição no segundo potencial (t_2) parece não influenciar. Já a fotocorrente aumentou tanto com aumento de t_1 quanto t_2 . Considerando que um maior tempo de deposição em 0,0 V enriquece o composto de ZnSe em Se, pode-se concluir que o aumento do conteúdo de Se no filme aumenta o *band gap* e a fotocorrente, entretanto, o aumento do conteúdo de Zn no filme só altera a fotocorrente.

Foi também realizada medida de fotocorrente saltando do potencial de circuito aberto $E = +0,20 \text{ V}$, porém, não foi observada nenhuma diferença na corrente na presença da luz ou no escuro. Deste modo, todas as amostras só exibem fotocorrente catódica, o que indica um comportamento de um semiconductor do tipo p onde o transporte de carga majoritário são os buracos. Na literatura^{15,21,28} o comportamento mais observado para o tipo de condução desse material é o do tipo n, alguns trabalhos^{21,58} produzem p-ZnSe dopando o material com fósforo ou nitrogênio, ao passo que as tentativas de obter p-ZnSe só haviam sido relatados a partir de técnicas físicas.⁵⁹

Para as amostras em que a deposição se inicia em -0,5 V os valores de *band gap* e fotocorrente têm um comportamento oscilante, mas novamente os maiores valores são obtidos para o tempo de deposição de 300 s em 0,0 V, ou seja, para o filme mais rico em Se. A amostra 5 tem uma morfologia mais compacta e um valor de fotocorrente muito superior do que o das outras amostras. Isto indica que filmes que iniciam sua deposição com uma camada de Zn e, terminam com uma de Se, e ainda são mais rico em Se, pois o tempo de deposição em 0,0 V é maior,

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

apresentam melhores propriedades ópticas. Esse fato pode estar associado à fotosensibilidade do Se.

Foi realizado a análise por DRX da amostra 5 para determinar a as fases presentes e a microestrutura do filme. Foi escolhida essa amostra pelo fato dela apresentar a maior fotocorrente entre as amostras estudadas. Na Figura 16 apresenta-se o difratograma obtido para a amostra 5.

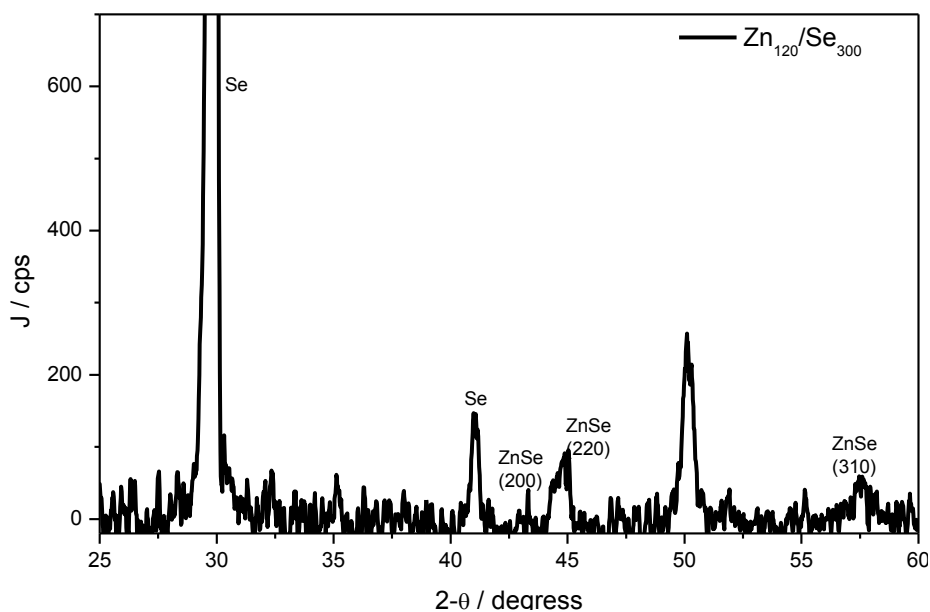


Figura 16: Difratograma de raios-X para amostra 5 Zn₁₂₀/Se₃₀₀

Pela análise do difratograma de raios-X que é apresentado na Figura 16 é possível observar a presença de picos característicos atribuídos a selênio e a fase cúbica de ZnSe.⁶⁰ A largura do pico indica que o tamanho dos cristalitos é pequeno, característica dos depósitos obtidos nas condições de deposição na corrente limite.⁶⁰ O pico associado a fase do Se, em torno de $2-\theta = 30^\circ$, tem uma altura de cerca 4 vezes maior do que das fases de ZnSe, o que indica que os filmes apresentam um excesso de S. Isto era esperado uma vez que o tempo de deposição de Se ($E_{\text{dep}} = 0,0$ V) para essa amostra é de 300 s.

3.2 *Estudo da deposição de multicamadas de ZnTe*

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para a eletrodeposição de telúrio, zinco e compostos zinco-telúrio sobre substratos de platina policristalina, evidenciando os processos de deposição e dissolução destes depósitos em meio ácido. Serão mostrados também os resultados do estudo morfológico, fotoeletroquímico e óptico para os depósitos obtidos.

3.2.1 *Análise do comportamento eletroquímico*

Primeiramente foi analisado o comportamento voltamétrico do Te, Zn e ZnTe em diferentes potenciais de inversão sobre substratos de Pt para se determinar os valores e potenciais que seriam utilizados para depositar as multicamadas. Na Figura 17 são apresentados os voltamogramas obtidos para Pt nas soluções dos elementos individuais e na mistura, com diferentes potenciais de inversão, para uma solução de Te(IV) à 10^{-3} mol L⁻¹ e Zn(II) 10^{-2} mol L⁻¹ em meio de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

Na Figura 17a podemos observar os picos característicos do telúrio,⁶¹ verifica-se o pico de redução de Te(IV) em Te⁰ ocorrendo próximo a + 0,35 V. Na parte anódica são observados 2 picos de dissolução do telúrio na região de + 0,5 V. Esses picos estão relacionados a processos de oxidação do Te, onde o pico a1 é referente à dissolução do Te⁰ para Te(IV) e o pico a2 a dissolução da monocamada de Te depositada em DRS. A reposta voltamétrica do Zn, na Figura 17b, é a mesma descrita no estudo para as multicamadas de ZnSe, onde a deposição do Zn(II) ocorre junto com a RDH.

Já para a mistura de 10^{-2} mol L⁻¹ de Zn(II) e 10^{-3} mol L⁻¹ de Te (IV) em meio de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄, Figura 17c não pode observar o pico catódico em - 0,7 V, que havia sido atribuído à deposição massiva de Zn. Este comportamento parece indicar que nessa situação a eficiência de deposição de Zn deve diminuir mais ainda.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

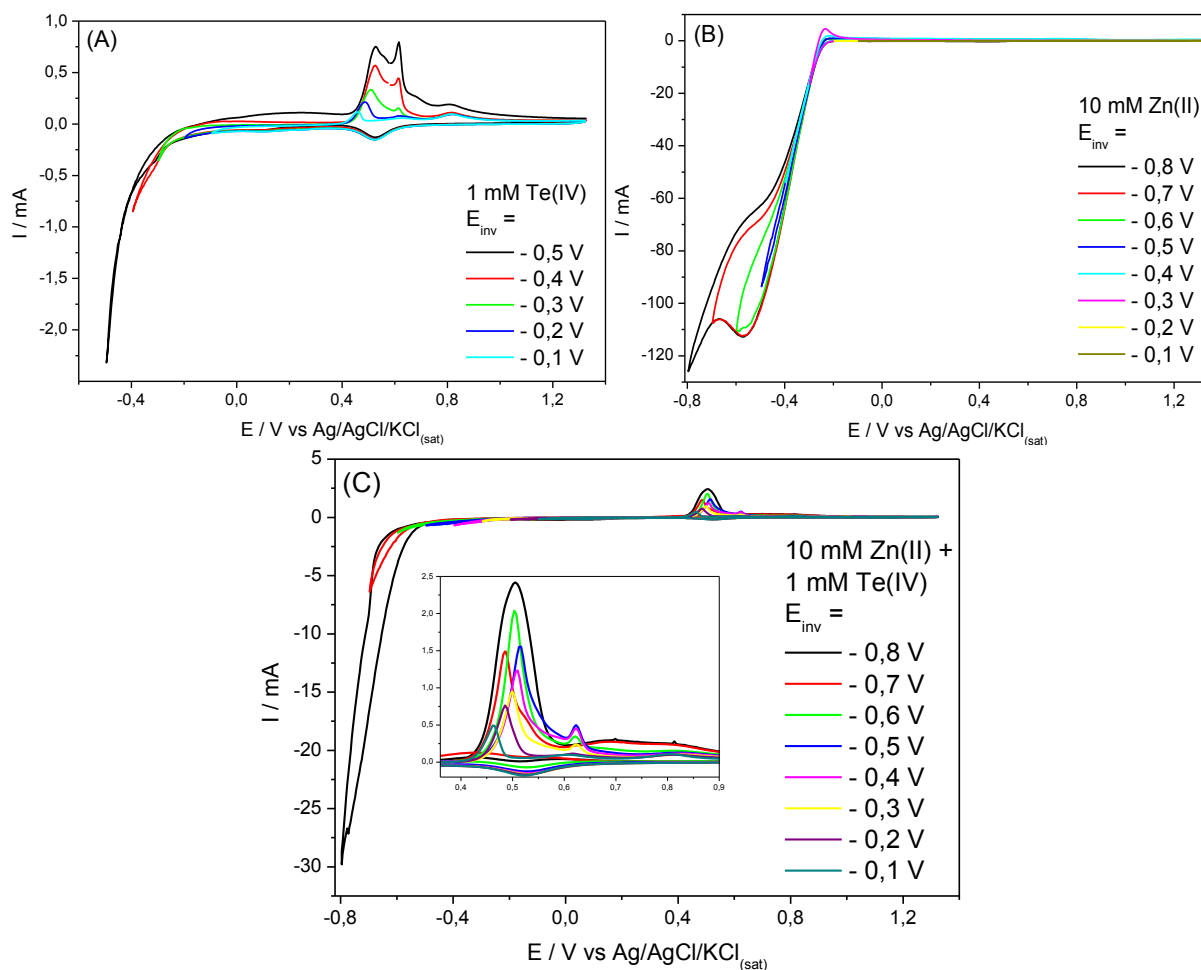


Figura 17: Voltamogramas cíclicos com diferentes potenciais de inversão para os sistemas Te(IV) (A), Zn(II) (B) e Zn(II) + Te(IV) (C) em meio de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Para se determinar os potenciais que seriam utilizados para a obtenção das multicamadas, foi realizado um estudo com diferentes potenciais de deposição. Assim ao início da medida o eletrodo era polarizado em um determinado potencial durante 600 s e em seguida era realizada a varredura anódica para dissolução do filme.

A Figura 18 são apresentados os voltamogramas de dissolução velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} para os filmes depositados em diferentes potenciais e Como para os voltamogramas da Figura 17 não era possível observar os picos associados à dissolução do Zn, devido a forte influencia da RDH na varredura anódica, fez-se uma tentativa de melhorar este processo de identificação. Nesse caso foi realizada uma varredura linear anódica na solução de deposição (branco), sem crescer o filme, apenas com o substrato. Os valores de corrente

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

obtidos para o branco foram subtraídos daquelas curvas de corrente potencial, onde se deixou o eletrodo polarizado por 600 s em diferentes potenciais.

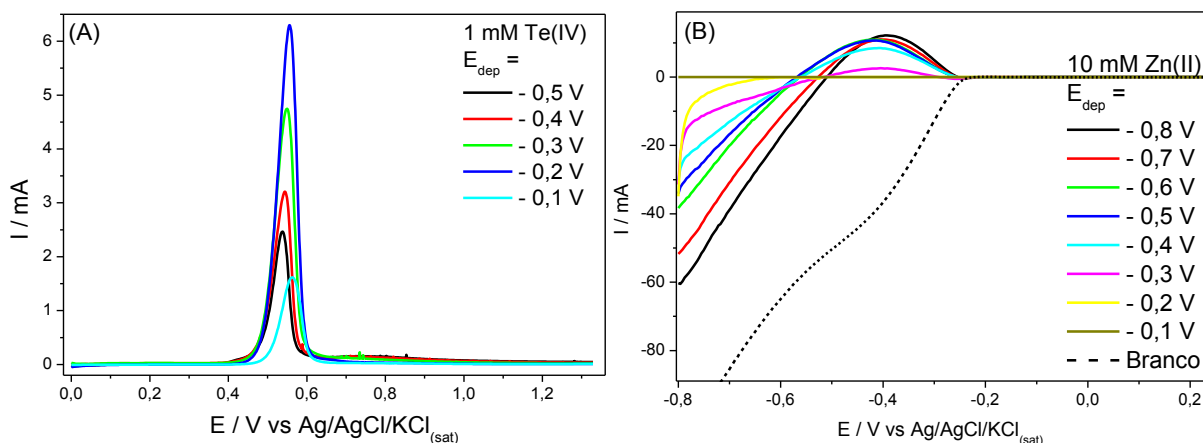


Figura 18: Varredura anódica linear de dissolução de depósitos obtidos em diferentes E_{dep} por 600 s para a solução de Te(IV) (A) e curvas subtraída do branco para o Zn(II) (B), $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Para o caso do Te observou-se que o filme produzido no potencial de $-0,2 \text{ V}$ foi o que apresentou maior corrente de pico de oxidação. Ainda, quando o potencial utilizado na deposição era mais negativo, o Te se reduzia para a espécie Te^{-2} , assim também como foi relatado para o caso do Se. Por isso o potencial escolhido para depositar o Te na multicamada foi o de $-0,2 \text{ V}$.

Já no caso do Zn, observa-se que ao subtrair a linha de base pode identificar o processo de oxidação de zinco, apesar desse método não ser quantitativo podemos usar para comparar entre as curvas obtidas. Observamos que o Zn só se deposita com potenciais mais negativos do que a $-0,3 \text{ V}$, e que entre $-0,4$ e $-0,8 \text{ V}$ a carga de dissolução não altera muito, assim decidiu-se utilizar o potencial de $-0,5 \text{ V}$ para deposição de Zn nas multicamadas.

Na Figura 19 são apresentados os voltamogramas com potenciais de inversão em $-0,2$ e $-0,5 \text{ V}$ para as soluções com os elementos individuais e para a mistura na razão molar de 10/1 de Zn(II)/Te(IV), em meio de ácido sulfúrico e velocidade de 50 mV s^{-1} . Os potenciais de $-0,2$ e $-0,5 \text{ V}$ foram escolhidos para da deposição de Te e Zn, respectivamente, durante a formação das multicamadas de Zn/Te e Te/Zn por saltos potencioestáticos.

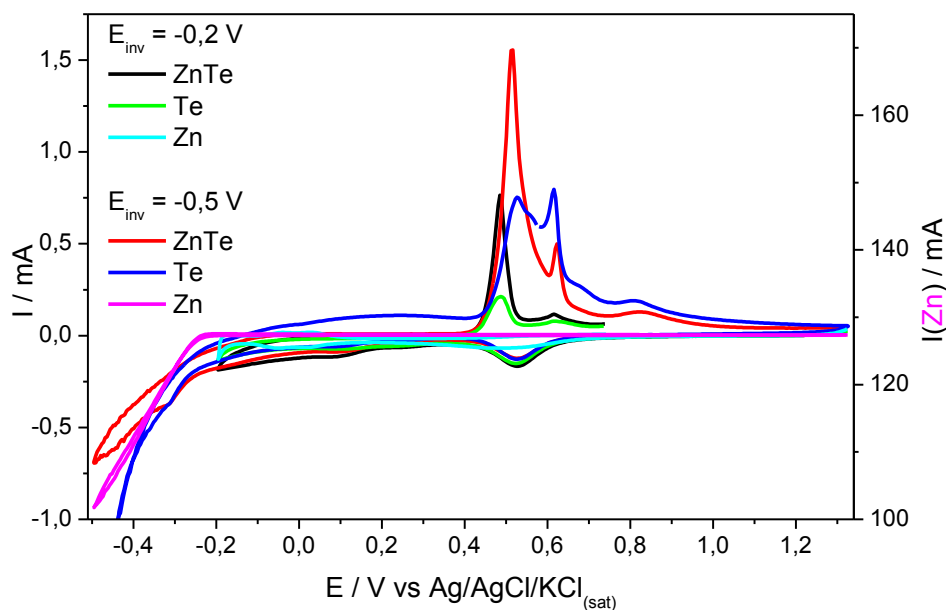


Figura 19: Voltamogramas cíclicos com diferentes potenciais de inversão para o sistema com Zn(II) e Te(IV).

Observa-se que quando polarizamos em $-0,2$ V ou em $-0,5$ V o sistema com os dois elementos em solução apresenta um comportamento distinto do que quando os metais estão em soluções individuais. De forma geral, o pico em torno de $+0,5$ V é um pouco deslocado e tem um aumento na carga do processo associado, indicando que a presença de Zn está induzindo uma maior quantidade de material deposite-se nessa condição. Sugerindo que deve haver a formação do composto de Zn e Te nessa condição.

3.2.2 Estudo da dissolução anódica, da morfologia e propriedades ópticas de filmes multicamadas de ZnTe

Com as análises dos resultados apresentados na sessão anterior, foi escolhido os potenciais de $-0,2$ e $-0,5$ V para a obtenção dos filmes em multicamadas. Antes de obter os filmes sobre o substrato de Pt resolveu-se estudar o comportamento da dissolução anódica desses filmes.

Para isso foram realizadas varreduras lineares no sentido anódico em meio apenas do eletrólito (H_2SO_4), sendo a multicamadas depositadas nos potenciais de $-0,2$ V para a deposição de Te e de $-0,5$ V para de Zn, foram utilizados diferentes tempos de deposição (120, 210 e 300s). Os nomes das amostras indicam as ordens

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

das camadas e os tempos depositados estão subscritos. Os voltamogramas obtidos para as diferentes multicamadas são apresentados na

Figura 20.

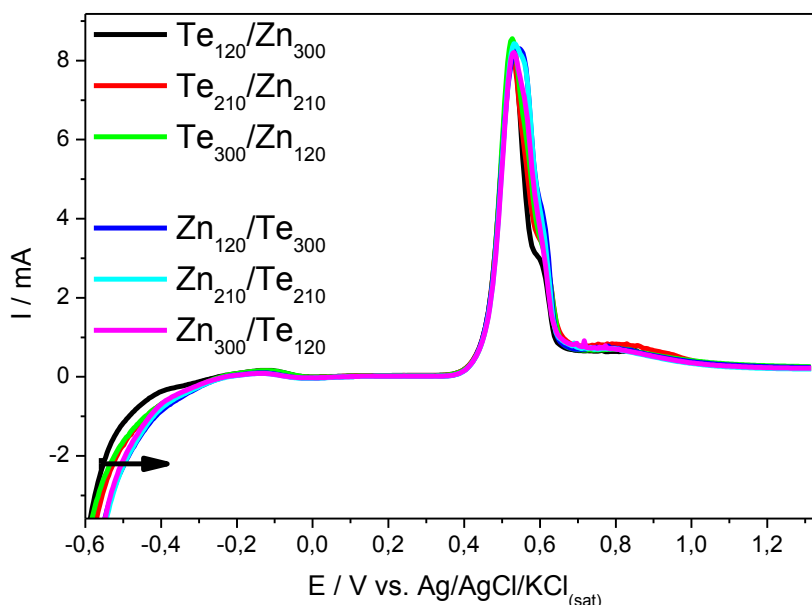


Figura 20: Voltamogramas das dissoluções anódicas das multicamadas obtidas usando tempo de deposição de 120, 210 e 300 e $E_{Te} = -0,2$ V e $E_{Zn} = -0,5$ V, $v = 10$ mV s^{-1}

Todas as curvas de dissolução são muito semelhantes, o que indica que não deve haver diferença significativa nas multicamadas quando o início do filme se dá com Zn ou com Te, ou mesmo com a variação do tempo de deposição em cada potencial. O mesmo comportamento foi observado para as multicamadas obtidas em um tempo de deposição 10 vezes menor (12, 21 e 30 s), porém com um número de ciclos 10 vezes maior.

Conforme descrito na parte experimental os filmes de multicamadas de ZnTe foram obtidos em 12 diferentes condições experimentais, que estão descritas na Tabela 3, estas amostras foram nomeadas seguindo a mesma ordem das descritas na figura anterior. Depois de depositadas estas foram caracterizadas por MEV/FEG, UV-Vis, Fotoeletroquímica e EDX. Na Figura 21 estão representadas as curvas de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ obtidas a partir dos espectros de refletância difusa de UV-Vis das 12 amostras depositadas sobre Pt. Os valores do *band gap* determinados a partir dos espectros de UV-Vis e calculados a partir da eq. 1 estão apresentados abaixo na Tabela 5.

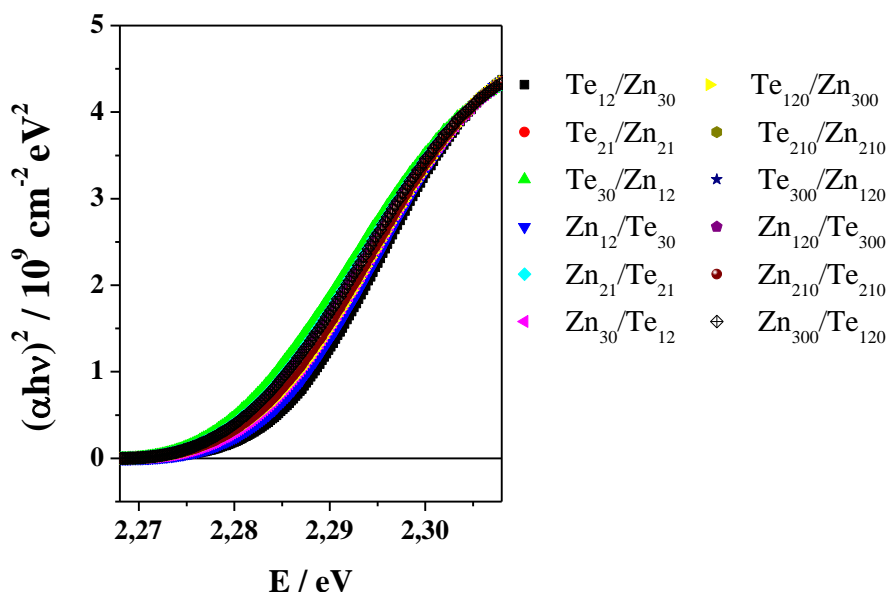


Figura 21: Representação $h\nu$ vs $(\alpha h\nu)^2$ para obtidas a partir dos espectros de UV-Vis para os filmes de ZnTe obtidos conforme Erro! Fonte de referência não encontrada..

Observa-se a partir dos espectros apresentados na Figura 21 que as amostras começam a absorver em torno de 610 nm, na região do amarelo. Calculando o *band gap* para essas amostras os valores obtidos estão entre 2,26 e 2,29 eV, ou seja, praticamente não se alterou. Este valor é bem próximo do *band gap* esperado para ZnTe que é de 2,28 eV.⁶²

Também foram realizadas medidas para se determinar a fotocorrente por cronoamperometria no claro e no escuro em meio de acetonitrila e o par redox ferroceno 0,5 mol L⁻¹ para esses materiais, conforme descrito na parte experimental. Os valores obtidos para fotocorrente desse material utilizando o par redox ferroceno foi determinada e o valor máximo, medido em + 0,3 V foi de 2,64 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Os valores obtidos para cada amostra estão contidos na Tabela 5 juntamente com os valores de %atômica para os elementos Zn e Te calculados por EDX.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 5: Valores da composição dos filmes obtidos por EDX, do *band gap* e fotocorrente do filmes de ZnTe obtidos nas condições experimentais especificadas na Tabela 3

Amostra	%Te*	%Zn*	$i / \mu\text{A cm}^{-2}$	E_g / eV
Te₁₂/Zn₃₀	85	15	1,70	2,28
Te₂₁/Zn₂₁	87	13	1,61	
Te₃₀/Zn₁₂	89	11	1,22	
Zn ₁₂ /Te ₃₀	93	7	0,71	
Zn ₂₁ /Te ₂₁	92	8	1,20	
Zn ₃₀ /Te ₁₂	86	14	1,66	
Te₁₂₀/Zn₃₀₀	77	23	2,64	
Te₂₁₀/Zn₂₁₀	81	19	1,88	
Te₃₀₀/Zn₁₂₀	83	17	1,85	
Zn ₁₂₀ /Te ₃₀₀	89	11	1,56	
Zn ₂₁₀ /Te ₂₁₀	84	16	1,80	
Zn ₃₀₀ /Te ₁₂₀	79	21	1,96	

Na Figura 28 e 21 são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) dos filmes eletrodepositados sobre Pt, nas condições descritas na Tabela 3

As micrografias apresentadas nas Figura 22 e Figura 23 para os filmes obtidos em multicamadas de Zn/Te e Te/Zn mostraram que a morfologia do filmes não se altera significativamente quando se muda o potencial em que se termina o processo de deposição das multicamadas. As multicamadas apresentam uma estrutura muito próxima de nanofios, estrutura essa interessante uma vez que a área superficial desse material aumenta com essa formação. Com ajuda do programa Image'J determinou que esse nanofios estão na ordem de 10-200 nm, sendo que o valor médio encontrado para eles foram de 196 nm.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

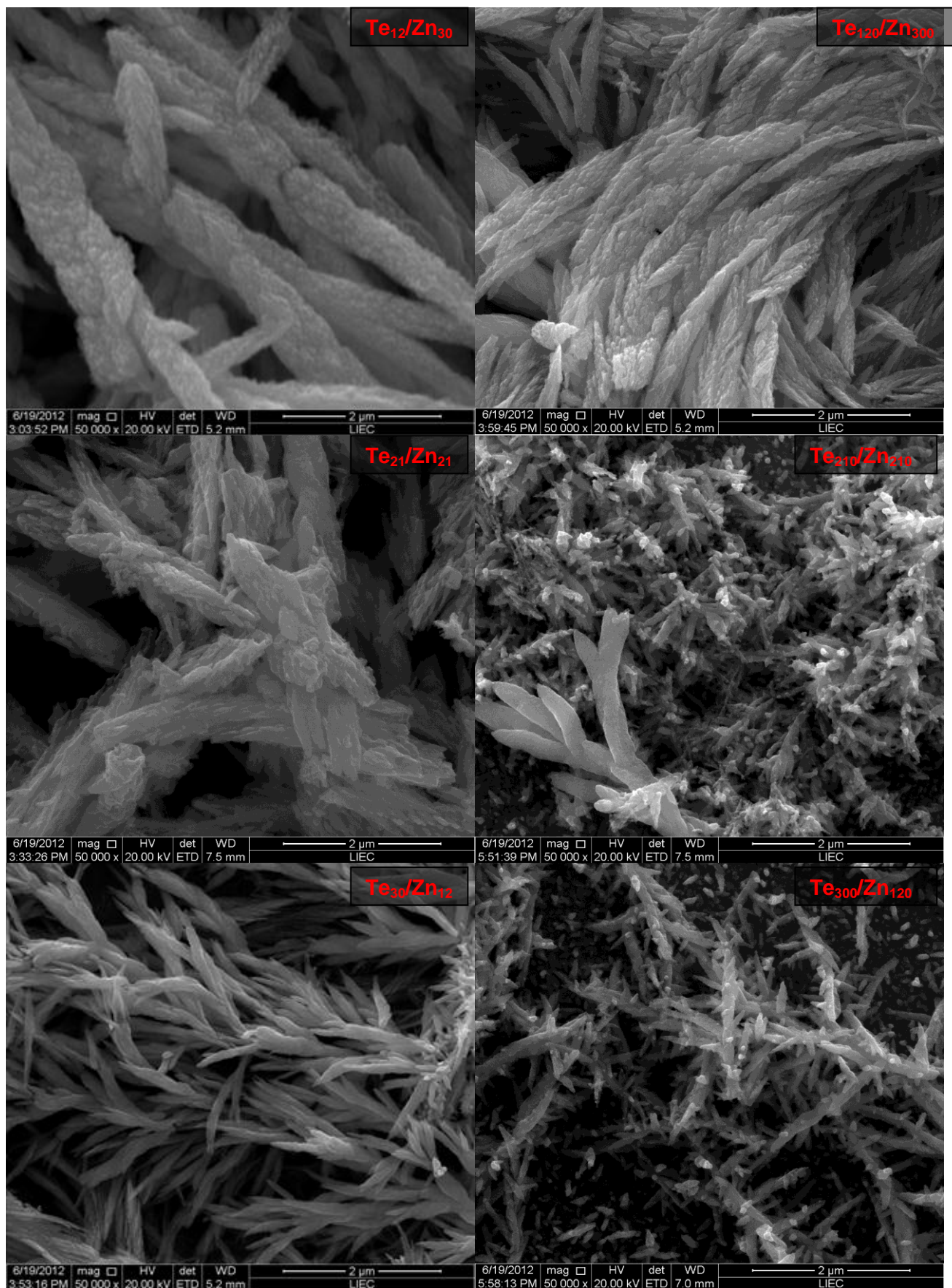


Figura 22: Micrografias eletrônica de varredura de alta resolução dos filmes de multicamadas Te/Zn eletrodepositados conforme descrito na Tabela 3.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

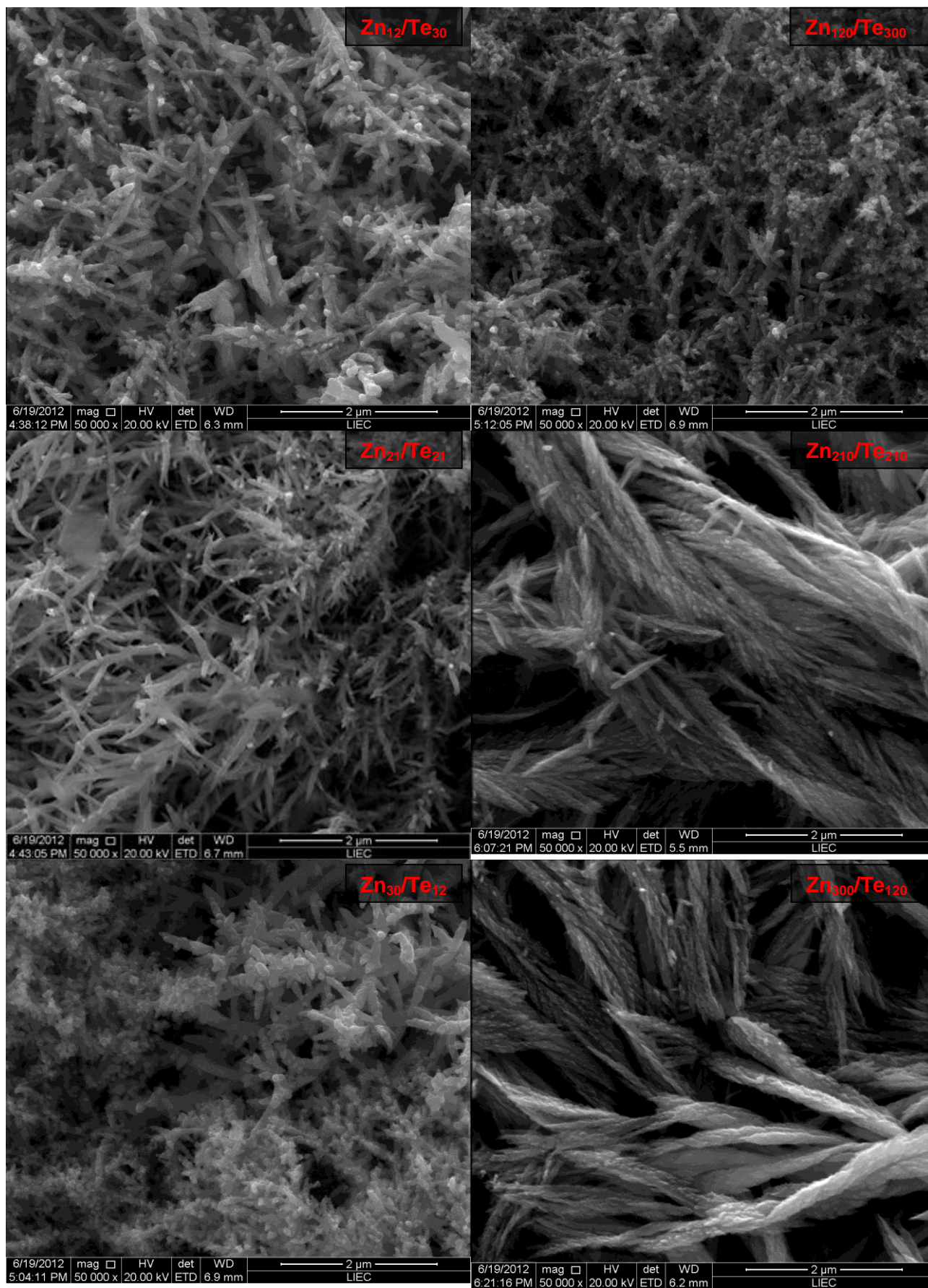


Figura 23: Micrografias eletrônica de varredura de alta resolução dos filmes de multicamadas Zn/Te eletrodepositados conforme descrito na Tabela 3.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de EDX mostra que os filmes não são estequiométricos e a razão Zn/Te variou de 0,12 a 0,30, indicando em todos os casos um excesso de Te, apesar da baixa concentração de Te no banho. A baixa quantidade de Zn nos filmes pode ser explicada pelo fato de o Zn possuir uma baixa eficiência de deposição e por ocorrer concomitante à RDH, bem como pelo fato de que no potencial de - 0,5 V poder ocorrer ainda a deposição do Te conjuntamente com o Zn. Observou-se ainda que a razão Zn/Te é influenciada pelo o tempo de deposição e pelo potencial de início do ciclo. Os filmes que apresentam maior porcentagem atômica de Zn em suas composições são aqueles que finalizam o ciclo com a camada de deposição de Zn ou filmes que apresentam maior tempo (300 s) para a deposição de Zn. Também observa-se que a quanto maior a porcentagem de Zn maior é o valor de fotocorrente obtida, indicando que os filmes que tem um estequiometria mais próxima da ideal (1:1) apresentam melhores valores para a fotocorrente.

Os valores da fotocorrente variaram em quase 4 vezes, mostrando que esta propriedade, que já havia sido observado para as multicamadas de ZnSe, é bem mais sensível as condições experimentais em que o filme foi obtido. Podemos observar que essa variação pode ser devido a uma variação na composição do filme. Cabe ainda ressaltar que as fotocorrentes foram de ordem de microampère por cm^2 , o que é um valor bastante significativo.

Foi também realizada medida de fotocorrente saltando do potencial de circuito aberto $E = - 0,30 \text{ V}$, porém, não foi observada nenhuma diferença na corrente na presença da luz ou no escuro. Deste modo, todas as amostras só exibem fotocorrente anódica, o que indica um comportamento de um semiconductor do tipo n, onde o transporte de carga majoritário é por elétrons na camada de condução.

3.3 Construção e Caracterização dos Dispositivos Fotovoltaicos:

Nesta seção serão apresentados os principais resultados obtidos durante o período de estágio de pesquisa no exterior no *Institut de Recerca em Energía de Catalunya* em Barcelona sobre a supervisão do Prof. Dr. Alejandro e cooperação dos pesquisadores Dr. Edgardo Sacuedo e Dra. Dioulde Sylla, nesta

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

etapa foi desenvolvido estudo do processo de eletrodeposição dos compostos ZnSe e ZnTe sobre o substrato de platina policristalina visando a obtenção de filmes com composição 1:1 por aplicação nos dispositivos fotovoltaicos.

Serão mostrados também os resultados do estudo morfológico realizado por MEV-FEG, DRX, XRF, perfilometria, Micro-RS, espectrometria UV-Vis, medidas fotoeletroquímicas e EIE dos filmes de ZnSe e ZnTe eletrodepositados em diferentes condições.

Ainda serão apresentados os resultados obtidos das caracterizações morfológicas (MEV) e elétrica dos dispositivos construídos: Vidro\Mo\ZnSe\CdS\ZnO\ZnO:Al; Vidro\Mo\CZTSe\ZnTe\ZnO\ZnO:Al e Vidro\Mo\ZnSe\ZnTe\ZnO\ZnO:Al.

3.3.1 *Estudo da deposição de ZnSe pela técnica de voltametria cíclica*

Com a finalidade de se obter um material estequiométrico para aplicação das junções p-n dos dispositivos fotovoltaicos, que são produzidos pelo grupo de pesquisa do IREC, buscou-se na literatura⁶³⁻⁶⁶ diferentes condições onde os autores relatavam a obtenção estequiométrica do ZnSe. Dessa forma, foi definido que a princípio seria utilizado uma solução de pH = 2 com a proporção 200:1 mmol L⁻¹ para ZnSO₄:SeO₂.

Primeiramente foi analisado o comportamento voltamétrico dos processos de deposição e dissolução do Se, Zn e ZnSe em diferentes velocidades de varredura e sobre substrato de Pt policristalina na solução descrita acima. A Figura 24 mostra o perfil voltamétrico obtido com diferentes potenciais de inversão catódico, para uma solução (a) 10⁻³ mol L⁻¹ de Se(IV), (b) 2x10⁻¹ mol L⁻¹ de Zn(II) e (c) 10⁻³ mol L⁻¹ de Se(IV) + 2x10⁻¹ mol L⁻¹ de Zn(II), todas em meio de H₂SO₄ com pH = 2 e v = 200 mV s⁻¹.

No três casos observa-se que os voltamogramas obtidos em pH = 2 apresentam comportamento bem diferente daqueles que haviam sido obtidos e apresentados para as multicamadas (pH ~ 0,3 quando [H₂SO₄] = 0,5 M). No caso da solução de Se(IV), representada na Figura 24(a), observa que o pico de deposição de Se(0) se desloca para aproximadamente -0,15 V e que a partir do potencial de inversão de -0,75 V o Se depositado começa a reduzir para formar H₂Se_(g). Este fato

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

é evidenciado pela diminuição da carga do pico em torno + 0,8 V, o qual é relacionado ao processo de dissolução do Se^0 que ocorre junto com a região de formação do óxido de Pt. Este comportamento já havia sido observado e descrito por CHUBENKO *et al*².

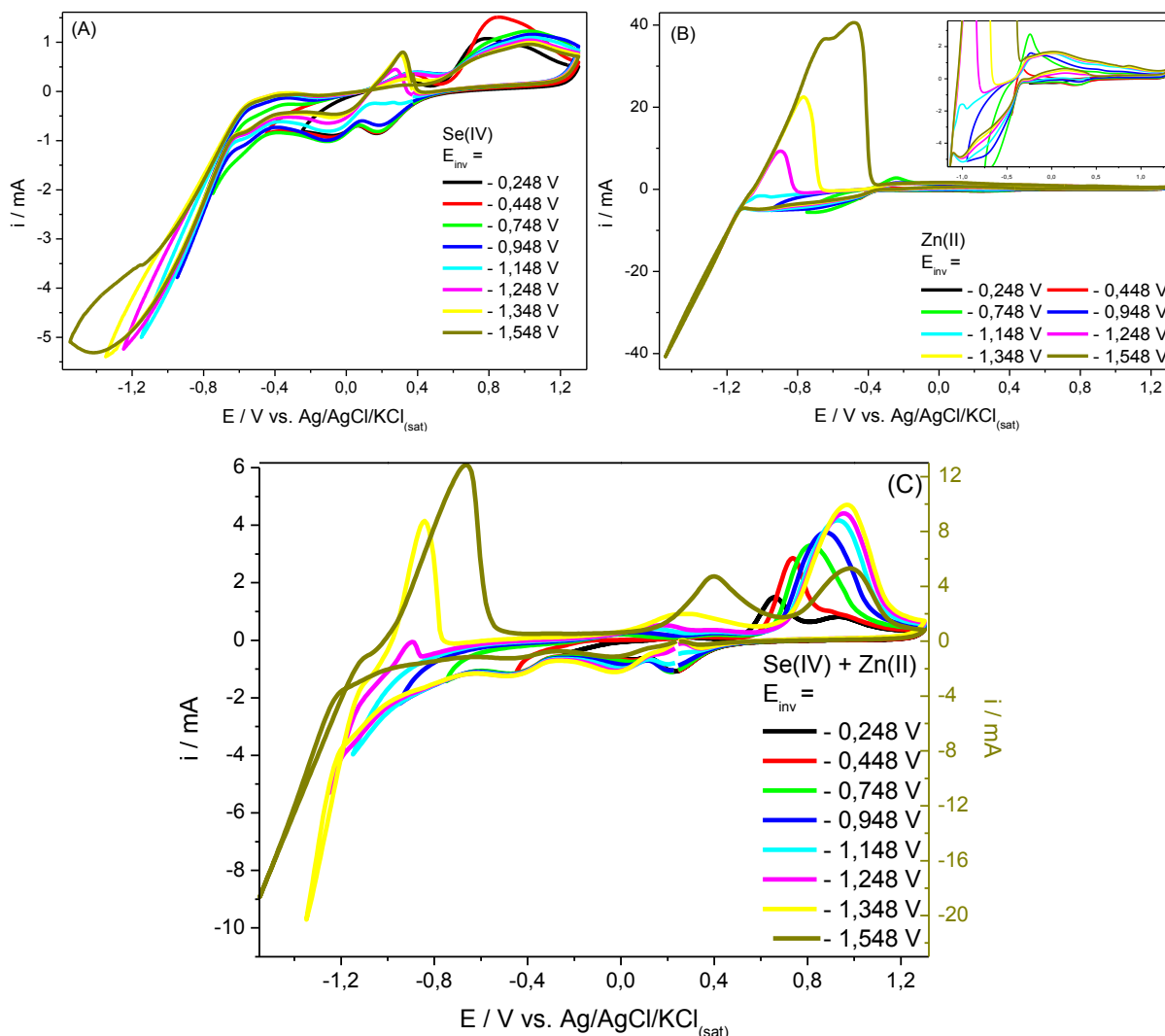


Figura 24: Perfis voltamétricos dos sistemas (a) Se(IV), (b) Zn(II) e (c) Zn(II)Se(IV) em solução de ácido sulfúrico $\text{pH} = 2$ e $[\text{Se(IV)}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Zn(II)}] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$ para os metais individuais em diferentes potenciais de inversão catódica, $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$.

O pico catódico que aparece na varredura anódica para os potenciais de inversão mais negativo para o banho de Se(IV), pode ser associado a oxidação de $\text{H}_2\text{Se}_{(\text{g})}$ formado durante a varredura catódica anterior.

Para as soluções somente com Zn(II), Figura 24(b), observam picos de redução e oxidação característicos para o metal. Mesmo no caso em que a deposição de Zn ocorre junto com a RDH, a qual neste pH é menos intensa, é

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

possível observar um patamar em torno de $-1,148 \text{ V}$ (vs ER). que corresponde à deposição do Zn em potenciais mais negativos. Observa-se que o pico de dissolução do Zn na varredura anódica aparece em $-1,048 \text{ V}$ e que ele só é evidenciado a partir de potenciais de inversão mais negativo que $-1,148 \text{ V}$. Este resultado mostra que nesse caso o Zn se deposita em potenciais mais negativo que no meio antes utilizado. Para potenciais de inversão mais negativos foi observado o cruzamento da corrente catódica e anódica, o que normalmente é indicativo de um processo de nucleação de fase.

Para os voltamogramas onde se utilizou a mistura dos íons, representado na Figura 24(c), observou-se que surge um pico de dissolução em torno de $+0,40 \text{ V}$, que segundo a literatura⁶⁶ está associada a dissolução do ZnSe, que é formado a partir da reação química:



Observa-se que há diminuição de quase quatro vezes da corrente de pico da dissolução de Zn, o que indica que a maior parte do zinco depositado reage com o selênio depositado anteriormente formando o ZnSe. Já na dissolução do selênio observa um aumento na corrente de pico de dissolução. Isso poderia ser explicado considerando que a reação de redução do Se para H_2Se na presença de Zn(II) compete com a reação formação de ZnSe, conseqüentemente, a eficiência da reação de produção do H_2Se é menor, tendo assim uma menor perda de Se.

Desta forma, foram escolhidos quatro potenciais ($-0,448$; $-0,748$; $-0,948$; $-1,148 \text{ V}$) para a deposição dos filmes em regime de codeposição e dois potenciais ($-0,248$ e $-1,248 \text{ V}$) para obtenção em multicamadas de ZnSe.

3.3.2 *Estudo da obtenção e caracterização de filmes estequiométricos de ZnSe*

Filmes de ZnSe foram obtidos em diferentes potenciais de deposição ($-0,248$; $-0,448$; $-0,748$; $-0,948$; $-1,148$ e $-1,248 \text{ V}$) com tempo de deposição de 5 min e em ácido sulfúrico com $\text{pH} = 2$ e $[\text{Se(IV)}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Zn(II)}] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$ e essas amostras foram caracterizadas por voltametria linear.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 25 são apresentadas as curvas de voltametria de dissolução para os filmes de Se, Zn e ZnSe obtidos nos seis potenciais estudados para obter as amostras de ZnSe.

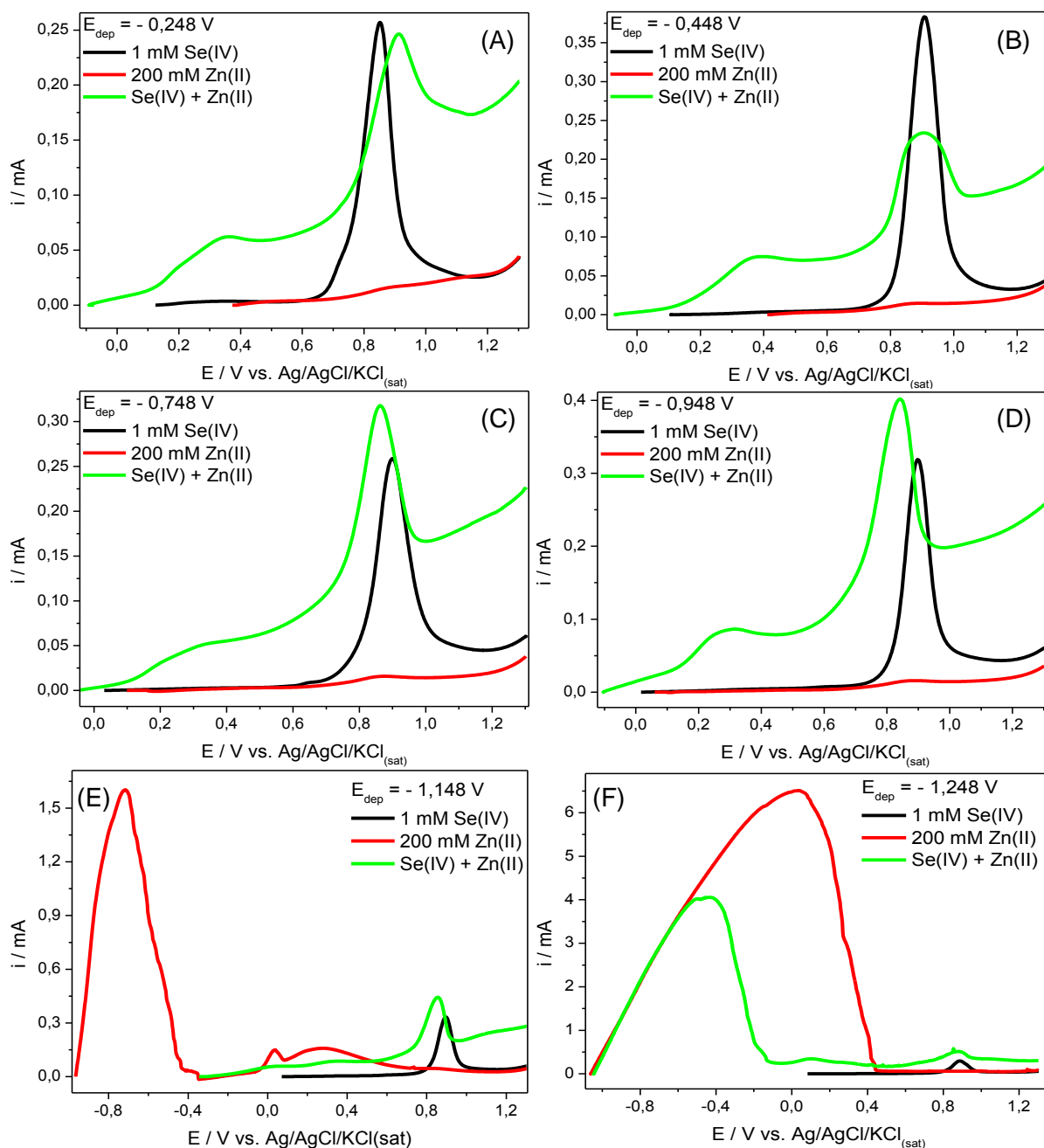


Figura 25: Voltametrias da dissolução dos filmes de ZnSe, Zn e Se obtidos após 5 minutos polarizado no E_{dep} (a) - 0,248; (b) - 0,448; (c) - 0,748; (d) - 0,948; (e) - 1,148 e (f) - 1,248 V, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. em ácido sulfúrico com $\text{pH} = 2$ e $[\text{Se(IV)}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Zn(II)}] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$

De uma forma geral nas curvas de dissolução é possível observar que todos os voltamogramas para banho com Zn(II) + Se(IV) (Zn:Se 200:1) apresentam

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

o pico em torno de +0,4 V, que tinha sido associado a dissolução do ZnSe. A diferença entre as curvas é que quanto mais positivo o potencial de deposição (-0,248 até -0,948 V) a tendência é de ter um excesso de Se nos filmes. Entretanto, os filmes passam a ter um excesso de Zn quando é aplicado um potencial mais negativo (-1,148 e -1,248 V).

Assim como observado nas sessões anteriores, aqui também observa que o pico de dissolução do Se para os filmes de ZnSe sofrem um deslocamento para potenciais mais positivos, comparado a dissolução do Se puro. Isto indica que esse processo é dificultado, ou seja, a camada de Se massivo formada é mais estável. Esse fato pode ser uma evidência que a presença do Zn(II) na solução acaba contribuindo com a deposição do Se, como já observado em nosso grupo em outros trabalhos.⁶⁷

Desta forma foram preparadas quatro amostras por codeposição potenciostática e duas por saltos potenciostático. Os potenciais escolhidos para a codeposição foram: $E_1 = -0,448$ V, $E_2 = -0,748$ V, $E_3 = -0,948$ V e $E_4 = -1,148$ V. Já as duas amostras por saltos potenciostático foram preparadas usando a mesma condição de pulso, primeiro para depositar Se e o segundo para Zn, $E_{Se} = -0,248$ V durante 120 s (t_{Se}) e $E_{Zn} = -1,248$ V durante 300 s (t_{Zn}), esse ciclo foi repetido nove vezes ($t_{total} = 1h03min$). A diferença nestas duas amostras é que uma amostra era obtida em uma solução contendo os percussores dos dois elementos (Zn(II) + Se(IV)) e para a outra havia duas soluções diferentes, uma contendo só o precursor de Zn(II) e outra com o precursor para Se(IV) (1 sol. Se / 1 sol. Zn). Conforme o pulso acabava a solução era trocada manualmente (item 2.4.6.1). Na Figura 26 são apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura destas amostras obtidas com um detector de elétrons secundários, com um aumento 25.000 X e EHT de 15 KV

Observa-se pelas as micrografias obtidas que as amostras apresentam morfologias distintas para cada potencial utilizado. No caso das amostras de codeposição, a amostra obtida em -0,448 V (a) é a que apresenta um crescimento mais homogêneo e compacto. Nos outros potenciais os filmes sofrem uma alteração na morfologia com a formação de clusters e começa a surgir estrutura do tipo agulha, até que em -1,148 V (c) temos apenas clusters micro estruturado e aparentemente mais espesso. Já no caso das duas amostras de multicamadas (e) e (f) observa que para o uso de uma única solução (e) a estrutura obtida se assemelha

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

a uma morfologia típica de depósitos de ZnSe^{65} , e quando utiliza-se duas soluções(f), a morfologia é típica para filmes de Se^{65} puro.

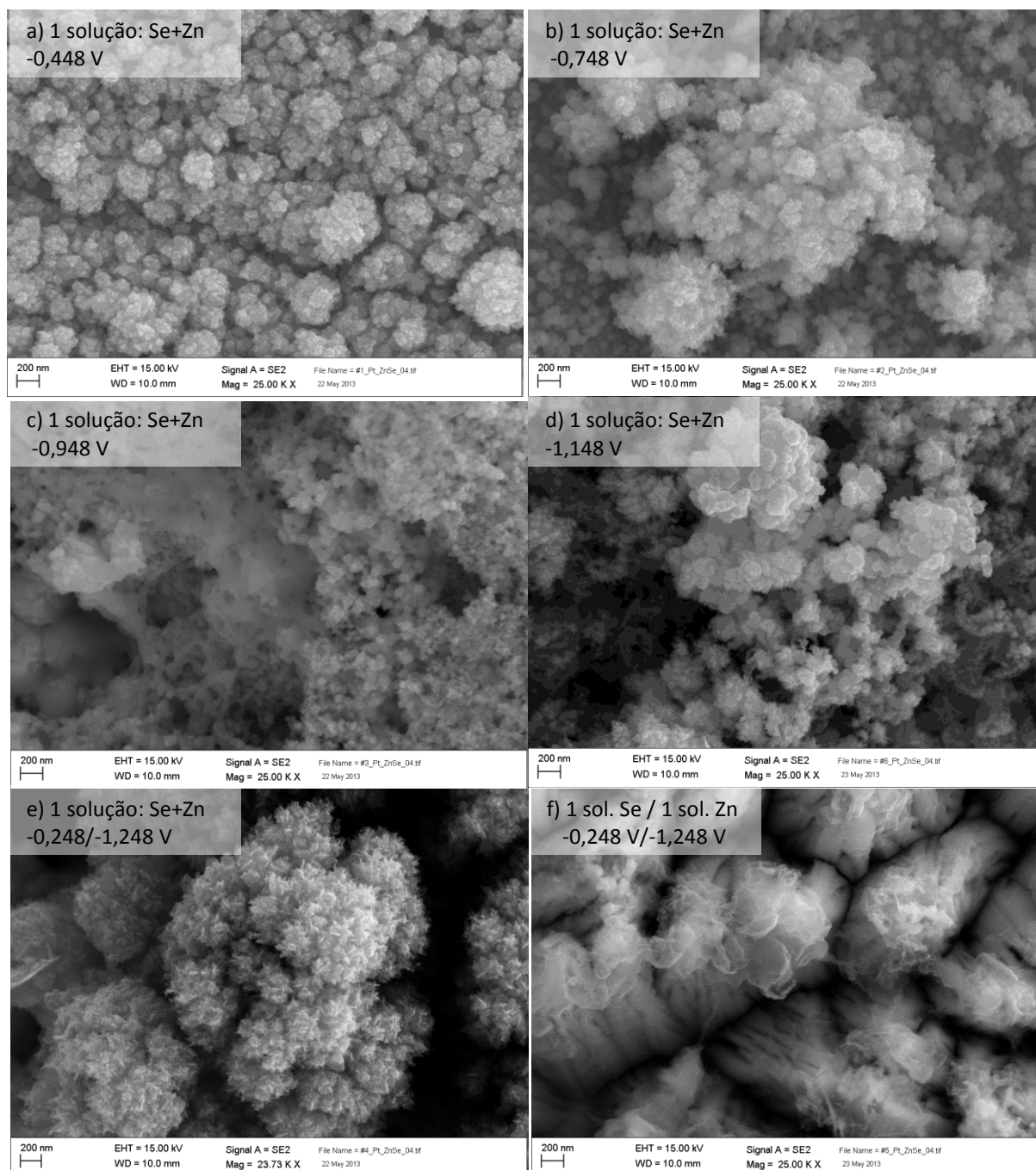


Figura 26: Micrografias eletrônica de varredura de alta resolução dos filmes de ZnSe eletrodepositados conforme descrito no item 2.4.6.1

Na Tabela 6 são apresentados os valores de espessura dos filmes, %Zn, %Se e razão atômica Zn/Se destas amostras que foram obtidos a partir das

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

análises dos espectros XRF. Operando-o com uma voltagem de 30 kV, potência de 40 W, abertura de 3 mm e detector de silício com filtro de alumínio. Os dados foram coletados com a ajuda do software WinFTM 3.2 que realizava as análises e quantificações. As amostras que foram obtidas por codeposição foram renomeadas genericamente em A0X_EY onde X é o número da amostra (1-4) e Y é o potencial utilizado (1-4). Já as amostras das multicamadas obtidas por saltos além o número das amostras tiveram 1sol ou 2sol adicionado para quando ela foi obtida com apenas uma solução (1sol) ou com duas soluções (2sol).

Tabela 6: Valores de espessura, razão Zn/Se, %atômica de Se e Zn, obtidos através das medidas de XRF para as amostras dos filmes de ZnSe eletrodepositados conforme descrito no item 2.4.6.1.

Amostra	Espessura / nm	%Zn	%Se	Razão Zn/Se	E _{dep} / V
A01_E1	242	14,0	86,0	0,16	-0,448
A02_E2	460	21,9	78,1	0,28	-0,748
A03_E3	521	37,3	62,7	0,59	-0,948
A04_E4	1612	52,0	48,0	1,08	-1,148
A05_1sol	5127	15,6	84,4	0,19	Multicamada de um banho
A06_2sol	2505	40,3	59,7	0,68	Multicamada de dois banho

A amostra cujo potencial de deposição foi de - 1,148 V é aquele que apresenta a melhor razão Zn/Se (1,08). Correlacionando esse fato com as micrografias da Figura 26, podemos dizer que com o aumento do potencial catódico para a deposição do material, o filme acaba tendo um enriquecimento de Zn e uma menor perda de Se pela redução à H₂Se. Podemos associar que os filmes crescidos por pulsos (A05-06) tem uma espessura muito maior do que os filmes obtidos por cronoamperometria e que os filmes geralmente apresentam sempre um excesso de Se na composição.

A fim de determinar as microestruturas presente e o *band gap* dos filmes obtidos, foram realizadas análises de DRX e UV-Vis, conforme já descrito na parte experimental. Na Figura 27 apresenta-se os difratogramas(a) e as representações $h\alpha$ vs $(\alpha h\nu)^2$ obtidas para as amostras estudadas.

As análises de DRX foram de difícil obtenção para algumas amostras, uma vez que durante a eletrodeposição uma parte do substrato (aproximadamente

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

15-20% da área) era inutilizada para fazer o contato com o jacaré e posteriormente isolado por fita teflon, como a fenda dos Raios-X era de 5 mm, as amostras tinham um diâmetro inferior ao tamanho da fenda. Conseqüentemente a área do substrato inutilizada ficou exposta aos Raios-X incidentes, por isso o sinal do substrato sempre esteve presente e com uma alta contagem. Isso dificultou as medidas para os filmes com espessuras menores que 400 nm, pois os sinais para o filme tinham uma contagem muito menor que o substrato.

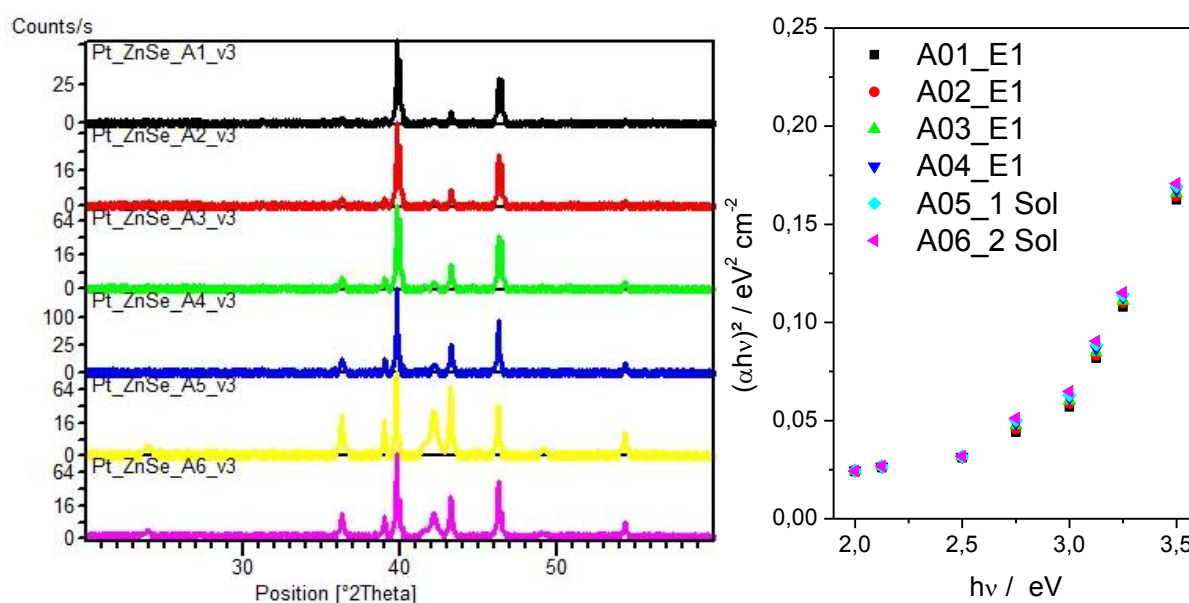


Figura 27: (a) Difratoograma de raios-X e (b) Representação $h\nu$ vs $(\alpha h\nu)^2$ obtido a partir dos espectros de difração difusa de UV-Vis para os filmes de ZnSe obtidos conforme no item 2.4.6.1.

Utilizando o software para análise dos difratogramas de raios-X que são apresentados na Figura 27(a) foi possível observar a presença de picos característicos atribuídos ao substrato (Pt) em 39° e 46 °2θ, do selênio amorfo (banda em 41-43 °2θ) e a fases de ZnSe (220) em 44 °2θ e (400) em 53 °2θ.⁶³⁻⁶⁴ Com exceção das amostras crescidas em baixos potenciais (- 0,448 e - 0,748 V) os picos estão no limite do ruído, mesmo assim a análise com o software indicou as mesmas fases, porém com um menor número de CPS. A largura do pico indica que o tamanho dos cristalitos é pequeno, característica dos depósitos obtidos nas condições de corrente limite.

Observa-se pelo pico associado à fase do Se, em torno de $2\theta = 41-43^\circ$, assim conclui-se que apesar de ter sido observada a presença das fases de ZnSe, os filmes apresentam um excesso de Se.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizando o método de Wood-Tauc para a determinação dos *band gap* das amostras a partir das representações $h\nu$ vs $(\alpha h\nu)^2$ dos espectros de UV-Vis, corrigido pela espessuras dos filmes, que estão representado na Figura 27(b) foi possível observar que os filmes não apresentam grande variação do *band gap*, a média dos valores obtidos foram de 2,73 eV com um desvio padrão de 0,01, valores esses próximos ao encontrados na literatura para ZnSe obtidos por métodos físicos.⁶⁸ Esses valores são superiores ao do ZnSe massivo que é da ordem de 2,6 eV.⁶⁹ O valor menor do *band gap* para eletrodepósitos é atribuído, segundo alguns autores⁷, a formação de estruturas nanocristalinas que foram observadas nas análises de DRX.

Foram determinadas também as fotocorrentes (i_{fc}) nas condições especificadas na parte experimental. Na Figura 28 são apresentadas as respostas cronoamperométricas obtidas no claro e no escuro polarizando em -0,2 V(vs OCP) juntamente a tabela com os valores i_{fc} calculados a partir dos dados e os valores RMS obtidos pela análises da POD.

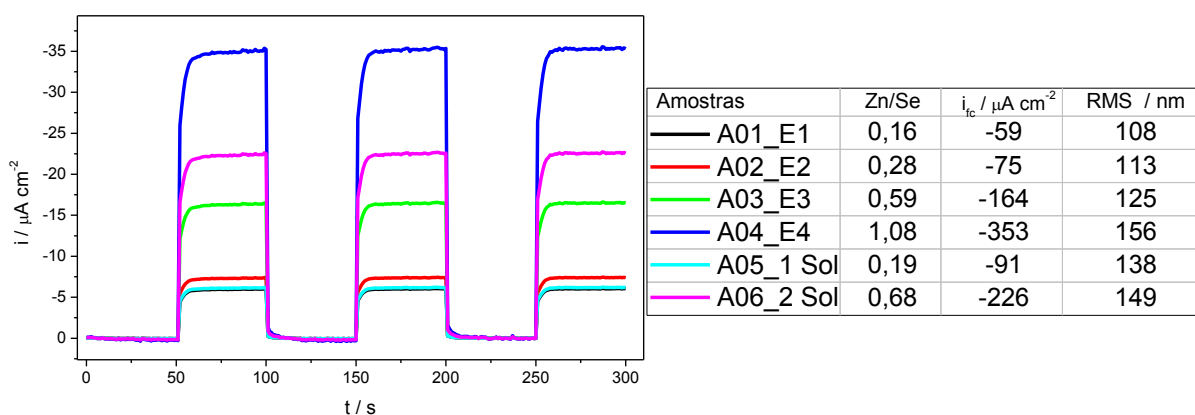


Figura 28: Cronoamperometria no claro e no escuro, aplicando um $E = -0,20$ V durante 300 s em meio de acetonitrila com perclorato de sódio 0,5 M e ferroceno 0,1 M. Tempo de equilíbrio 1800 s, Tchopper = 50 s, para os filmes de ZnSe obtidos conforme no item 2.4.6.1

Neste caso observa-se que houve uma variação significativa da fotocorrente para as seis amostras estudadas, diferentemente do caso do *band gap*. Os valores da fotocorrente variaram em até seis vezes entre as amostras obtidas, mostrando que esta propriedade é bem mais sensível às condições experimentais em que os filmes foram obtidos. Este fato pode ser devido a uma variação da composição do filme, que nos permite concluir que com o aumento do conteúdo de

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

zinco no filme, há um aumento na fotocorrente. Cabe ainda ressaltar que as fotocorrentes foram de maiores que $-50 \mu\text{A cm}^2$, o que é um valor bastante significativo. Esse alto valor de fotocorrente pode ser explicado pelo fato de que as amostras apresentarem uma alta rugosidade, que foi determinada pela análise da POD. Determinou-se que a rugosidade média das amostras foi de $132 \pm 19 \text{ nm}$, nota-se também que os filmes com maior RMS apresentaram maior valor de i_c .

Outro fato interessante é que diferente das amostras produzidas no Brasil, as amostras obtidas em pH 2 apresentaram uma menor taxa de recombinação, uma vez que a i_{fc} é bem estável e pouco altera durante as medidas.

A fim de estudar um pouco mais as propriedades eletrônicas do filme foram realizadas medidas EIE para determinar capacitância do filme em diferentes potenciais aplicados, para que através da relação Mott-Schottky poder determinar os valores de portadores de carga, potencial de banda plana (E_{bp}) e tipo de condução. O detalhamento da medida e metodologia já foi apresentado no item 2.4.6.1.

Na Figura 29 são apresentadas as representações Mott-Schottky obtidas para as amostras juntamente com os valores calculados de N_a e E_{bp} a partir da extrapolação da reta.

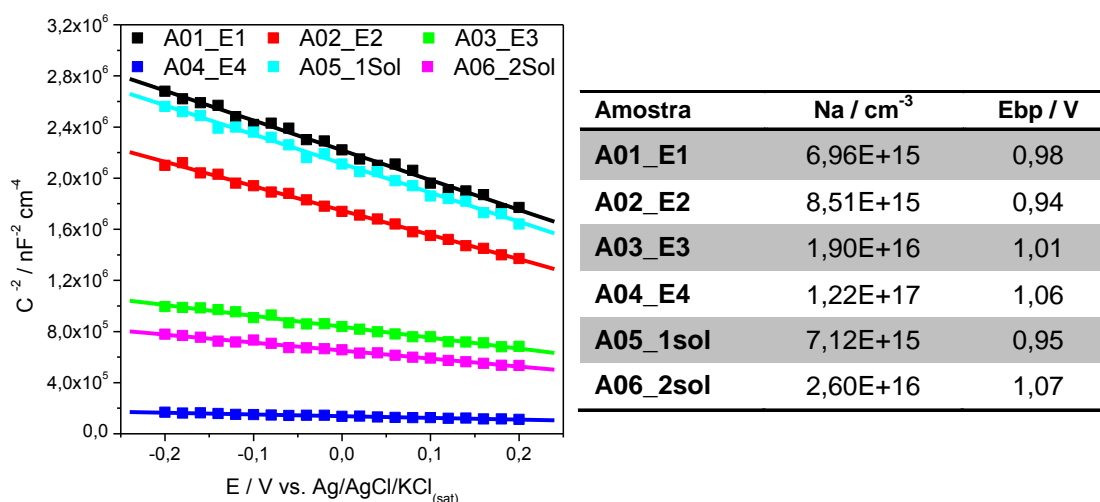


Figura 29 Representação Mott-Schottky das capacitâncias dos filmes de ZnSe obtidos conforme no item 2.4.6.1. e valores obtidos através das relações

Através das inclinações negativa das retas da Figura 29 é possível concluir que as amostras produzidas são semicondutores do tipo p, ou seja, é um semiconductor cujos portadores de cargas majoritário são os buracos. Foi também

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

determinado pelas extrapolações das retas da Figura 29 o potencial de banda plana das amostras, o qual tem um valor médio de $1,00 \pm 0,05$ V. O E_{bp} não teve uma variação significativa nos filmes obtidos.

O número de portador calculado para as amostras variam quase vinte vezes, isso provavelmente se deve ao fato dos defeitos na rede cristalina do material. Observa-se que os materiais que apresentavam uma maior cristalinidade, pela as análises de DRX, eram os que apresentaram maiores valores de N_a , uma vez que fica mais fácil do par elétron-buraco ser separado. Comparando os valores obtidos com outros valores já relatados na literatura para este tipo de material⁷⁰ verifica-se que os valores dos filmes obtidos neste trabalho são um pouco mais baixos. Nos trabalhos da literatura se encontrou valores de N_a com até uma ordem de grandeza maior, variando de 10^{17} - 10^{18} para os filmes ZnSe.

Observa-se também que assim como a fotocorrente o numero de portadores aumenta conforme a estequiometria do filme é melhorada, dessa forma foram construídos gráficos da $|i_{fc}|$ e N_a vs Razão Zn/Se para determinar se havia alguma relação desses valores, esses gráficos são apresentados na Figura 30 abaixo.

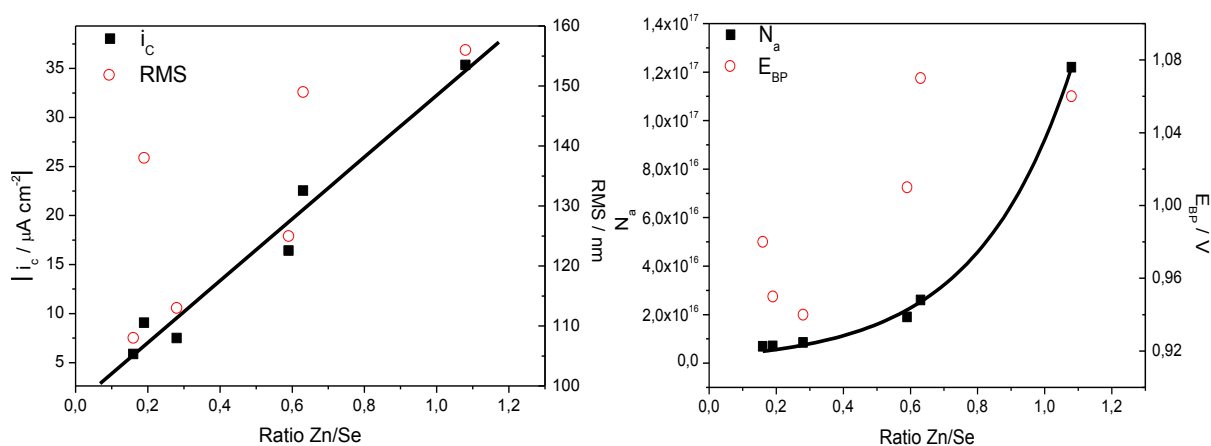


Figura 30: Gráficos e relações matemáticas para (a) $|i_{fc}|$ e RMS vs Razão Zn/Se e (b) N_a e E_{bp} vs razão molar Zn/Se dos filmes conforme no item 2.4.6.1

Através das análises destes dados é possível constatar a existência de uma relação entre a razão molar Zn/Se com o valor de fotocorrente, bem como com os números de portador de carga. Entretanto a rugosidade e o potencial de banda plana parecem não apresentar nenhuma relação com a razão Zn:Se.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

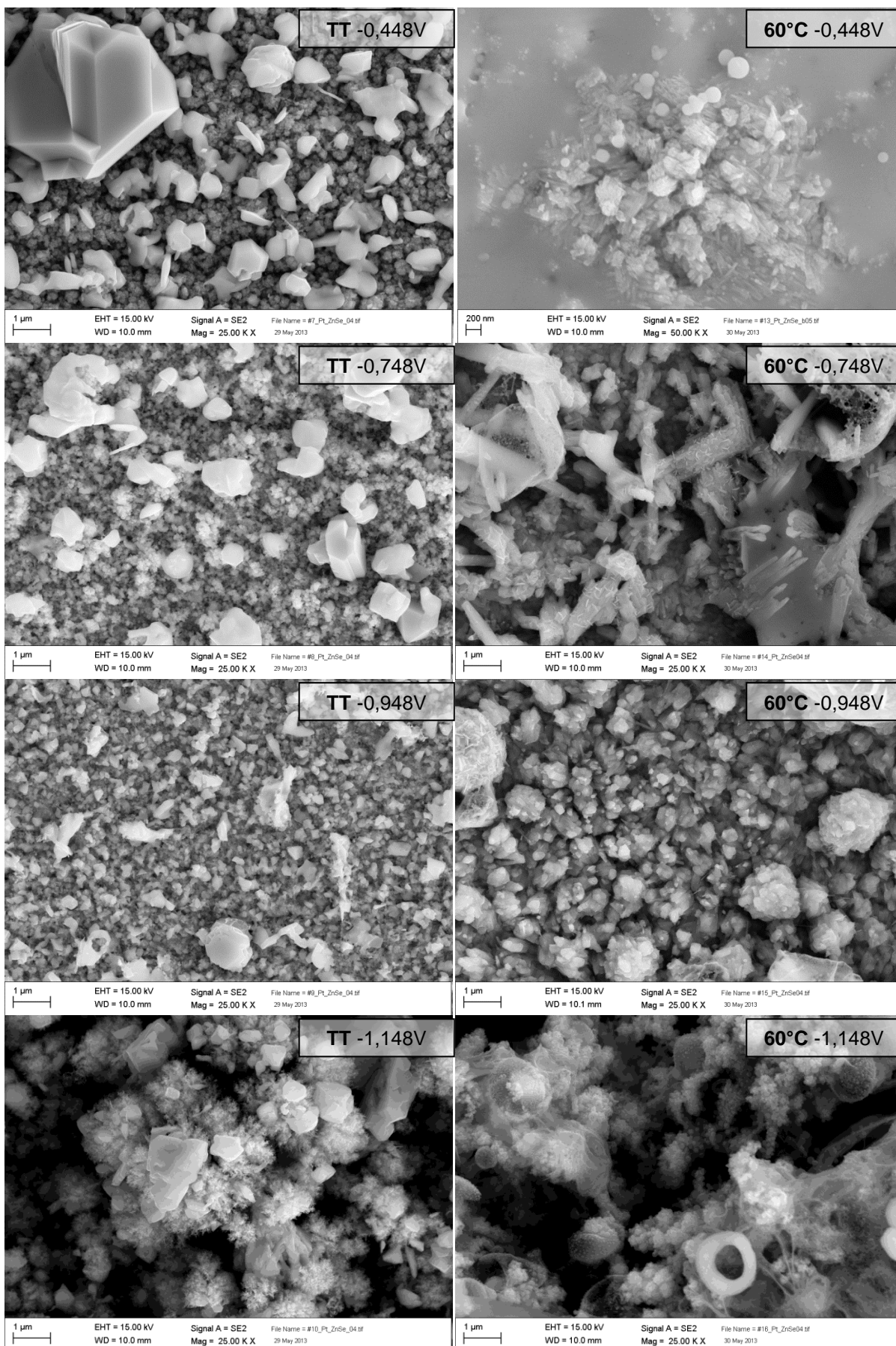
Para os valores de fotocorrente observou-se que esta propriedade é diretamente proporcional a razão Zn:Se, ou seja, tem uma relação linear entre fotocorrente e razão Zn/Se nos depósitos. Já os valores de N_a apresentam um crescimento exponencial com o aumento da relação Zn/Se.

3.3.3 *Estudo da influência da temperatura do banho e tratamento térmico (TT) na estequiometria dos filmes de ZnSe*

Conforme descrito na parte experimental, visando obter um filme com melhores qualidades, entre elas melhor cristalinidade, maior fotocorrente e com maior número de portadores de carga, foi estudada outra metodologia para a obtenção dos eletrodepósitos de ZnSe. Nesta etapa do estudo foi realizado um tratamento térmico (TT) das amostras e também alterou-se a temperatura do processo de deposição para 60° C (60). Para cada condição experimental preparou-se 6 amostras, sendo nas mesmas condições anteriormente estudadas. Onde quatro amostras eram codepositadas nos potenciais [-0,448 V(E1); -0,748 V(E2); -0,948 V(E3) e -1,148 V(E4)] e duas amostras de multicamadas crescidas por pulsos, uma amostra era obtida em uma solução contendo os percussores dos dois elementos (1Sol) e para a outra havia duas soluções diferentes, uma contendo só o precursor de Zn(II) e outra com o percussor para Se(IV) (2Sol). Na Figura 37 são apresentadas as micrografias das amostras obtidas nas diferentes condições.

Analisando a Figura 37 é possível observar que as condições de obtenção dos filmes estudadas influenciam na morfologia do filme produzido. Por exemplo, as amostras obtidas na condição de deposição normal apresentaram uma morfologia do tipo couve-flor, com microcristais aglomerados em estruturas de diferentes tamanhos. Com o tratamento térmico ocorreu um processo de recristalização do filme e houve o aparecimento de cristais de diferentes tamanhos. Com ajuda do programa Image'J determinou-se o diâmetro de alguns desses cristais formados, que encontram-se na ordem de 2,5-0,2 μm , sendo que o valor médio encontrado para eles foram de 465 nm. Já para e a deposição a 60° C as amostras apresentam duas morfologias distintas para as diferentes condições de deposição em que se destaca basicamente estruturas formadas aglomerados e outra mais lisa, característica dos filmes de Se após redução a H_2Se descritas anteriormente.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO



CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

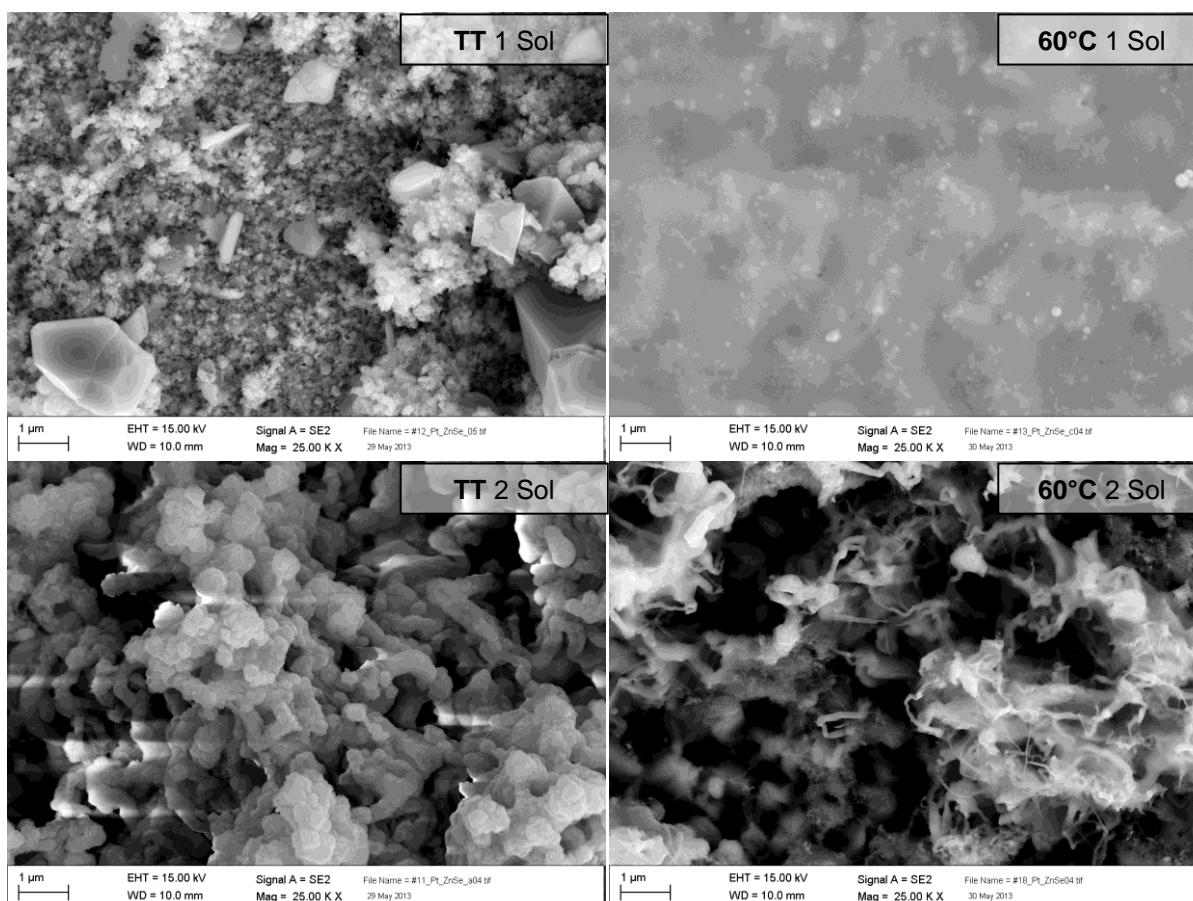


Figura 31: Micrografias eletrônica de varredura de alta resolução dos filmes de ZnSe eletrodepositados conforme descrito no item 2.4.6.1.

Buscando relacionar a mudança de morfologia com a composição, foram realizadas medidas de XRF para determinar os valores de espessura, %Zn, %Se e razão Zn/Se dessas amostras. Na Tabela 6 apresentamos os valores obtidos.

Tabela 6 Valores de espessura, razão Zn/Se, %atômica de Se e Zn, obtidos através das medidas de XRF para a amostras dos filmes de ZnSe eletrodepositados conforme descrito no item 2.4.6.1.

				20 °C	60 °C	TT			
E_{dep} / V	-0,448			-0,748			-0,948		
Espessura /nm	242	207	165	460	423	372	521	694	665
%Zn	14,0	23,2	41,8	21,9	35,9	47,5	37,3	48,3	50,9
%Se	86,0	76,8	58,2	78,1	64,1	52,5	62,7	51,7	49,1
Razão Zn/Se	0,16	0,30	0,72	0,28	0,56	0,91	0,59	0,93	1,04

	-1,148			Multic. 1sol			Multic. 2sol		
E_{dep} / V	-1,148			Multic. 1sol			Multic. 2sol		
Espessura /nm	1612	1214	1037	5127	6383	2505	2505	591	323
%Zn	51,9	55,8	52,2	15,6	37,6	46,8	40,3	44,6	53,2
%Se	48,1	44,2	47,8	84,4	62,4	53,2	59,7	55,4	46,8
Razão Zn/Se	1,08	1,26	1,09	0,19	0,60	0,88	0,68	0,80	1,13

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de espessura e razão molar de Zn/Se em função do tipo de tratamento utilizado para produzir a amostra são representados em gráficos para melhor visualização e são dados na Figura 32 (a) e (b), respectivamente.

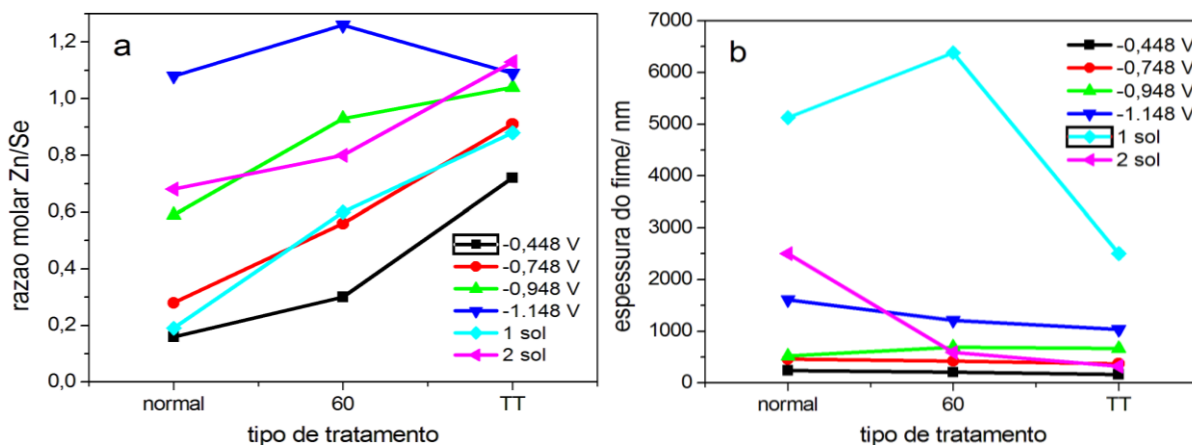


Figura 32: Gráfico da variação da razão molar Zn/Se vs o tipo de tratamento (a) e gráfico da variação da espessura do filme vs o tipo de tratamento (b), para cada potencial utilizado

Na Figura 32(a) observa-se que a razão de Zn/Se entre 0,2 e 1,26, sendo que objetivo de se conseguir filmes estequiométricos pode ser alcançado nestas condições. Observa-se ainda que, exceto para amostra depositada a -1,148 V, tem-se um aumento na razão molar de Zn/Se quando se muda da amostra normal para a amostra com TT e ainda maior para amostra obtida a 60° C. Isso ocorre porque com o tratamento térmico há perda do excesso de selênio, alterando a estequiometria do filme. Quando a temperatura do banho é alterada de 20 para 60 °C, provavelmente a deposição de Zn é facilitada, o que aumenta a quantidade deste elemento nos filmes e a estequiometria fica mais próxima de 1:1. Para o potencial de -1,148 V a estequiometria dos filmes obtidos a 60° C e a 20° C são praticamente iguais, isto deve ocorrer porque este potencial é muito negativo.

Observando a Figura 32(b) conclui-se que exceto para filmes obtidos com 1 sol e o filme normal depositado a -1,148 V, o valor da espessura é independente da condição de deposição sendo mantida praticamente constante em qualquer dos três tipos de tratamento. Esse comportamento mostra que não pode fazer uma relação direta com morfologia e espessura do filme. Outra conclusão que se pode ter por estes dados é que a espessura não tem relação com a estequiometria do filme e que o tratamento térmico apesar de levar a uma perda do excesso de Se, altera muito pouco a espessura do filme.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

O potencial de deposição tem pouca influência no valor de espessura do filme para os filmes obtidos em -0,448, -0,748 e -0,948 V, indicando que a eficiência de deposição para as todas as amostras foi a mesma, pois para a obtenção destas amostras o tempo de deposição foi mantido constante em uma hora. Os valores de espessura das amostras obtidas com 1 sol são bem maiores dos que os das demais amostras, o que indica que na deposição por saltos potencioestáticos pode ser mais eficiente. Isso deve ocorrer porque a polarização do eletrodo em múltiplos saltos em dois potenciais distintos em -0,248 e -1,248 V o que leva a uma renovação da interface a cada salto aumentando a velocidade de deposição. Para um potencial fixo, como o processo de deposição é controlado por difusão, após um tempo de polarização a concentração dos íons na interface eletrodo/solução diminui, o que implica na diminuição da velocidade de deposição.

A fim de caracterizar as microestruturas apresentadas nas micrografias dessas amostras, foram realizadas análises de DRX, conforme já descrito na parte experimental. Na Figura 33 apresentam-se os difratogramas para as amostras obtidas a 60 °C e para as amostras obtidas a 20° C com o tratamento térmico

Utilizando o software para análise dos difratogramas de raios-X foi possível observar além dos picos já citados anteriormente das fases ZnSe (220) e (400), foi possível notar a presença de picos característicos para outras fases de tais como: ZnSe (110) em 25°, (111) em 27° e (400) em 52°. Também foi possível notar picos para o selênio em 39 e 32° e outro pico associado ao zinco em 40°.

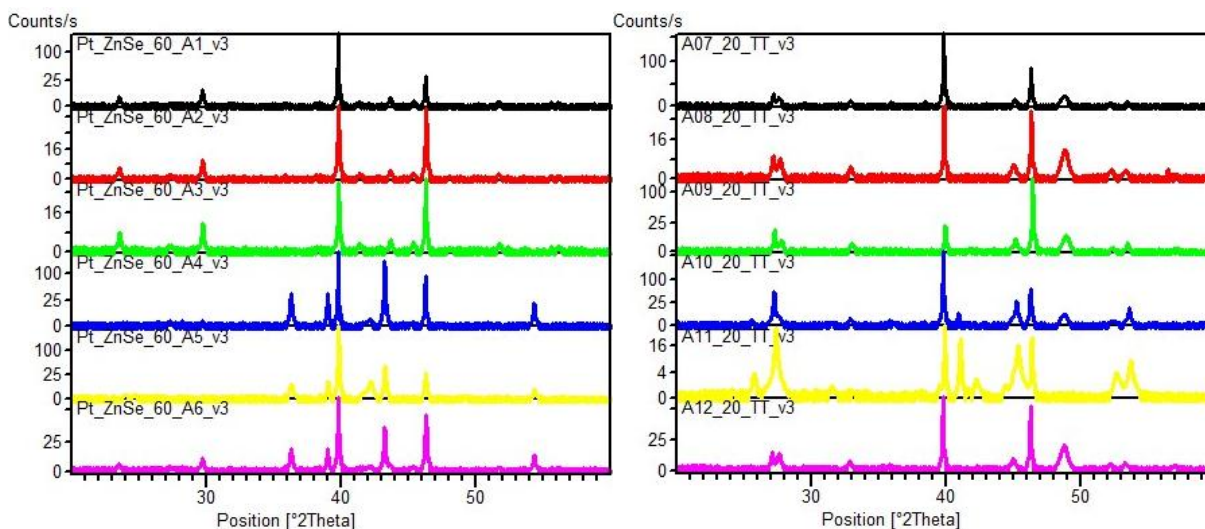


Figura 33: Difratograma de raios-X (a) obtidos a 60 °C sem tratamento térmico e (b) amostras 20 °C com tratamento térmico espectros para os filmes de ZnSe obtidos conforme no item 2.4.6.1. — E1 — E2 — E3 — E4 — 1 Sol — 2 Sol

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Identificados os picos observa-se que os filmes obtidos nessas condições apresentam uma maior cristalinidade de que as obtidas a 20° C, mas comparando-as observa-se que as amostras obtidas a 60° C tendem a formar uma maior quantidade de fase (110) e (111), ao passo que as amostras com tratamento térmico apresentam uma maior quantidade de fases (022) e (400).

Os *band gap* para a amostras estudadas foram calculados a partir das representações $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, as quais estão representadas na Figura 34.

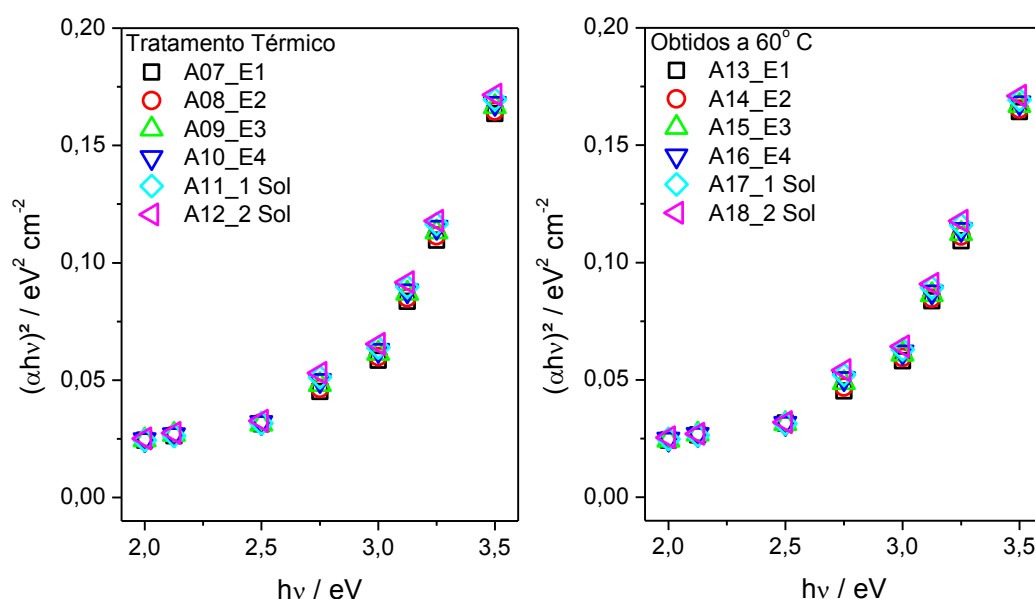


Figura 34: Representação $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ obtido a partir dos espectros de difração difusa de UV-Vis para os filmes de ZnSe obtidos conforme no item 2.4.6.1.

Utilizando o método de Wood-Tauc para a determinação dos *band gap* das amostras que estão representadas na Figura 40 foi possível observar que os filmes apresentam uma variação muito pequena do *band gap*. Os filmes que passaram pelo tratamento térmico apresentaram um valor médio de *band gap* de 2,78 eV. Já as amostras obtidas a 60 °C apresentaram um valor médio de 2,73 eV valor igual ao obtido nas amostras obtidas a 20 °C. Essa pequena diferença no material pode ser explicado pela a recristalização dos filmes.

Também foram determinadas as fotocorrentes (i_{fc}) nas condições especificadas na parte experimental. Na Figura 35 são apresentadas as respostas cronoamperométricas obtidas no claro e no escuro durante a polarização em 0,2 V(vs OCP) e os dados de ifce os valores RMS obtidos pela análises da POD para as diferentes amostras.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

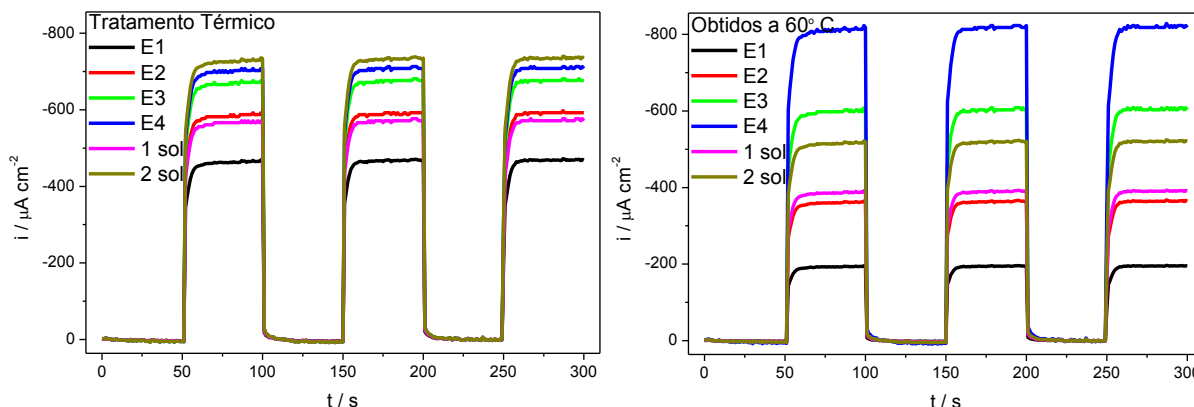


Figura 35: Cronoamperometria no claro e no escuro, aplicando um $E = -0,20$ V durante 300 s em meio de acetonitrila com perclorato de sódio 0,5 M e ferroceno 0,1 M. Tempo de equilíbrio 1800 s, Tchopper = 50 s, para os filmes obtidos a 60 °C e os com TT.

Assim como observado nas primeiras amostras nota-se que variação da fotocorrente está diretamente associada à quantidade de zinco obtida no filme como pode ser observado melhor na Tabela 7 onde são apresentados as razões Zn/Se, valores da fotocorrentes (i_{fc}) calculados a partir da curvas da Figura 35 e os valores RMS obtidos pela análises da POD. Neste caso os valores de fotocorrente variaram quase quatro vezes entre as amostras e atingem valores próximos -1 mA cm^{-2} . Comparando os filmes obtidos nessas condições com os filmes obtidos a 20 °C observa-se que houve um aumento na intensidade de fotocorrente. Este fato pode está associado com a maior cristalinidade dos filmes além da maior quantidade de zinco.

Tabela 7: Tabela com as razões Zn/Se, valores da fotocorrentes (i_{fc}) calculados a partir da curvas da Figura 35 e os valores RMS obtidos pela análises da POD.

	Amostra	Zn/Se	$i_{fc} / \mu\text{A cm}^{-2}$	Rms / nm
Tratamento Térmico	A01_E1	0,72	-468	94
	A02_E2	0,91	-588	98
	A03_E3	1,04	-676	103
	A04_E4	1,09	-710	125
	A05_1sol	0,88	-571	117
	A06_2sol	1,13	-737	120
Obtidos a 60° C	A01_E1	0,3	-193	89
	A02_E2	0,56	-364	126
	A03_E3	0,93	-606	145
	A04_E4	1,26	-819	172
	A05_1sol	0,6	-392	161
	A06_2sol	0,8	-518	102

Os valores das rugosidades, que foram determinadas pela análise da POD, mostrou que as amostras após o tratamento térmico apresentam um valor médio de rugosidade de 109 ± 11 nm. Este valor comparado com os das amostras obtidas sem o tratamento térmico e a 20 °C mostra que a RMS tem um taxa de

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

diminuição de 16%, o que se deve provavelmente, dá pela formação dos cristais. Levando isso em consideração era de se esperar que os valores de i_{fc} fossem menores, já que a área eletroativa das amostras também são menores, porém com o TT as amostras apresentam uma estrutura mais cristalina, o que pode diminuir a taxa de recombinação dos pares elétron-buraco e aumentar o tempo de vida do portador, o que faz com que a intensidade da fotocorrente também aumente.

O valor médio da rugosidade calculado para as amostras obtidas a 60° C foi de 132 ± 26 nm. Este valor não altera significativamente quando comparado às amostras obtidas sem o tratamento térmico e a 20° C, onde se teve um valor de RMS médio de 131 ± 16 nm. Entretanto as amostras obtidas em -0,248 V e com 1 sol, que nas imagens de MEV da Figura 31 apresentaram um filme liso, apresentaram uma diminuição da rugosidade de 18 e 32 %, respectivamente. Dessa forma, excluindo essas amostras, observa-se então que o valor médio da rugosidade para as amostras obtidas a 60° C foi de 151 ± 15 nm, apresentado um aumento médio de 14 % comparado as amostras obtidas a 20 °C.

Também foram determinados, através da relação Mott-Schottky, os valores de portadores de carga, potencial de banda plana (E_{bp}) e tipo de condução, para comparar com as amostras obtidas nas condições normais (20 °C). Na Figura 36 são apresentadas as retas obtidas através da relação de Mott-Schottky das amostras nas condições de a 20 °C com o tratamento térmico e as obtidas a 60 °C.

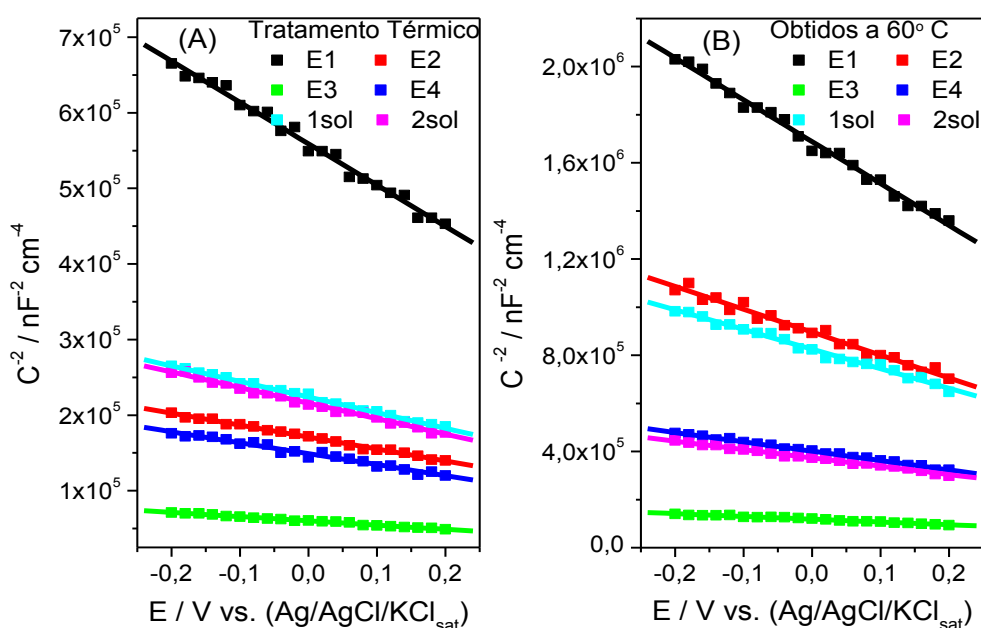


Figura 36: Representação Mott-Schottky das capacitâncias dos filmes de ZnSe obtidos conforme no item 2.4.6.1 para as amostras. (a) obtidas a 20 °C com o tratamento térmico e (b) obtidas a 60 °C

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Assim como as amostras obtidas a 20 °C nota-se que as inclinações das retas continuam negativas, característica que indica que as amostras produzidas nessas condições também apresentam condução do tipo p. A partir das extrapolações destas retas foram calculados os números de portadores e potencial de banda plana, que estão apresentados na Tabela 8 juntamente com os valores das razões de Zn/Se que foram determinadas anteriormente por fluorescência de Raios-X.

Tabela 8: tabela com os valores obtidos através das relações.

	Amostra	Zn/Se	N_a / cm^{-3}	E_{bp} / V		Amostra	Zn/Se	N_a / cm^{-3}	E_{bp} / V
Tratamento Térmico	A13_E1	0,72	2,97E+16	1,05	Obtidas a 60 °C	A07_E1	0,30	9,32E+15	1,00
	A14_E2	0,91	1,03E+17	1,11		A08_E2	0,56	1,71E+16	0,97
	A15_E3	1,04	2,89E+17	1,10		A09_E3	0,93	1,41E+17	1,05
	A16_E4	1,09	1,12E+17	1,06		A10_E4	1,26	4,18E+16	1,06
	A17_1sol	0,88	7,86E+16	1,11		A11_1sol	0,60	1,99E+16	1,04
	A18_2sol	1,13	7,90E+16	1,08		A12_2sol	0,80	4,68E+16	1,10

As amostras com o tratamento térmico apresentaram um potencial de banda plana médio de $1,08 \pm 0,03 \text{ V}$ e para as amostras obtidas a 60 °C um valor médio de $1,04 \pm 0,02 \text{ V}$, e estes valores são muito próximos aos observados para as amostras depositadas a 20° C que foi de $1,00 \pm 0,05 \text{ V}$. Indicando que o potencial de banda plana não altera significativamente com a composição ou metodologia, fato esperado, uma vez que está característica é intrínseca do material. O numero de portadores em função do tipo de tratamento é representado para as diferentes amostras são apresentados na Figura 37 para uma melhor visualização.

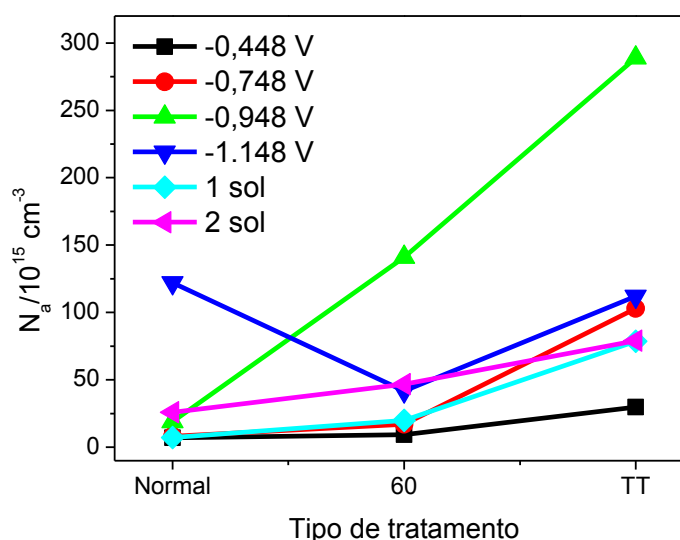


Figura 37: Gráfico da variação do N_a vs o tipo de tratamento para cada potencial depositado.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

O número de portadores aumentou pouco com o tratamento térmico, exceto para a amostra obtida a -0,948 V, onde o aumento foi de quase 100 vezes. Também para amostra obtida a partir de 2 sol, houve um decréscimo no valor de N_a com o tratamento térmico. Para as amostras obtidas a 60° C os valores de N_a são bem maiores que os demais, mostrando que este tipo de controle é mais efetivo para aumentar o numero de portadores do que o tratamento térmico. Infelizmente não foi possível correlacionar esta propriedade com a morfologia e rugosidade dos filmes, mas poderia se fazer uma correlação com a estequiometria do filme.

Observa-se que o número de portadores apresenta valores máximos para os filmes cuja razão Zn/Se foi próximo de 1, para essas amostras foi obtido um valor máximo de $2,98 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ de portadores. Comparando os valores obtidos com valores relatados na literatura⁴⁶ verifica-se que estes chegam a ser até uma ordem de grandeza maior, variando de 10^{17} - 10^{18} .

Buscando entender mais essa relação dos N_a com a razão Zn/Se, foi construído um gráfico N_a vs razão molar de Zn/Se para todas as amostras obtidas nas três condições (normal, 60 °C e TT), sendo o mesmo apresentado na Figura 38.

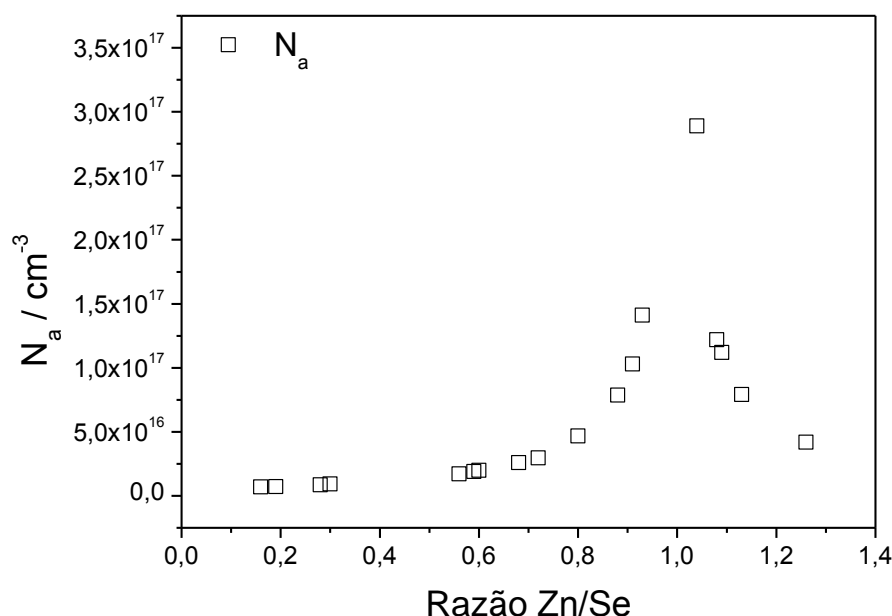


Figura 38: Representação de N_a vs razão molar de Zn/Se dos filmes obtidos nas três condições (normal, 60 °C e TT).

Através das análises desses dados foi possível observar que N_a apresenta um valor máximo quando a razão Zn/Se é 1, e que depois deste o valor

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

de N_a volta a diminuir. Isto ocorre devido o aumento da quantidade de Zn no material, o que diminui a característica semicondutora do filme. Conclui-se que há um grau de dependência da quantidade de portadores de cargas com a estequiometria do filme produzido.

3.3.4 Estudo da influência das concentrações dos precursores e pHs do banhos

Visando entender melhor a deposição e tentando obter condições melhores de crescimento foi realizado o estudo da influência das concentrações dos precursores e pHs do banhos. Uma vez que no estudo anterior havia observado que os números de portadores estão relacionados com a estequiometria do filme produzido.

No início deste estudo foi obtida uma curva com a taxa de crescimento dos filmes, para que as espessuras obtidas fossem próximas em todas as condições e que tivessem um valor cerca de 250 nm, pois esta era a espessura recomendada para aplicação nos dispositivos fotovoltaicos. Para isso foram realizadas medidas de XRF a fim de determinar as espessuras dos filmes conforme o tempo de deposição, assim foi possível construir as curvas que são apresentadas na Figura 45 com os três diferentes potenciais que serão empregados nesses estudos.

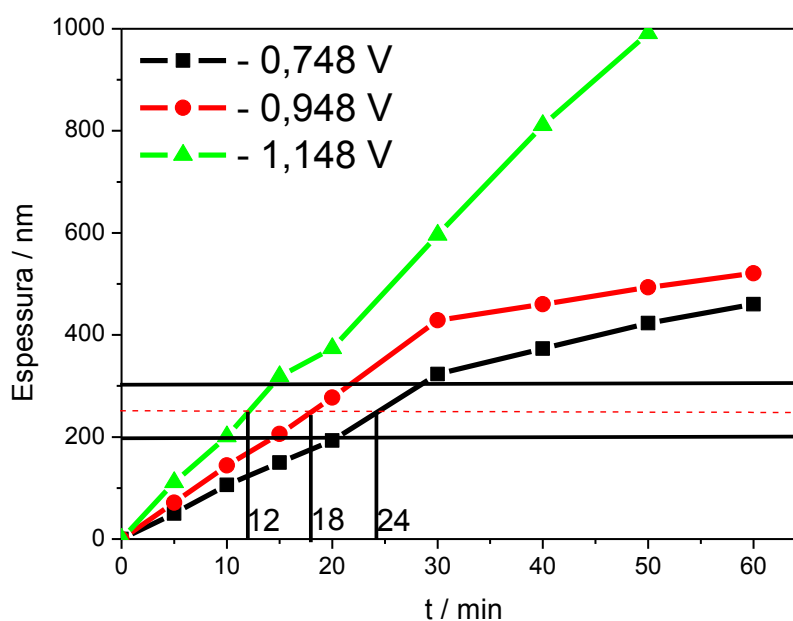


Figura 39: Taxa de crescimento das espessuras para os filmes de ZnSe, obtidos a 20 °C a partir de uma solução 200:1 mmol L⁻¹ Zn(II):Se(IV) nos potenciais de - 0,748; - 0,948 e - 1,148 V.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir destas curvas foram determinadas as taxas de crescimento dos filmes durante os 30 minutos iniciais, visto que, após este tempo de deposição, para as condições de -0,748 e -0,948 V, os filmes têm a taxa de crescimento diminuída, muito provavelmente devido à mudança da superfície do substrato e dos estados de defeitos que surgem na interface. Para o filme obtido em -0,748 V a taxa foi de 10,5 nm/min, enquanto que, para os potenciais de -0,948 e -1,148 foram respectivamente de 14,1 e 19,4 nm/min. Com estas taxas determinadas foi possível extrapolar que para se obter uma espessura próxima a 250 nm, os filmes deveriam ser produzidos em diferentes tempos de deposição, sendo os mesmos de 24 min, 18 min e 12 min para os potenciais de -0,748 V, -0,948 V e -1,148 V, respectivamente.

Com esta condição de obtenção determinada foi realizado um estudo empregando diferentes razões iônicas de Zn(II)/Se(IV) no banho de deposição, 200:10; 200:1; 100:10 e 100:1 (mM:mM) , neste caso só serão apresentados os dados de dois potenciais utilizados no estudo para produzir os filmes (-0,948 e -1,148 V). A temperatura utilizada no banho durante a deposição foi de 20° C. Na Figura 40 são apresentadas as micrografias para os filmes depositados nestas diferentes condições.

Comparando as micrografias da Figura 40 nota-se que a morfologia dos filmes é do tipo aglomerados globulares e estruturas do tipo agulha e em algumas regiões com estruturas lisas, mas os tamanhos dos grãos variam bastante com as condições de deposição. Observa-se que quando o banho apresenta uma concentração maior de zinco (200:10 e 200:1) os filmes apresentam uma maior formação de aglomerados. Também estes filmes aparentemente têm uma maior cristalinidade que os filmes obtidos a partir da concentração de Zn dez vezes menor (100:10 e 100:1).

Pelas micrografias da Figura 40 conclui-se que o banho que apresenta morfologia mais homogênea e compacta é o banho com a razão 200:1, dessa forma, foi utilizada essa solução para fazer um estudo de variação do pH, que será apresentado posteriormente.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

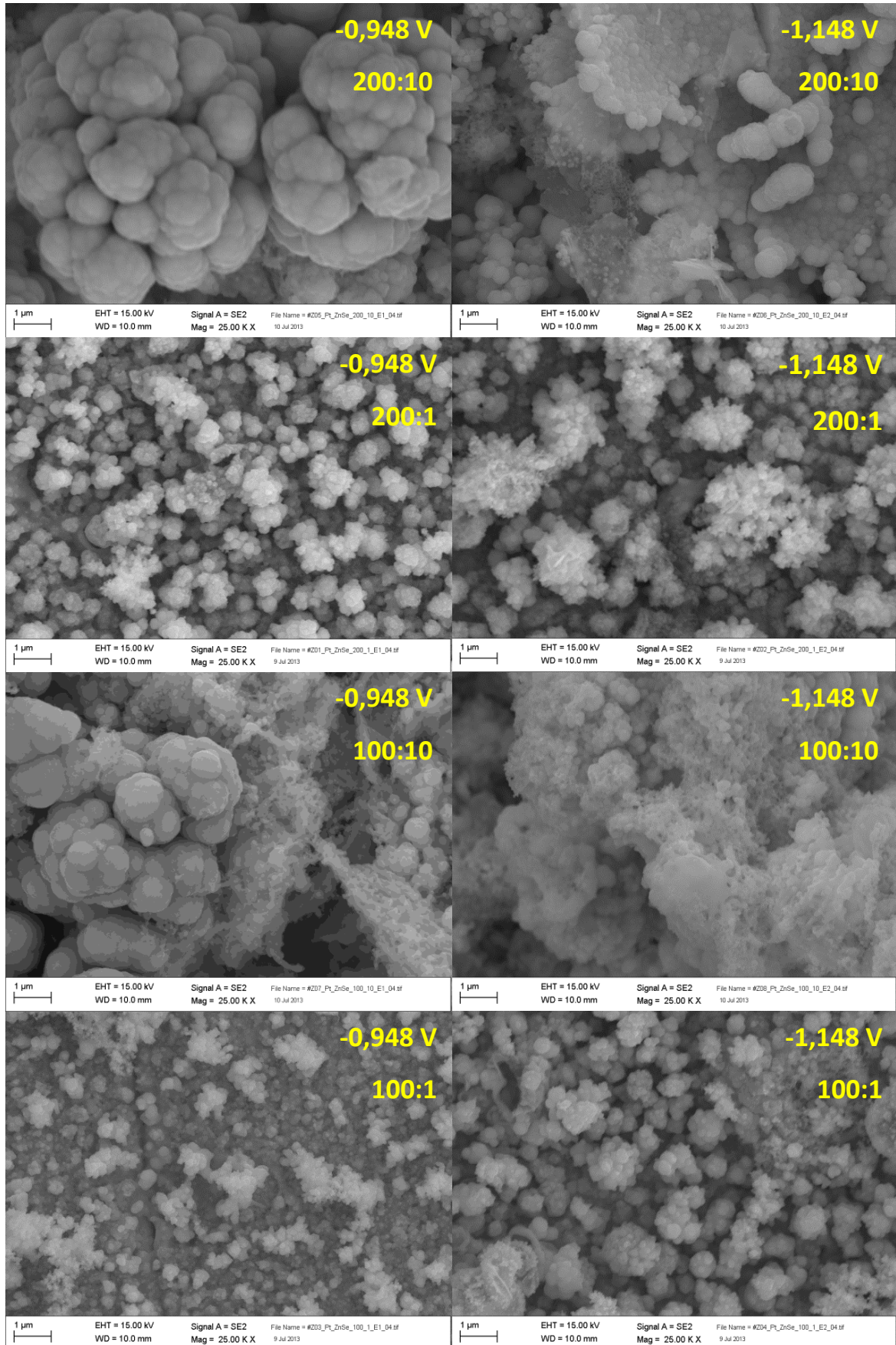


Figura 40: Micrografias eletrônica de varredura dos filmes de ZnSe eletrodepositados a partir dos banhos 200:10; 200:1; 100:10 e 100:1 (mM:mM) e nos potencial de - 0,948 e - 1,148 V.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para estas amostras foram realizado o tratamento térmico, assim como foram preparadas novas amostras nas mesmas condições alterando apenas a temperatura do banho de 20 para 60° C. Para todas as amostras os valores de espessura, %Zn e a razão atômica Zn/Se foram determinados pelas análises de XRF e na Tabela 9 são apresentados os valores obtidos.

Tabela 9: Valores de espessura, razão Zn/Se, %atômica de Se e Zn, obtidos através das medidas de XRF para a amostras dos filmes de ZnSe eletrodepositados conforme descrito no item 2.4.6.2.

Condições		Normal			60 °C			TT		
		Espessura	%Zn	Zn/Se	Espessura	%Zn	Zn/Se	Espessura	Zn	Zn/Se
pH 2	-0,948	297	37,3	0,59	304	48,6	0,94	285	50,1	1,00
200-1	-1,148	317	52,0	1,08	321	53,2	1,14	298	52,0	1,08
pH 2	-0,948	329	43,4	0,77	337	57,6	1,36	315	51,0	1,04
100-1	-1,148	351	52,8	1,12	354	53,8	1,16	328	52,5	1,11
pH 2	-0,948	342	41,4	0,71	352	54,8	1,21	330	56,4	1,30
200-10	-1,148	364	55,7	1,26	367	56,7	1,31	341	55,4	1,24
pH 2	-0,948	335	21,9	0,28	344	29,0	0,41	323	44,8	0,81
100-10	-1,148	351	43,3	0,76	353	44,8	0,81	326	51,7	1,07

Analisando os dados apresentados na Tabela 9 observa-se que as espessuras de todos os filmes são muito próximos, O valor médio é de todas as amostras foi de 335 nm e um desvio médio de 16 nm, o qual maior é maior que o esperado. Comparando as razões Zn/Se obtidas para as amostras na condições normais, apresentadas na Tabela 8, observa-se que os filmes que apresentam as melhores razões (próximo de 1) são os banhos que apresentam a maior diferença na proporção de Zn e Se, nos banhos com razões molares de 200:1 e 100:1. Quando se aumenta a quantidade de Se(IV) no banho nota-se que os filmes tem um aumento do Se no filme. Após o tratamento térmico observa-se que os filmes que apresentavam um excesso de Se no filme apresentam melhoras significativas na razão de Zn/Se, devido a eliminação do Se durante o aquecimento, mas nos casos onde os filmes apresentavam um excesso de Zn nos filmes verifica-se que a razão não tem variação significativa. Após o TT verifica que as amostras obtidas com o banho 200:1 são as que apresentam os melhores valores para a razão Zn/Se. Para as amostras obtidas a 60 °C observa-se também uma melhora na razão de Zn/Se dos filmes, porém inferior aos valores obtidos após o TT.

Os valores de portadores de carga, potencial de banda plana (E_{bp}) e tipo de condução, também foram determinados para essas amostras, através da relação Mott-Schottky. Na Figura 41 são apresentadas as representações de Mott-

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Schottky obtidas para as amostras obtidas a 20 °C, a 60 °C e para as amostras obtidas a 20 °C com o tratamento térmico nos potenciais E₂ (- 0,948 V) e E₃ (- 1,148 V) para os banhos (a) 200:1, (b) 200:10, (c) 100:1 e (d) 100:10 mmol L⁻¹ Zn(II):Se(IV). Os valores obtidos para os números portadores de carga (N_a), potencial de banda plana (E_{bp}) e tipo de condução são apresentados logo abaixo na Tabela 10.

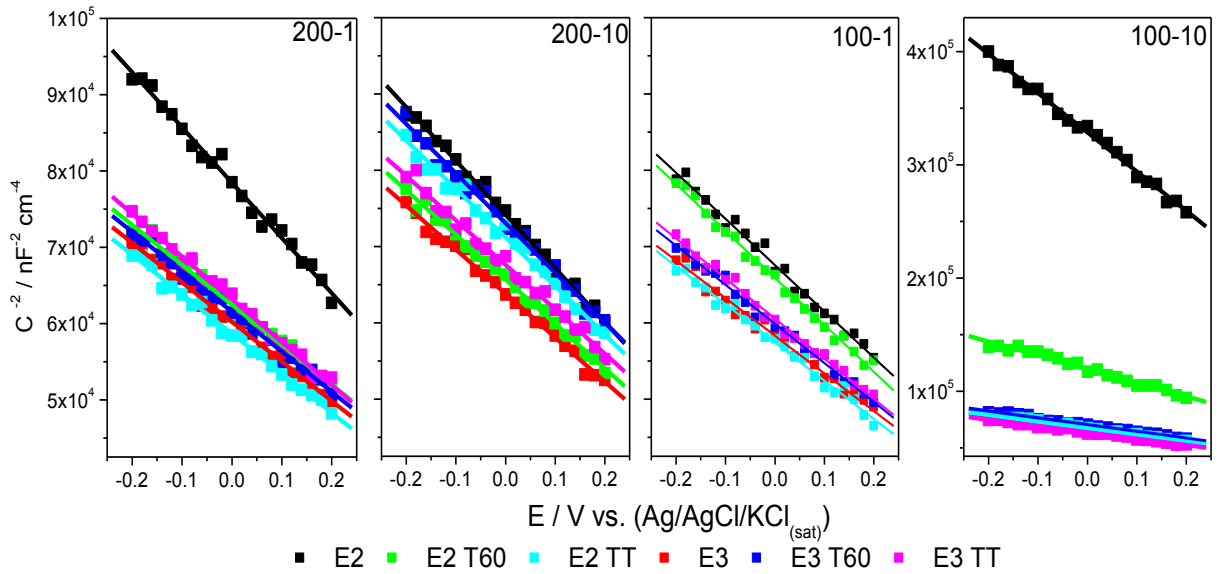


Figura 41: Representação Mott-Schottky das capacitâncias dos filmes de ZnSe obtidas para as amostras obtidas a 20 °C, a 60 °C e para as amostras obtidas a 20 °C com o tratamento térmico para os banhos (a) 200:1, (b) 200:10, (c) 100:1 e (d) 100:10 mmol L⁻¹ Zn(II):Se(IV).

Tabela 10 Valores obtidos para os números portadores de carga (N_a), potencial de banda plana (E_{bp}) e tipo de condução para as relações apresentadas na Figura 41.

Condições				N _a / 10 ¹⁷ cm ⁻³	E _{bp} / V	Condições				N _a / 10 ¹⁷ cm ⁻³	E _{bp} / V
200-1	Normal	-0,948	2,07	0,95	100-1	Normal	-0,948	2,40	0,92		
		-1,148	2,69	0,89			TT	-0,948	2,46	0,96	
	TT	-0,948	2,59	0,86		60 °C		-0,948	2,82	0,90	
		-1,148	2,63	0,88			-1,148	2,68	0,89		
	200-10	Normal	-0,948	2,18		0,98	100-10	Normal	-0,948	4,93	1,08
			-1,148	2,54		0,93			TT	-0,948	1,35
TT		-0,948	2,47	0,91	60 °C	-0,948		2,41		0,90	
		-1,148	2,22	0,92		-1,148		2,55	0,90		
60 °C		-0,948	2,28	0,92							
		-1,148	2,40	0,89							

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Assim como já observado anteriormente os filmes apresentam um condução do tipo p e não há grande variação para os valores de potencial plana. O valor médio calculado para E_{bp} para as amostras é de 0,92 V com um desvio médio de 0,03 V. Já para o número de portadores é possível notar que o valor sempre é inferior ao máximo que foi observado na Figura 38.

Observa-se também, como já relatado anteriormente, que há tendência de que os filmes com tratamento térmico sempre apresentam melhores propriedades do que as outras duas condições. Ainda os dados de XRF e MEV mostram que o banho com a proporção 200:1 é o que produz as amostras com os melhores resultados para N_a . Dessa forma foi utilizada essa solução para fazer um estudo de variação do pH.

Na Figura 42 estão apresentadas as micrografias obtidas para as amostras da solução de 200:1 mmol L⁻¹ (Zn(II):Se(IV)) nos pHs 0; 2 e 4 obtidas nos potenciais de deposição (- 0,748; - 0,948; - 1,148 V).

Analisando as micrografias apresentado na Figura 42, nota-se que a morfologia obtidas depende do pH utilizado no banho. Para o pH = 2 a morfologia é do tipo aglomerados e em algumas regiões existem estruturas lisas típicas de selênio amorfo, já quando o pH é diminuído para 0 observa que as morfologias dos filmes são semelhantes, mas os aglomerados são formados por estruturas aglomeradas menores, e aparentemente são mais compactos do que os obtidos no pH = 2. Observa-se também que no pH = 0 que quanto mais negativo o potencial de deposição utilizado, o filme fica mais espesso e mais rugoso. Já para as amostra com pH = 4 observa-se uma morfologia bem diferente daquelas que haviam sido relatada. Para o primeiro potencial (- 0,748 V) a morfologia é de pequenos glóbulos que preenche toda a superfície do substrato, já no segundo potencial (- 0,948 V) além dos pequenos glóbulos surgem estruturas grandes e lisas e por fim no ultimo potencial (- 1,148 V) observa-se um aglomerado com algumas faces planas e um crescimento aparentemente orientado.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

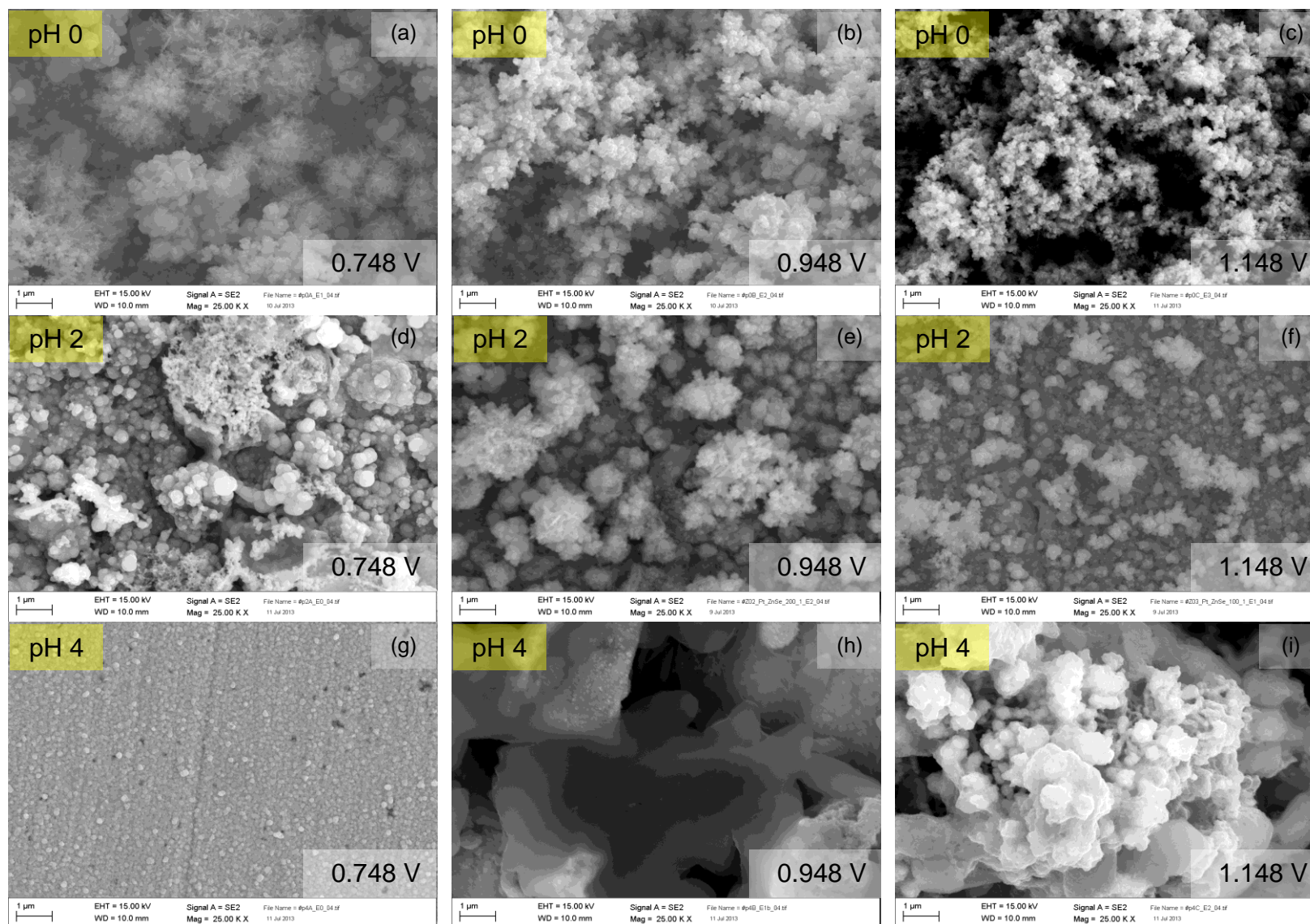


Figura 42: Micografias eletrônica de varredura de alta resolução dos filmes de ZnSe eletrodepositados a partir da solução 200:1 com diferentes pH 0 (a, b, c); 2 (d, e, f); 4 (g, h, i) e em diferentes potenciais de deposição -0,748 V (a, d, g); -0,948 V (b, e, h), -1,148 V (c, f, j). Aumento 25.000x.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Buscando relacionar a mudança de morfologia com a composição, foram realizadas medidas de XRF para determinar os valores de espessura, %Zn, %Se e razão atômica Zn/Se dessas amostras. Na Tabela 11 são apresentados os valores obtidos.

Tabela 11: Valores de espessura, razão Zn/Se, %atômica de Se e Zn, obtidos através das medidas de XRF para a amostras dos filmes de ZnSe eletrodepositados a partir de diferentes banhos 200:10; 200:1; 100:10 e 100:1 mmol L⁻¹ Zn(II):Se(IV) nos potencial de - 0,948 e - 1,148 V.

Condições		Normal			60 °C			TT		
		Espessura	%Zn	Zn/Se	Espessura	%Zn	Zn/Se	Espessura	Zn	Zn/Se
pH 0	-0,748	208	17,4	0,21	258	20,2	0,25	176	49,8	0,99
	-0,948	254	29,7	0,42	271	32,1	0,47	219	50,8	1,03
	-1,148	263	42,6	0,74	289	47,6	0,91	223	53,4	1,15
pH 2	-0,748	240	21,9	0,28	272	36,1	0,57	237	47,6	0,91
	-0,948	297	37,3	0,59	304	48,6	0,94	285	50,1	1,00
	-1,148	317	52,0	1,08	321	53,2	1,14	298	52,0	1,08
pH 4	-0,748	311	41,7	0,71	346	67,8	2,11	301	51,9	1,08
	-0,948	325	55,9	1,27	354	70,9	2,43	314	57,6	1,36
	-1,148	319	67,8	2,11	363	73,5	2,77	312	71,2	2,48

Analisando os dados apresentados na Tabela 11 nota-se que a espessura que não varia muito entre as amostras obtidas e seu valor médio é de 281 ±35 nm. Ainda analisando os dados de espessura observa que o valor médio para as amostras obtidas a 60 °C é de 308 ± 33 nm com TT e de 262 ± 41 nm. Como observado anteriormente os filmes obtidos em uma temperatura apresentam maior espessura e as amostras com TT tem uma diminuição na espessura.

Comparando as razões Zn/Se obtidas para as amostras nas condições normais, apresentadas na Tabela 10, observa-se que os filmes que apresentam as melhores razões (próximo de 1) é o banho com o pH 2. Com o aumento do pH a razão de Zn/Se aumenta, uma vez que a deposição do Zn tem uma eficiência maior em pH alcalinos. O contrário é observado na solução com pH = 0, onde nota-se que com a diminuição do pH a razão de Zn/Se diminui, indicando que em nesse meio a taxa de deposição do Zn é baixa e tem-se um enriquecimento de Se nos filmes. Observa-se novamente que após o TT as amostras obtidas em pH 2,0 são as que apresentam os melhores valores para a razão Zn/Se. Já nas amostras obtidas a 60 °C observa-se também uma melhora na razão de Zn/Se dos filmes, porém inferior aos valores obtidos após o TT.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das extrapolações das relações Mott-Schottky para essas amostras, foram determinados os valores o número de portadores de carga, potencial de banda plana (E_{bp}) e o tipo de condução. Na Figura 43 são apresentadas as representações de Mott-Schottky obtidas para as amostras obtidas com o pH = 0; pH = 2 e pH = 4; com E_1 (- 0,748 V); E_2 (- 0,948 V) e E_3 (- 1,148 V) para os banhos 200:1 e a 20 °C (a), a 60 °C (b) e para as amostras obtidas a 20 °C com o tratamento térmico (c). Os valores obtidos para os números portadores de carga (N_a), potencial de banda plana (E_{bp}) e tipo de condução são apresentados logo abaixo na Tabela 12.

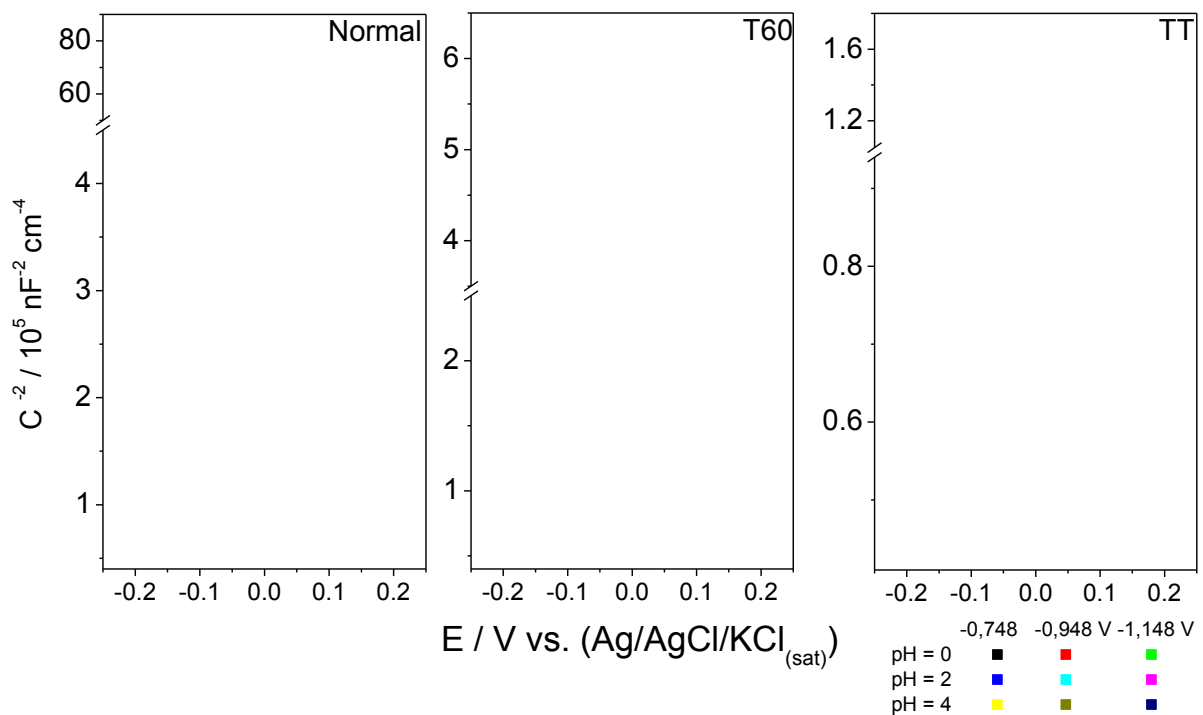


Figura 43: Representação Mott-Schottky das capacitâncias dos filmes de ZnSe para as amostras obtidas com o pH = 0; pH = 2 e pH = 4; com E_1 (- 0,748 V); E_2 (- 0,948 V) e E_3 (- 1,148 V) para os banhos 200:1 e a 20 °C (a), a 60 °C (b) e para as amostras obtidas a 20 °C com o tratamento térmico (c).

Pela análise da Tabela 12 e Figura 43 observa-se que o tipo de condução do material é do tipo p e que assim como as outras amostras estudadas, o valor do potencial de banda plana não varia significamente e o valor médio calculado foi de $0,97 \pm 0,06$ V. Já o número máximo de portadores continua sendo da de 10^{17} cm^{-3} . Como relatado anteriormente, observa-se uma tendência na qual os filmes com tratamento térmico apresentam melhores propriedades do que as outras duas

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

situações, e ainda pelas análises de XRF e MEV que o banho com o pH 2,0 é o que produz as amostras com os maiores valores de N_a .

Tabela 12: Valores obtidos para os números portadores de carga (N_a), potencial de banda plana (E_{bp}) e tipo de condução para as relações apresentadas na Figura 43

Condições	Razão Zn/Se	Normal		60 °C			TT			
		$N_a / 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	E_{bp} / V	Razão Zn/Se	$N_a / 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	E_{bp} / V	Razão Zn/Se	$N_a / 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	E_{bp} / V	
pH 0	-0,748	0,21	0,02	1,10	0,25	0,33	1,12	0,99	2,97	0,90
	-0,948	0,42	1,21	1,00	0,47	1,33	1,04	1,03	2,80	0,92
	-1,148	0,74	2,44	0,93	0,91	2,68	0,91	1,15	2,45	0,89
pH 2	-0,748	0,28	0,50	1,11	0,57	1,91	1,00	0,91	2,84	0,93
	-0,948	0,59	1,81	0,94	0,94	2,57	0,92	1,00	2,74	0,89
	-1,148	1,08	2,78	0,89	1,14	2,75	0,96	1,08	2,57	0,93
pH 4	-0,748	0,71	2,08	0,95	2,11	1,28	1,04	1,08	2,67	0,92
	-0,948	1,27	2,56	0,95	2,43	1,09	1,01	1,36	2,17	0,95
	-1,148	2,11	1,38	1,02	2,77	0,94	1,03	2,48	1,14	1,01

Após estes estudos foram escolhidas 2 condições para a obtenção dos filmes que seriam aplicados para a construção do dispositivo, as amostras obtidas a 20 °C com tratamento térmico, nos potenciais de deposição - 0,948 e -1,148 V, produzidas a partir da solução com a proporção 200:1 de Zn(II):Se(IV) e com o pH 2,0.

3.3.5 Influência do tratamento térmico para a estequiometria dos filmes de ZnTe codepositados

Como havia sido escolhido trabalhar com os filmes obtidos por codeposição e no caso do ZnTe os filmes produzidos no Brasil apresentavam uma baixa razão Zn/Te, resolveu-se fazer o mesmo tratamento térmico nas duas amostras para avaliar se com o TT poderia levar o filme para a estequiometria desejada.

Na Figura 44 são apresentadas as micrografias obtidas para os filmes de ZnTe eletrodepositados a partir de um banhos 100:1 mmol L⁻¹ Zn(II):Te(IV) pH = 0, nos potenciais de - 0,848 e - 1,048 V, por 60 min antes e depois do TT.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

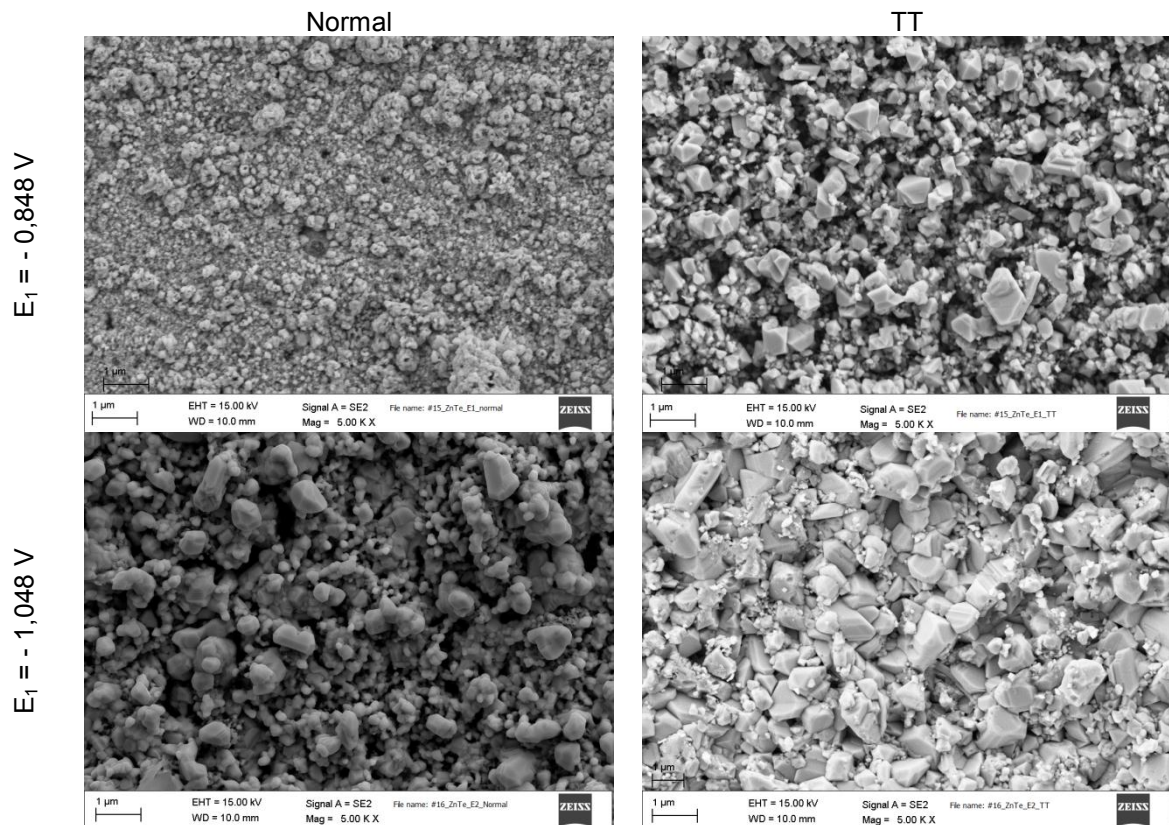


Figura 44: Micrografias eletrônica de varredura de alta resolução dos filmes de ZnTe eletrodepositados a partir de um banhos $100:1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Zn(II):Te(IV)}$ pH = 0 e nos potencial de - 0,848 e - 1,048 V, por 60 min, antes e depois do TT.

Analisando as micrografias apresentadas na Figura 44 para os filmes de ZnTe, observa-se uma morfologia diferente das morfologia dos filmes de ZnSe. Os filmes obtidos nas condições normais são bem mais compactos e apresentam uma estrutura bem mais homogênea. Nota-se que o filme obtido no potencial de - 0,848 V é formado por aglomerados menores e apresentam uma superfície menos rugosa que a amostra obtida a - 1,048 V. Depois do tratamento térmico observa-se que os filmes sofrem uma recristalização onde há formação de cristais que com o *software Image'J* tiveram seus diâmetros calculados, os quais variaram de entre 50 e 947 nm, sendo que o valor médio foi de 184 nm para o potencial de - 0,848 V e um valor médio de 379 nm para o potencial de - 1,048 V.

Na Tabela 13 são apresentados os valores de espessura, as porcentagens atômicas de Zn e Te, assim como a razão atômica Zn/Te dessas amostras a partir das medidas de XRF.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 13: Valores de espessura, razão Zn/Te, %atômica de Te e Zn, obtidos através das medidas de XRF para a amostras dos filmes de ZnTe eletrodepositados conforme descrito no item 2.4.6.2.

	Espessura /nm	%Zn	%Te	Razão Zn/Te
#15_ZnTe_E1	625	39,6	60,4	0,66
#16_ZnTe_E2	521	43,3	56,7	0,76
#15_ZnTe_E1_TT	485	48,6	51,4	0,95
#16_ZnTe_E2_TT	443	50,7	49,3	1,03

Observando os dados calculados para as espessuras dos filmes, verifica-se o mesmo comportamento que foi observado para as amostras de ZnSe, que após o tratamento térmico tiveram uma diminuição da espessura devido a recristalização, porem essa taxa de redução é maior para os filmes de ZnTe. Nota-se que a razão Zn/Te também aumenta com o tratamento térmico.

A partir das extrapolações das relações Mott-Schottky para essas amostras, foram determinados os valores número de portadores de carga, potencial de banda plana (E_{bp}) e o tipo de condução. Na Figura 51 são apresentadas as representações Mott-Schottky obtidas para as amostras de ZnTe obtidas a 20 °C antes e depois do tratamento térmico nos potenciais E_1 (- 0,848 V) e E_2 (- 1,048 V) 100:1 e com pH = 0;. Os valores obtidos para os números portadores de carga (N_a), potencial de banda plana (E_{bp}) e tipo de condução são apresentados na.Tabela 14.

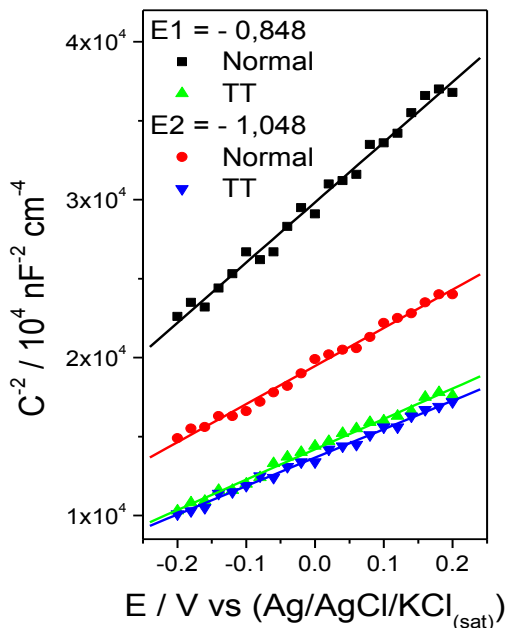


Tabela 14: Valores obtidos para os números portadores de carga (N_d), potencial de banda plana (E_{bp}) e tipo de condução para as relações apresentadas na Figura 51.

Amostra	Razão Zn/Te	$N_d / 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	E_{bp} / V
#15_ZnTe_E1	0,66	4,25	-0,76
#16_ZnTe_E2	0,76	6,71	-0,78
#15_ZnTe_E1_TT	0,95	8,42	-0,71
#16_ZnTe_E2_TT	1,03	8,99	-0,73

Figura 45: Representação Mott-Schottky das capacitâncias dos filmes de ZnTe obtidos a 20 °C antes e depois do tratamento térmico nos potenciais estudados para os banhos 100:1 e pH = 0.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das análises dos dados obtidos pelas extrapolações e das relações de Mott-Schottky da Figura 51 conclui-se que os filmes de ZnTe apresentam uma condução do tipo n, ou seja, o portador majoritário do material é o elétron, diferentemente das amostras de ZnSe que apresentavam uma condução do tipo p. Observa-se também que os valores de número de portadores de carga é maior do que para as amostras de ZnSe. As amostras apresentam um valor máximo para N_a de $8,99 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ para a amostra de ZnTe obtida a - 1,048 V após TT. Este valor é similar a valores relatados na literatura¹⁰. Os valores de potencial de banda plana para as amostras de ZnTe obtidas não apresentaram uma grande variação entre elas, e o valor médio determinado foi de $-0,75 \pm 0,02 \text{ V}$.

3.3.6 Análise Micro-Raman para filmes de ZnSe

Esse estudo foi realizado procurando obter um maior detalhamento da composição do filme de ZnSe, assim foi realizada uma análise mais completa da estrutura local das amostras e determinação dos possíveis arranjos que os filmes de ZnSe possa apresentar a partir da técnica espectroscopia de Micro-Raman.

As amostras para esse estudo foram obtidas como descrita no item 2.4.6.5. Na Tabela 15 são apresentados os valores da espessura, %Zn atômico e a razão Zn/Se para as nove amostras estudadas durante essa etapa.

Tabela 15: Valores de espessura, razão Zn/Se, %atômica de Zn, obtidos através das medidas de XRF para a amostras dos filmes de ZnTe eletrodepositados.

	20 °C			60 °C			TT		
	Espessura / nm	%Zn	Razão Zn/Se	Espessura / nm	%Zn	Razão Zn/Se	Espessura / nm	%Zn	Razão Zn/Se
E1 - 0,448 V	237	14,0	0,16	259	23,7	0,31	163	41,3	0,70
E2 - 0,948 V	289	50,7	1,03	302	48,2	0,93	274	50,2	1,01
E3 - 1,148 V	321	52,6	1,11	318	53,8	1,17	302	54,6	1,20

Essas amostras foram escolhidas por apresentar filmes com excesso de Se (E1), estequiométrico (E2) e com excesso de Zn (E3), conforme pode ser notado através dos valores apresentados na Tabela 15 e já discutidos em tópicos

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

anteriores. Estes valores serão utilizados para interpretar os dados de espalhamento Raman.

Na Figura 46: Espectros Raman obtidos para as amostras, apresentadas na Tabela 13, agrupadas com os potenciais utilizados em cada condição de obtenção: a 20 °C com tratamento térmico [(a) TT]; a 60 °C sem tratamento térmico [(b) 60 °C]; 20 °C sem tratamento térmico [(c) 20 °C] Figura 46 são apresentados os espectros de espalhamento Raman obtidos para as nove amostras apresentadas na Tabela 15, agrupados pelo os métodos de obtenção.

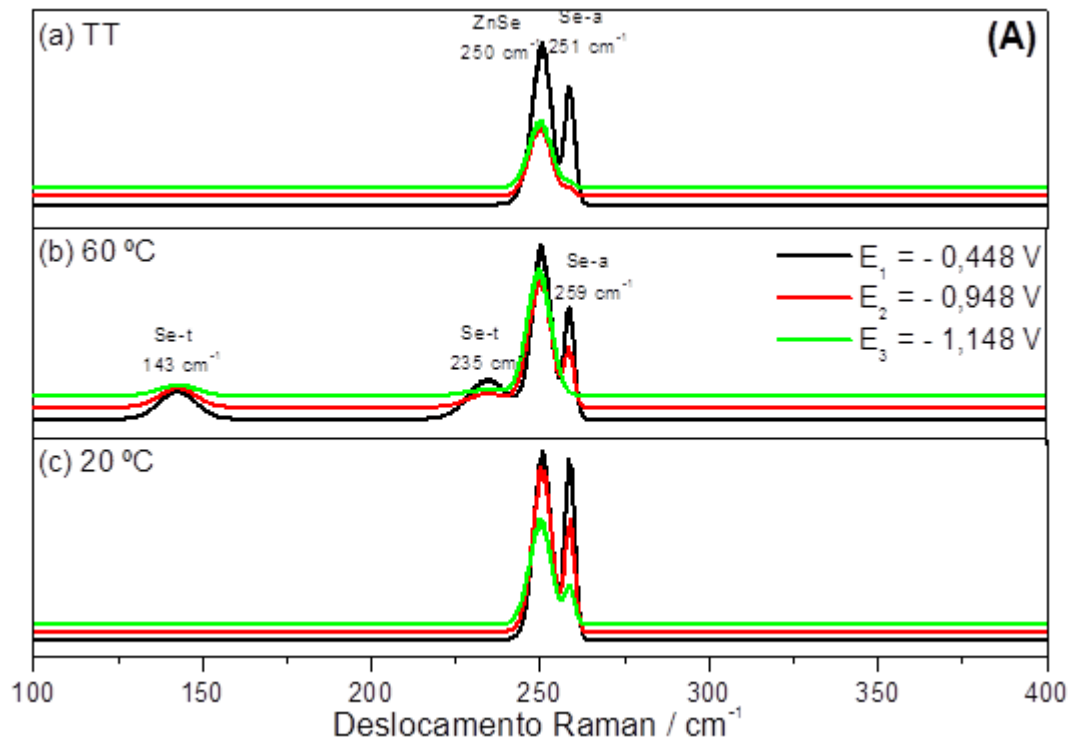


Figura 46: Espectros Raman obtidos para as amostras, apresentadas na Tabela 13, agrupadas com os potenciais utilizados em cada condição de obtenção: a 20 °C com tratamento térmico [(a) TT]; a 60 °C sem tratamento térmico [(b) 60 °C]; 20 °C sem tratamento térmico [(c) 20 °C]

Nos espectros da Figura 46 é possível identificar 3 picos que foram associados as seguintes fases: Se amorfo (Se-a 251 e 259 cm^{-1}) e ZnSe cúbico (ZnSe 250 cm^{-1}). Ainda dois outros picos são observados apenas para as três amostras obtidas a 60 °C, que foram relacionados a fase de Se tetragonal (Se-t 143 e 235 cm^{-1}).⁷¹⁻⁷³

A partir da Figura 46 observa-se que, para as amostras obtidas a 20 °C sem tratamento térmico [(c) 20 °C] e em potenciais mais negativos, há diminuição na presença do Se amorfo no filme. Entretanto nesta amostra não nota-se um

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

aumento significativo no pico referente a fase de ZnSe (251 cm^{-1}), ou seja, ao utilizar um potencial mais negativo o excesso de Se é reduzido para Se^{-2} (H_2Se ou HSe^-) e dissolvendo-se na solução e a quantidade de ZnSe depositada é praticamente a mesma. Após o tratamento térmico destas amostras [(a) TT] observa-se uma redução significativa dos picos de Se-a, indicando que durante esse tratamento o excesso de Se é evaporado das amostras, também sem alterar a quantidade de ZnSe.

Já para as amostras obtidas a $60\text{ }^\circ\text{C}$ [(b) $60\text{ }^\circ\text{C}$] observa-se que, nesta temperatura, parte do Se depositado apresenta uma estrutura do tipo trigonal além do Se amorfo, porém a relação Se-a/Se-t diminui para as amostras obtidas com potenciais mais negativos ($-0,948$; $-1,148\text{ V}$), indicando que o Se-t só é reduzido para Se^{-2} em potenciais mais negativos que o Se-a.

Nas três condições de obtenção (a), (b) e (c) é possível notar que as nove amostras apresentam uma pequena quantidade de Se (Se-a ou Se-t) nos filmes, o que indica que apesar das amostras obtidas com potenciais mais negativos ($-0,948$; $-1,148\text{ V}$) e após TT apresentarem uma relação Zn/Se próxima a um, parte do Se do filme não se encontra ligado ao Zn.

Devido a sobreposições dos picos de Se-a (250 e 259 cm^{-1}), Se-t (238 cm^{-1}) e do ZnSe (251 cm^{-1}), foram realizadas as deconvoluções dos picos para determinar as contribuições de cada fase nos espectros. Na Figura 47 são apresentadas as deconvoluções dos picos calculados pelo software do equipamento a partir dos valores de referência encontrados no banco de dados do software, para cada potencial estudado (A-C).

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

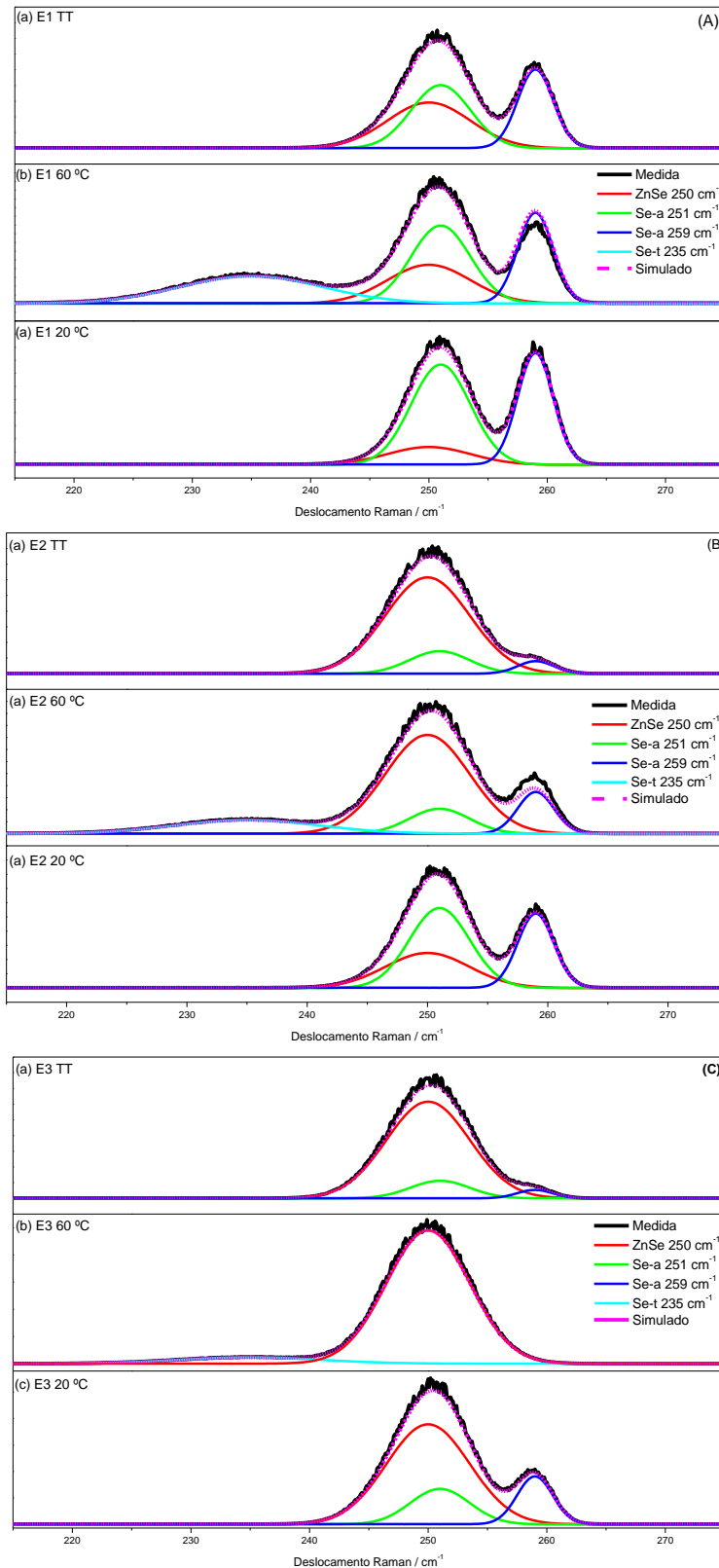


Figura 47: Deconvoluções dos espectros Raman de cada condição de obtenção (TT, 60 e 20 °C) no potencial de - 0,448 V (—) (A); - 0,948 V (—) (B); - 1,148 V (—) (C).

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se que foi possível realizar com sucesso as deconvoluções dos picos uma vez que pela somas das deconvoluções centralizadas nos picos de Se-a, Se-t e ZnSe foi possível obter uma curva simulada compatível com as curvas experimentais (—). A partir das deconvoluções contida na Figura 47 é possível notar claramente as reduções dos picos relacionados ao Se-a para as amostras obtidas a 20 °C sem e com tratamento térmico, assim como a redução para o Se-t para as amostras obtidas a 60 °C.

As amostras obtidas no potencial de -1,148 V são as que apresentam a menor quantidade de Se-a e observa-se também que 90 % do espectro é derivado da curva de ZnSe cúbico. Os espectros destas amostras, obtidas no potencial de -1,148 V, são as que apresentam uma maior contagem para ZnSe, ou seja, que apresenta uma maior quantidade de ZnSe depositado.

Por essas características foi escolhido o potencial de -1,148 V para produzir os filmes para a construção do dispositivo fotovoltaico a fim de evitar formação de material não desejado nos filmes, como grandes quantidades de Se amorfo.

3.3.7 Construção e Caracterização dos Dispositivos Fotovoltaicos *Vidro\Mo\ZnSe\CdS\ZnO\ZnO:Al; Vidro\Mo\CZTSe\ZnSe\ZnO\ZnO:Al e Vidro\Mo\ZnSe\ZnTe\ZnO\ZnO:Al*

Nesta seção serão apresentados os dados obtidos para os dispositivos que foram construídos com as junções p-n modificada, a partir da rota do dispositivo utilizado pelo grupo (*Vidro\Mo\CZTSe\CdS\ZnO\ZnO:Al*). Na sessão 2.4.6.6. se tem o detalhamento do procedimento experimental que foi otimizado pelo o grupo e adaptado para obtenção das células solares com os filmes estudado durante o período de estágio.

Na Figura 48 é apresentada uma fotografia com os três dispositivos obtidos e utilizados para a caracterização das propriedades optoeletrônica, também estão representadas as curvas I-V para as 5 regiões indicadas na fotografia para cada amostra com as junções (a) *Vidro\Mo\ZnSe\CdS\ZnO\ZnO:Al*; (b) *Vidro\Mo\CZTSe\ZnSe\ZnO\ZnO:Al* e (c) *Vidro\Mo\ZnSe\ZnTe\ZnO\ZnO:Al*

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

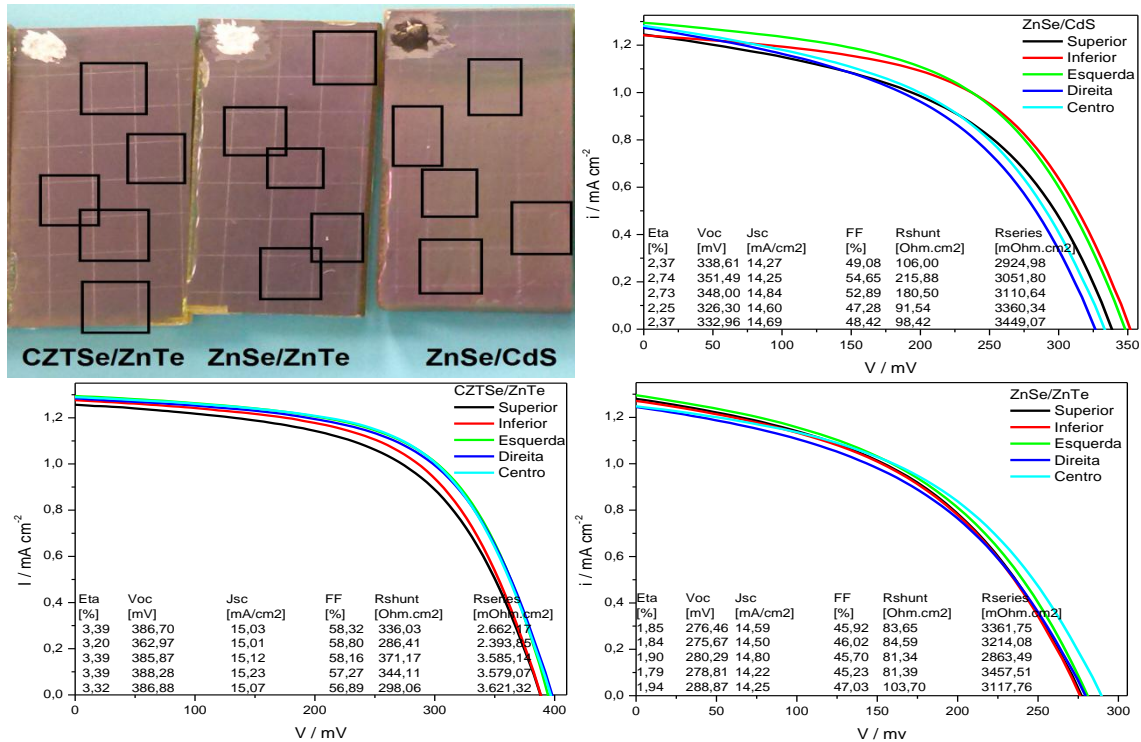


Figura 48: (a) Foto dos dispositivos obtidos destacando as regiões as quais são apresentado o gráfico de densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicado para as células com as junções (a) ZnSe/CdS; (b) CZTSe/ZnTe e (c) ZnSe/ZnTe

A partir das análises das curvas I-V de cada dispositivo na Figura 48 observa-se que as repostas obtidas, nas diferentes regiões das amostras, não apresentam variação significativa dos valores das propriedades determinadas, ou seja, os dispositivos obtidos apresentam propriedades optoeletrônicas iguais ao longo da superfície. Dessa forma, para calcular as propriedades dos dispositivos foi calculado o valor médio das cinco micro-células analisadas. Na Tabela 16 são apresentados os valores médios obtidos para cada dispositivo e do dispositivo produzido pelo grupo do IREC.⁷⁴

Observa-se que o dispositivo CZTSe/ZnTe é o que apresenta a maior eficiência de conversão e maior E_{OC} , com um valor médio de 3,34 % e 339 mV, porém esse valor é inferior do que o dispositivo produzido pelo grupo que é de 5,2 % e 656 mV. Esse fato indica que a substituição dos semicondutores da junção do dispositivo padrão do grupo pelos os filmes estudados diminui a eficiência dos dispositivos. Entretanto, ainda assim os dispositivos modificados apresentam valores de eficiência de conversão compatíveis à dispositivos que são produzidos por técnicas físicas.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 16: Valores médios das propriedades optoeletrônicas determinados a partir das curvas I-V para as células com as junções CZTSe/CdS⁷⁴ ZnSe/CdS; CZTSe/ZnTe e ZnSe/ZnTe. Eficiência de conversão (η), fator de forma (FF), densidade corrente elétrica de curto-circuito (J_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}) e resistências em série (R_s) e paralelo (R_{sh}).

	η	V_{oc}	J_{sc}	FF	R_{sh}	R_s
Junção p-n	[%]	[mV]	[mA/cm ²]	[%]	mOhm.cm ²	[mOhm.cm ²]
CZTSe/CdS	5,20	656	14,6	53,9		
ZnSe/CdS	2,49	339	14,53	50,5	138	3179
CZTSe/ZnTe	3,34	382	15,09	57,9	327	3168
ZnSe/ZnTe	1,86	280	14,47	46,0	87	3203

Apesar dos valores de J_{sc} e FF serem próximos ao do dispositivo padrão produzido pelo grupo, vale ressaltar que os dispositivos eletrodepositados apresentam valores inferiores para o V_{oc} e a baixa eficiência comparado ao dispositivo padrão. E como observado para os valores de eficiência, nota-se que os dispositivos formados por CZTSe/ZnTe é o que apresenta melhores valores para a J_{sc} e FF que são, respectivamente, de 14,53 mA cm⁻² e 57,9 %.

Por fim comparando os valores de resistências obtidas para os dispositivos modificados, nota-se que os filmes apresentam valores muito altos, que indicam que deve estar ocorrendo fuga de corrente pela superfície das células, ou difusão ao longo de discordâncias ou pequenos curto circuitos.⁷⁵

4. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que foi possível obter filmes multicamadas de ZnSe ou codepósitos de ZnSe e ZnTe com morfologia, composição, estequiometria e propriedades ópticas dependentes das condições de deposição, tais como razão molar dos íons, pH, temperatura do banho e tratamento térmico da amostra.

Análise dos difratogramas de raios-X das multicamadas de ZnSe indicam a formação de uma fase cúbica de ZnSe com a presença de microcristalitos e de Se⁰. O *band gap* das multicamadas de Zn/Se e Se/Zn variaram de 2,6 a 2,8 eV dependendo das condições de deposição, sendo maior quando as multicamadas são do tipo Zn/Se. Os valores obtidos estão de acordo com os obtidos na literatura para filmes finos de ZnSe e são maiores do que os de ZnSe massivo (2,58 eV), sendo este fato normalmente atribuído a estruturas nanocristalinas.

Para o sistema de ZnTe constatou-se pela codeposição foi possível obter a formação de um filme com maior quantidade de zinco quando se aumentava a concentração do Zn na solução. Esses materiais apresentaram *band gap* de 2,28 eV, valores esses próximos aos dos ZnTe produzidos por outras técnicas. A fotocorrente do material foi proporcional à maior quantidade de Zn na composição do filme e um acréscimo de 4% de Zn no depósito fez com que a fotocorrente dobrasse seu valor.

Valores *band gap* de 3,02-3,08 eV foram obtidos na deposição de ZnTe por multicamadas os quais não apresentaram resposta para fotocorrente. Estes valores que não foram ainda descritos na literatura e concluiu-se que não houve formação do composto ZnTe. Para os filmes de ZnSe concluiu-se que assim como a fotocorrente, o número de portadores aumenta conforme a estequiometria do filme se aproxima da razão de 1:1 e o tratamento térmico ou a deposição a 60° C melhora a estequiometria dos filmes de ZnSe.

Com as análises dos espectros de Micro-Raman para as amostras de ZnSe foi possível concluir que os filmes estudados apresentaram fases cúbicas do ZnSe assim como fase de Se amorfo para as amostras obtidas em condições normais e uma quantidade menor para as obtidas com TT, já as amostras obtidas a 60 °C apresentaram também uma quantidade de fase de Se tetragonal. Como os filmes de ZnSe e de ZnTe obtidos neste trabalho eram do tipo p e n, respectivamente

CAPÍTULO IV: CONCLUSÕES

foi possível construir três diferentes dispositivos com junção p-n: Vidro\Mo\ZnSe\CdS\ZnO\ZnO:Al; Vidro\Mo\CZTSe\ZnSe\ZnO\ZnO:Al e Vidro\Mo\ZnSe\ZnTe\ZnO\ZnO:Al. Conclui-se que a substituição dos semicondutores da junção do dispositivo padrão do grupo pelos os filmes estudados diminui a eficiência dos dispositivos, porém, ainda assim, os dispositivos modificados apresentam valores de eficiência de conversão compatíveis à dispositivos que são produzidos por técnicas físicas, o que é um resultado bastante promissor, pois os eletrodepósitos são mais facilmente produzidos e com menor custo, como era um dos objetivos do trabalho. Com os valores de resistências em série e paralelo obtidas para os dispositivos modificados, conclui-se que um dos possíveis motivos do menor desempenho destes é que pode estar ocorrendo fuga de corrente pela superfície das células, ou difusão ao longo de discordâncias ou pequenos curtos circuitos devido a defeitos de rede, característico por dispositivos construído por eletrodeposição e que uma melhora na cristalinidade dos filmes pode melhorar eficiência.

De forma geral pode-se concluir que é possível obter filmes finos de semicondutores de ZnSe e ZnTe por eletrodeposição com composição, propriedades optoeletrônicas e morfologia controladas para aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

CAPÍTULO V: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ International Energy Statistics. Iniciativa: U.S. Energy Information Administration. Disponível em: <<http://goo.gl/s09FD1>> . Acessado em 12 dezembro 2013
- ² BOEHMER-CHRISTIANSEN, S.; "Energy at the crossroads: global perspectives and uncertainties 2003" *Int. J. Climatology* **26-9** 1281 2006
- ³ HODES, G., in: I. Rubinstein (Ed.), *Physical electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Marcel Dekker Inc., New York, (1995) 515.
- ⁴ YANGA, V.; ZOUA, R.; HUOA, F.; CAIA, D.; XIAOB, D.; "Preparation and characterization of Ti/SnO₂-Sb₂O₃-Nb₂O₅/PbO₂ thin film as electrode material for the degradation of phenol" *J. Hazard. Mater.* **164** 367 2009.
- ⁵ MANN, O.; PAN, G-B.; FREYLAND, W.; "Nanoscale electrodeposition of metals and compound semiconductors from ionic liquids" *Electrochim. Acta* **54** 2487 2009.
- ⁶ FULOP, T.; BEKELE, C.; LANDAU, U.; ANGUS, J.; KASH, K.; "Electrodeposition of polycrystalline InSb from aqueous electrolytes" *Electrodeposition of polycrystalline InSb from aqueous electrolytes* *Thin Solid Films* **449** 1 2004.
- ⁷ CARRAROA, C.; MABOUDIANA, R.; MAGAGNINB, L.; "Metallization and nanostructuring of semiconductor surfaces by galvanic displacement processes" *Surf. Sci. Rep.* **62** 499 2007.
- ⁸ KLEIN, J.D.; HERRICK, R.D.; PALMER, D.; SAILOR, M.J.; BRUMLIK, C.J.; MARTIN, R.C.; "Electrochemical Fabrication of Cadmium Chalcogenide Microdiode Arrays," *Chem. Mater.*, **5** 902 1993.
- ⁹ STRELTSOV, E.A.; OSIPOVICH, N.P.; IVASHKEVICH, L.S.; LYAKHOV, A.S.; SVIRIDOV, VV "Electrochemical deposition of PbSe films" *Electrochim. Acta*, **43** 869 1998.
- ¹⁰ CHAURE, N.B.; BORDAS, S.; SAMANTILLEKE, A.P; CHAURE, S.N.; HAIGH, J.; DHARMADASA, I.M.; "Investigation of electronic quality of chemical bath deposited cadmium sulphide layers used in thin film photovoltaic solar cells" *Thin Solid Films*, **437** 10 2003.
- ¹¹ STRELTSOV, E.A.; POZNYAK, S.K.; OSIPOVICH, N.P.; "Photoinduced and dark underpotential deposition of lead on selenium" *J. Electroanal. Chem.*, **518** 103 2002.
- ¹² IVANOV, D.K.; OSIPOVICH, N.P.; POZNYAK, S.K.; STRELTSOV, E.A.; "Electrochemical preparation of lead-doped amorphous Se films and underpotential deposition of lead onto these films " *Surf. Sci.* **532** 1092 2003.
- ¹³ BOUROUSHIAN, M.; KOSANOVIC, T.; LOIZOS, Z.; SPYRELLIS, N.; "Electrochemical formation of zinc selenide from acidic aqueous solutions" *J. Solid State Electrochem.* **6-4** 272 2002.
- ¹⁴ CALLISTER, J. W.D. *Materials Science and Engineering an Introduction*. 15nd ed. New York, John Wiley & Sons, 1999, 871 p.
- ¹⁵ GOWRISH, K.R.; KASTURI, V.B.; SHIVAKUMAR, G.K.; "Studies on vacuum deposited p-ZnTe/n-ZnSe heterojunction diodes" *Solid-State Electron.*, **54-8** 787 2010.
- ¹⁶ GUEYMARD, C.A.; "Reference solar spectra: Their evolution, standardization issues, and comparison to recent measurements" *Adv. Space Res.*, **37** 323 2006.

CAPÍTULO V: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹⁷ BOIADJIEVA, T.; MONEV, M.; TOMANDL, A.; KRONBERGER, H.; FAFILEK, G.; "Electrochemical studies on Zn deposition and dissolution in sulphate electrolyte" *J Solid State Electrochem.*, **13** 671 2009.
- ¹⁸ CABRAL, M.F.; PEDROSA, V.A.; MACHADO, S.A.S.; Deposition of selenium thin layers on gold surfaces from sulphuric acid media: Studies using electrochemical quartz crystal microbalance, cyclic voltammetry and AFM" *Electrochim. Acta*, **55** 1184 2010.
- ¹⁹ KOWALIK, R.; FITZNER K., "Analysis of the mechanism for electrodeposition of the ZnSe phase on Cu substrate" *J Electroanal. Chem.*, **633** 78 2009
- ²⁰ CHUBENKO, E.B.; KLYSHKO, A.A.; PETROVICH, V.A.; BONDARENKO V.P.; "Electrochemical deposition of zinc selenide and cadmium selenide onto porous silicon from aqueous acidic solutions" *Thin Solid Films*, **517** 5981 2009.
- ²¹ MANZOLI, A.; EGUILUZ, K.I.B.; SALAZAR-BANDA, G.R.; MACHADO S.A.S.; "Electrodeposition and characterization of undoped and nitrogen-doped ZnSe films" *Mater. Chem. Phys.*, **121** 58 2010.
- ²² SAMEER, S.D.M.; SINGH, K.; "Electrodeposition of (ZnSe:colloidal HgS) composite and their photoelectrochemical characterization" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93** 1202 2009.
- ²³ RAJ, A.M.E.; DELPHINE, S.M.; SANJEEVIRAJA, C.; JAYACHANDRAN, M.; "Growth of ZnSe thin layers on different substrates and their structural consequences with bath temperature" *Physica B*, **405** 2485 2010.
- ²⁴ GUDAGE, Y.G.; DESHPANDE, N.G.; ABHAY, A.S.; SHARMA, R.; "Room temperature electrosynthesis of ZnSe thin films" *J. Alloys Compd*, **488** 157 2009,
- ²⁵ ZHANG, X.; SHI, X.; WANG, C.; "Optimization of electrochemical aspects for epitaxial depositing nanoscale ZnSe thin films" *J. Solid State Electrochem*, **13-3** 469 2009.
- ²⁶ RIVEROS, G.; LINCOT, D.; GUILLEMOLES, J.F.; HENRÍQUEZ, R.; SCHREBLER, R.; CORDOVAAND, R.; GOMEZ, H.; "Redox and solution chemistry of the SeSO₃²⁻-Zn-EDTA²⁻ system and electrodeposition behavior of ZnSe from alkaline solutions" *J. Electroanal. Chem*, **558** 9 2003.
- ²⁷ XIE, Y.; SU, H.; LI, B.; QIAN, Y.; "A direct solvothermal route to nanocrystalline selenides at low temperature" *Mater. Res. Bull.*, **35-3** 459 2000.
- ²⁸ LOKHANDE, C.D.; PATIL, P.S.; ENNAOUI, A.; TRIBUTSCH, H.; "Chemical bath ZnSe thin films: deposition and characterisation" *Appl. Surf. Sci.*, **123** 294 1998.
- ²⁹ RIVEROS, G.; GOMEZ, H.; HENRIQUEZ, R.; SCHREBER, R.; MAROTTI, R.E.; DALCHIELE, E.A.; "Electrodeposition and characterization of ZnSemiconductor thin films " *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **70** 255 2001
- ³⁰ SOUNDESWARAN, S.; KUMAR, O.S.; DHANASEKARAN, R.; RAMASAMY, P.; KUMARESEN, P.; ICHIMURA, M.; "Growth of ZnSe thin films by electrocrystallization technique" *Mater. Chem. Phys.*, **82** 268 2003
- ³¹ THANIKAIKARASAN, S.; SAHAYA-SHAJAN, R.; DHANASEKARAN, V.; MAHALINGAM, T.; "X-ray line broadening and photoelectrochemical studies on CdSe thin films" *J Mater Sci* **46-11** 4034 2011.

CAPÍTULO V: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ³² BIÇER, M.; ŞIŞMAN, I.; "Electrodeposition and growth mechanism of SnSe thin films" *Appl. Surf. Sci.* **257** 2944 2011.
- ³³ CHEN, Z.; HANB, L.; WANB, L.; ZHANGA, C.; NIUA, H.; XUA, J.; "Cu₂ZnSnSe₄ thin films prepared by selenization of co-electroplated Cu–Zn–Sn precursors" *Appl. Surf. Sci.* **257-20** 8490 2011.
- ³⁴ MAHALINGAM, T.; DHANASEKARAN, V.; CHANDRAMOHAN, R.; RHEE, H.; "Microstructural properties of electrochemically synthesized ZnSe thin films" *J. Mater Sci* **47** 1950 2011.
- ³⁵ JUŠKĖNAS, R.; AVIŽINIS, D.; KALINAUSKAS, P.; SELSKIS, A.; GIRAITIS, R.; PAKŠTAS, V.; KARPAVIČIENĖ, V.; KANAPECKAITĖ, S.; MOCKUS, Z.; KONDROTAS, R.; "XRD, SEM and photoelectrochemical characterization of ZnSe electrodeposited on Cu and Cu–Sn substrates" *Electrochim. Acta* **70** 118 2012.
- ³⁶ CHEN, Z.; HAN, L.; WAN, L.; ZHANG, C.; NIU, H.; XU, J.; "Cu₂ZnSnSe₄ thin films prepared by selenization of co-electroplated Cu–Zn–Sn precursors" *Appl. Surf. Sci.* **257** 8490 2011.
- ³⁷ MOHAMAD, S.A.; BASIRUN, W.J; IBRAHIM, Z.A.; AROF, A.K.; "Structure Characterization of Electrodeposited Zinc Selenide Thin Films" *Adv. Mater. Res.* **264-265** 732 2011
- ³⁸ DISO, D.; FAUZI, F.; ECHENDU, O.K.; WEERASINGHE, A.R.; DHARMADASA, I.M.; "Electrodeposition and characterization of ZnTe layers for application in CdTe based multi-layer graded bandgap solar cells" *J. Phys.* **286** 012040 2011
- ³⁹ MAHALINGAM, T.; JOHN, V.S; RAVI, G.; SEBASTIAN, P.J.; "Characterization of Electrosynthesized ZnTe Thin Films" *Cryst. Res. Technol.* **37-4** 329 2002
- ⁴⁰ MAHALINGAM, T.; DHANASEKARAN, V.; SUNDARAM, K.; KATHALINGAM, A.; RHEE, J.K.; "Characterization of electroplated ZnTe coatings" *J. Int. Ionics* **18**, 299 2011.
- ⁴¹ LIU; Y.; ZHANG, X.; LIU, R.; YANG, R.; LIU, C.; CAI, Q.; "Fabrication and photocatalytic activity of high-efficiency visible-light-responsive photocatalyst ZnTe/TiO₂ nanotube arrays" *J Solid State Chem.* **184** 684 2011
- ⁴² AL-BAT'HI, S.; BUHARI, K.; LATIFF, M.I.; "Zinc-Based Semiconductors/Polymer Thin Films Junction for Photovoltaic Application" *Int. J. Photoenergy* **2012** 748383 2012.
- ⁴³ MURASE, K.; SUZUKI, T.; UMENAKA, Y.; HIRATO, T.; AWAKURA, Y.; "Thermodynamics of Cathodic ZnTe Electrodeposition Using Basic Ammoniacal Electrolytes: Why CdTe Can Deposit While ZnTe Cannot" *High Temp. Mater. Proc.* **30-4** 451 2011.
- ⁴⁴ GONZALEZVELASCO, J; "The Linear Sweep Voltametric Method – an Application to the Study of Reversible and Irreversible-Processes" *Electroanalysis* **6-9** 711 1994
- ⁴⁵ AMBILY, S.; MENOS, C.S.; "Determination of the thermal activation energy and optical *band gap* of cobalt phthalocyanine thin films" *Mater. Lett.*, **34** 124 1998.
- ⁴⁶ MANZOLI, A; EGUILUZ, K.I.B.; SALAZAR-BANDA, G.R.; MACHADO S.A.S.; "Electrodeposition and characterization of undoped and nitrogen-doped ZnSe films" *Mater. Chem. Phys.* **121** 58 2010.

CAPÍTULO V: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ⁴⁷ LEMASSON, P.; DALBERA, J.P.; GAUTRON, J. "Flat band potential determination of an electrolyte/semiconductor junction by an electro-optical method" *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 6296.
- ⁴⁸ ZIEGLER, J.C.; REITZLE, A.; BUNK, O.; ZEGENHAGEN, J.; KOLB, D.M.; "Metal deposition on n-Si(111):H electrodes" *Electrochim. Acta*, **45** 4599 2000.
- ⁴⁹ HAHN, B.P.; STEVENSON, K.J.; "Cathodic electrodeposition of mixed molybdenum–selenium oxides" *J. Electroanal. Chem.*, **638** 151 2010
- ⁵⁰ SALAKHOVA, E.A.; "ELECTRODEPOSITION OF THIN RE–SE FILMS" *Inorg. Mater.*, **39** 99 2009
- ⁵¹ SANCHES, L. S.; Eletrodeposição de Ligas binárias e ternárias de Mo. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2008. Tese de doutorado, 123 p
- ⁵² TAGUCCHI, A.; Estudo do processo de deposição de ligas de Zn-Sn. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2010. Dissertação de mestrado, 78 p
- ⁵³ MURALI, K. R.; AUSTINE, A.; "Photoelectrochemical properties of brush plated Cd x Zn1-x Se films" *J Mater Sci: Mater Electron* **20** 92 2009
- ⁵⁴ FERNANDES, V. C.; Estudo do processo de deposição de filmes fino de ZnSe e PbS. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2008. Tese de doutorado, 143 p
- ⁵⁵ MANZOLI, A.; EGUILUZ, K.I.B.; SALAZAR-BAND, G.R.; MACHADO, S.A.S; "Electrodeposition and characterization of undoped and nitrogen-doped ZnSe films" *Mater. Chem. Phys.* **121** 58 2010.
- ⁵⁶ OKEREKE, N.A.; EKPUNOBI; A.J.; "ZnSe buffer layer deposition for solar cell application" *J.Non-Oxide Glasses* **3-1** 31 2011
- ⁵⁷ HUŞ, Ş. M.; Physical properties of CdSe thin films produced by thermal evaporation and e-beam techniques. Graduate School of Natural and Applied Sciences - Universidade Técnica do Oriente Médio – Turquia, 2006. Dissertação de mestrado, 84p.
- ⁵⁸ CALHOUN, L.C.; PARK, R.M.; "Doping of ZnSe during molecular beam epitaxial growth using an atomic phosphorus source" *J. Appl. Phys.* **85-1** 490 1999
- ⁵⁹ DANDREA, R.G.; DUKE, C.B.; "Design of ohmic contacts to p-ZnSe" *Appl. Phys. Lett.* **64** 2145 1994.
- ⁶⁰ BAYLERE, H.C.; KOSE, S.; BILGIN, v.; *In: Blue Laser Light Symp.*, 1998, p. 516.
- ⁶¹ FLOWERS, B.H.; WADE, T.L.; GARVEY, J.W.; LAY, M.; HAPPEK, U.; STICKNEY, J.L; "Atomic layer epitaxy of CdTe using an automated electrochemical thin-layer flow deposition reactor" *J. Electroanal. Chem.* **525** 273 2002.
- ⁶² GRAHN, H.T.; **Introduction to semiconductor physics**. Singapore: World Scientific, c1999. 183 p
- ⁶³ KUMAR, S.R.; NUTHALAPATI M.; MAITY, "Development of nanocrystalline ZnSe thin film through electrodeposition from a non-aqueous solution" *J. Scr. Mater.* **67** (2012) 396.

CAPÍTULO V: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ⁶⁴ CHUBENKO, E.B.; KLYSHKO, A.A; PETROVICH, V.A.; BONDARENKO, V.P.; "Electrochemical deposition of zinc selenide and cadmium selenide onto porous silicon from aqueous acidic solutions" *Thin Solid Films* **517** (2009) 5981.
- ⁶⁵ BOUROUSHIAN, M.; KOSANOVIC, T.; SPYRELLI, N.; "Electrochemical formation of zinc selenide from acidic aqueous solutions" *J. Solid State Electrochem.* **9** (2005) 55.
- ⁶⁶ NATARAJAN, C.; SHARON, M.; LÉVY-CLÉMENT, C.; NEUMANN-SPALLART, M.; "Electrodeposition of Zinc Selenide" *Thin Solid Films* **237** (1994) 118.
- ⁶⁷ GROMBONII, M. F.; MASCARO, L.H.; KASTEIN, T.C.; MATOS, R.; "Characterisation and optical properties of ZnSe thin films obtained by electrodeposition technique" *ECS trans.* **43** (2011) 211.
- ⁶⁸ MURALI, K. R.; AUSTINE, A.; Photoelectrochemical properties of brush plated Cd x Zn1-x Se films" *J Mater Sci: Mater Electron* **20** 92 2009.
- ⁶⁹ OKEREKE, N.A.; EKPUNOBI; A.J.; "ZnSe buffer layer deposition for solar cell application" *J. Non-Oxide Glasses* **3-1**(2011) 31.
- ⁷⁰ DEPUYDT, J.M.; HAASE, M.A.; CHENG, H.; POTTS, J.E.; "Characteristics of p-type ZnSe Layers Grown by Molecular Beam Epitaxy with Radical Doping" *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 1103.
- ⁷¹ FAIRBROTHER, A; FONTANÉ, X.; IZQUIERDO-ROCA, V; ESPÍNDOLA-RPDRÍGUEZ M.; LÓPEZ-MARINO S.; PLACIDI M.; CALVO-BARRIO L.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, A.; SAUCEDO, E.; "On the formation mechanisms of Zn-rich Cu₂ZnSnS₄ films prepared by sulfurization of metallic stacks" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **112** (2013) 97
- ⁷² REDINGER,A.; HÖNES,K.; FONTANÉ, X.; IZQUIERDO-ROCA, V.; SAUCEDO, E.; VALLE, N.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, A.; SIEBENTRITT, S.; "Detection of a ZnSecondary phase in coevaporated Cu₂ZnSnSe₄ thin films" *Appl. Phys. Lett.* **98**, (2011) 101907
- ⁷³ PINTO, A.H.; LEITE, E.R; LONGO, E.; CAMARGO, E.R.; "Crystallization at room temperature from amorphous to trigonal selenium as a by product of the synthesis of water dispersible zincselenide" *Mater. Lett.* **87** (2012) 62.
- ⁷⁴ FAIRBROTHER, A; GARCÍA-HEMME, E; IZQUIERDO-ROCA, V; FONTANÉ, X.; PULGARÍN-AGUDELO, F.A.; VIGIL-GALÁN, O.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, A.; SAUCEDO, E.; "Development of a Selective Chemical Etch To Improve the Conversion Efficiency of Zn-Rich Cu₂ZnSnS₄ Solar Cells" *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 8018.
- ⁷⁵ LORENZO, E. **Electricidad solar: ingeniería de los sistemas fotovoltaicos**.Progensa, Espanha. 1994. 337 p.