



Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física

Produção e caracterização de filmes finos de ZnO^\dagger

Dissertação de Mestrado

Luciane Janice Venturini da Silva

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. Lucio Strazzabosco Dorneles e apresentada ao Curso de Mestrado em Física da Universidade Federal de Santa Maria como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Santa Maria, RS, Brasil

2010

[†]Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

Produção e caracterização de filmes finos de ZnO

por

Luciane Janice Venturini da Silva

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Física da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Física**

Orientador: Prof. Dr. Lucio Strazzabosco Dorneles

Santa Maria, RS, Brasil

2010

©2010

Todos os direitos reservados a Luciane Janice Venturini da Silva.

A reprodução de parte ou do todo deste trabalho só poderá ser realizada com autorização por escrito do autor.

Endereço: Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos, Departamento de Física, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Faixa de Camobi, km 9, Santa Maria, RS, CEP 97105-900.

Telefone: +55(55)3220-8618, +55(55)9656-6686

E-mail: lucivt80@yahoo.com.br

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação:

Produção e caracterização de filmes finos de ZnO

elaborada por

Luciane Janice Venturini da silva

como requisito parcial para a obtenção do título de

MESTRE EM FÍSICA

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Lucio Strazzabosco Dorneles - Orientador, UFSM

Prof. Dr. André Gündel, UNIPAMPA/ Bagé

Prof. Dr. Eleonir João Calegari, UFSM

Santa Maria, 26 novembro de 2010.

Dedico esta Dissertação a quem devoto amor incondicional... Meus pais e Luciano

Agradecimentos

A Deus em primeiro lugar, por todo cuidado e dedicação para com a minha vida.

A minha família, que durante toda minha vida me incentivaram a buscar todos os meus sonhos e fizeram de tudo para que os mesmos se tornassem realidade.

A Luciano, que sempre me amparou com carinho e afeto ao longo deste período, pela paciência e compreensão sem reclamar em quase nenhum momento.

Ao Prof. Lucio Dorneles um agradecimento especial pela orientação, incentivo, atenção, paciência com que compartilhou seus conhecimentos e experiências durante as etapas deste trabalho, pela disposição em sanar minhas dúvidas e por tudo que aprendi em sua companhia.

A todos os Professores e colegas do LMMM, que de uma forma ou de outra, contribuíram com sugestões para a realização deste trabalho, meus sinceros e grandiosos agradecimentos. Em especial a Matheus, Vivian, Fábio, Thiago, Josué, Danusa, Dieivase e Paloma, pelo intermédio nas medidas de difração de raios-X, pela orientação com o Latex e pelas discussões e paciência em todas as etapas deste trabalho.

Ao Prof. André Gündel, do Grupo de Magnetismo da Universidade Federal do Pampa, que gentilmente disponibilizou o sistema de eletrodeposição para a produção das amostras, pelas medidas de AFM e pelas discussões sobre eletroquímica.

A Tuanny, pelas valiosas discussões e sugestões pertinentes para a realização deste trabalho e pelas eletrodeposições de ZnO.

A Saionara, pela disposição a ajudar.

A CAPES pelo apoio financeiro no desenvolvimento do trabalho.

Enfim, é com grande estima que agradeço a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

“Só é útil o conhecimento que nos torna melhores.”

Sócrates

Resumo

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós Graduação em Física
Universidade federal de Santa Maria

Produção e caracterização de filmes finos de ZnO

AUTOR: LUCIANE JANICE VENTURINI DA SILVA
ORIENTADOR: LUCIO STRAZZABOSCO DORNELES
Data e Local da Defesa: Santa Maria, 26 de novembro de 2010

Dentre os óxidos semicondutores, o ZnO tem recebido considerável atenção como um material promissor para diversas aplicações em dispositivos opto-eletrônicos devido a sua alta transparência óptica na faixa do visível e boa condutividade elétrica alcançada por dopagem com elementos adequados.

O presente trabalho, desenvolvido parte no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos Nanoestruturados (UNIPAMPA/BAGÉ) e parte no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (UFSM), teve como objetivo principal o desenvolvimento de um procedimento experimental de eletrodeposição potenciostática de filmes finos de ZnO visando possíveis aplicações em células solares, utilizando-se 0.1M de solução aquosa de nitrato de zinco.

A técnica de eletrodeposição consiste no crescimento de determinado material sobre um substrato sólido através de reações eletroquímicas e surge como uma alternativa às técnicas tradicionais (sputtering, sol-gel, spray-pirólise) de produção de filmes finos. Além de ser relativamente de fácil implementação e tem baixo custo de produção.

Os filmes finos de ZnO foram depositados sobre substratos de Au (111), obtidos a partir de CD-Rs comerciais (CDtrodos). Utilizou-se a técnica de voltametria para análise dos processos eletroquímicos envolvidos e para estabelecer as regiões de potenciais adequadas para crescimento dos filmes. Os depósitos de ZnO foram caracterizados utilizando as técnicas de difração de raios-X e microscopia de força atômica (AFM).

Palavras-chave: filmes finos de óxido condutor transparente; óxido de zinco; eletrodeposição; células solares; Lei de Vegard.

Abstract

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós Graduação em Física
Universidade federal de Santa Maria

Production and characterization of ZnO thin films

AUTOR: LUCIANE JANICE VENTURINI DA SILVA
ORIENTADOR: LUCIO STRAZZABOSCO DORNELES
Date and Place: Santa Maria, November, 26th, 2010

Among the semiconducting oxides, ZnO has received considerable attention as a promising material for several applications in optoelectronic devices due to its high optical transparency in the visible range and good electrical conductivity achieved by doping with suitable elements.

The present work, part developed in the Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos Nanoestruturados (UNIPAMPA/BAGÉ) and part in the Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (UFSM), aimed mainly the development of an experimental procedure of ZnO thin films potentiostatic electrodeposition using 0.1 M aqueous solution of zinc nitrate seeking potential applications in solar cells.

The electrodeposition technique is the growth of certain material on a solid substrate by electrochemical reactions and emerges as an alternative to traditional techniques (sputtering, sol-gel, spray pyrolysis) production of thin films. Besides being relatively easy to implement and has low production cost.

The ZnO thin films were deposited on Au (111) substrates, obtained from commercial CD-Rs (CDtrodos). Voltammetry technique was used for the electrochemical processes involved analysis and to establish suitable areas of potential for films growth. ZnO deposits were characterized by X-ray diffraction and atomic force microscopy (AFM) techniques.

RESUMO

keywords: thin films of transparent conducting oxide; zinc oxide; electrodeposition; solar cells; Vegard's law

Sumário

1	Filmes Finos de Óxido de Zinco (ZnO)	p. 10
1.1	Filmes Finos de Óxidos Condutores e Transparentes	p. 10
1.2	Óxido de Zinco (ZnO)	p. 11
1.3	Materiais Semicondutores	p. 12
1.4	Células solares - Breve Histórico da Tecnologia	p. 14
1.4.1	Efeito Fotovoltaico	p. 14
1.4.2	Tipos de Células Solares	p. 16
1.4.2.1	Células solares de Si Monocristalino	p. 16
1.4.2.2	Células Solares de Si Policristalino	p. 17
1.4.2.3	Células Solares de Filmes Finos	p. 17
2	Eletrodeposição	p. 20
2.1	Regimes de Deposição	p. 21
2.2	Mecanismos de Eletrodeposição	p. 21
2.3	Nucleação e Crescimento	p. 24
3	Procedimentos Experimentais	p. 26
3.1	Sistema de eletrodeposição dos Filmes	p. 26
3.1.1	Produção dos substratos de Au(111) a partir de CD-Rs comerciais	p. 28
3.2	Técnicas Eletroquímicas	p. 30
3.2.1	Voltametria Cíclica	p. 30
3.2.2	Deposição Potenciostática	p. 31

3.3	Caracterização Estrutural e Morfológica dos Filmes de ZnO	p. 33
3.3.1	Difração de Raios-X	p. 33
3.3.2	Microscopia de Força Atômica	p. 35
4	Resultados e Discussão	p. 37
4.1	Caracterização dos Substratos de Au(111)	p. 37
4.2	Caracterização dos Filmes de ZnO crescidos por eletrodeposição potenciostática	p. 39
4.2.1	Caracterização Eletroquímica	p. 39
4.2.2	Caracterização por difração de raios-X	p. 41
4.2.3	Caracterização por Microscopia de Força Atômica - AFM	p. 44
5	Conclusões	p. 47
6	Perspectivas	p. 48
7	Apêndice	p. 49
7.1	A Lei de Vegard e o comportamento da constante de rede	p. 49
	Referências	p. 52

Tabela 1: Parâmetros de deposição dos filmes produzidos.

Amostras	Tempo de Deposição (s)	Potencial de Deposição (V)	AFM	Raman
----------	------------------------------	----------------------------------	-----	-------

1 Filmes Finos de Óxido de Zinco (ZnO)

1.1 Filmes Finos de Óxidos Condutores e Transparentes

Nos últimos 50 anos, os filmes de óxidos condutores e transparentes (TCO) têm sido extensivamente investigados principalmente pela sua potencialidade para utilização em aplicações tecnológicas relacionadas à dispositivos opto-eletrônicos [8].

Holland, em 1958 [9] publicou a primeira aplicação de materiais condutores e transparentes, como elementos aquecedores de vidro, permitindo desembaçá-los, e posteriormente inúmeras outras aplicações foram desenvolvidas.

Para ser considerado um bom TCO, os filmes finos devem apresentar uma boa performance em termos de transmitância ótica (80%) na região visível do espectro e baixa resistividade elétrica ($10^{-3} - 10^{-4} \Omega.cm$) além de exibirem boa estabilidade química e reprodutibilidade. Existem dois tipos de materiais condutores elétricos e transparentes à radiação visível, nesta classe de filmes, destacam-se: os filmes metálicos (com espessura $< 100 \text{ \AA}$) e os filmes de óxidos semicondutores. Os exemplos clássicos de óxidos metálicos transparentes e condutores são os óxidos de índio dopado com estanho ($In_2O_3 : Sn$) conhecido como ITO, o óxido de estanho dopado com flúor ($SnO_2 : F$) e o ZnO.

O ZnO é um dos óxidos condutores transparentes mais estudados nos últimos anos, devido à combinação de algumas propriedades de interesse, como alta estabilidade química, boas características elétricas, óticas e gap de banda largo. Além do que, pode ser crescido em uma variedade de substratos por meio de diversos métodos de deposição.

A evolução tanto da compreensão primordial de suas estruturas física e química como das técnicas de obtenção dos filmes, tem produzido resultados promissores. A alta condutividade elétrica e elevada transmitância na faixa de comprimento de onda do visível destes materiais, como já citado anteriormente, associadas a boa aderência em diferentes

substratos, tem contribuído para uma ampla gama de aplicações, além de viabilizar a substituição de diversos materiais com a mesma eficiência, porém com redução de custos [10]. Diversas pesquisas tem sido realizadas para o desenvolvimento de TCOs alternativos e de baixo custo, visando a substituição do ITO. A elevação progressiva do consumo de dispositivos optoeletrônicos limita a utilização deste, principalmente pela raridade do elemento índio (In).

1.2 Óxido de Zinco (ZnO)

O ZnO é um material de grande interesse tecnológico e amplamente utilizado nas últimas décadas devido as suas inúmeras aplicações tais como em confecção de filmes finos para dispositivos ópto-eletrônicos [11], células solares [12], diodos emissores de luz [13], fabricação de lasers no ultra-violeta [14] e sensores [15].

O ZnO é um sólido pertencente à classe dos semicondutores intrínsecos do tipo n, com um *gap* de energia da ordem de 3.2 eV à temperatura ambiente [2]. Caracteriza-se como composto sem estequiometria definida por exibir metal em excesso ($Zn_{1+x}O$) ou deficiência em oxigênio (ZnO_{1-x}) [16], sendo que o zinco incorpora-se na estrutura cristalina do ZnO como átomos intersticiais (Zn_i) e o oxigênio como vacâncias. Estes defeitos presentes na estrutura cristalina do ZnO ionizam-se e doam elétrons para a banda de condução, caracterizando-no como um material semicondutor intrinsecamente do tipo-n [17].

ZnO exibe propriedades ópticas interessantes [18], alta estabilidade química e excelentes propriedades duais de piroeletricidade e piezoeletricidade [19]. Trata-se de um material transparente à luz visível, com ponto de fusão de aproximadamente 1975°C [20], de alta abundância natural e baixa toxicidade [21]. Sob a forma de cristal tem densidade de aproximadamente 5.6 g/cm³, e é termocrômico, ou seja, muda de cor ao ser aquecido e retorna a cor original quando resfriado.

O ZnO cristaliza-se em uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita [22], com dois parâmetros de rede $a = b \neq c$, sendo $a = 3.252 \text{ \AA}$ e $c = 5.206 \text{ \AA}$ na razão $c/a = 1.633$. A figura 1 mostra a estrutura wurtzita do cristal de ZnO.

A condição de semicondutor do tipo-n, proporciona ao ZnO a facilidade em incorporar impurezas aceitadoras em sua rede, gerando defeitos. Tais defeitos também podem surgir devido a processos de migração de átomos do próprio composto nos interstícios.

Com o propósito de reduzir a resistividade elétrica, filmes finos de ZnO geralmente são

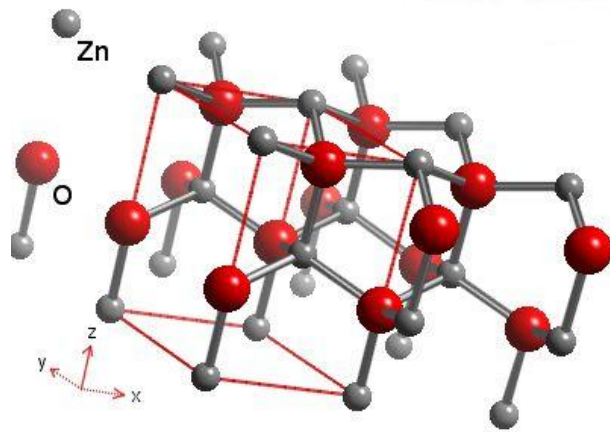


Figura 1: Estrutura cristalina do ZnO, as esferas em cinza representam átomos de Zinco e as esferas em vermelho são os átomos de Oxigênio. (Adaptado de [23]).

dopados com elementos dos grupos III A e IV A, tais como: alumínio, gálio, índio, boro, germânio, titânio. Dentre estes, são considerados os melhores dopantes e mais habitualmente utilizados os íons de gálio (Ga^{3+}) e alumínio (Al^{3+}) por possuírem raio atômico próximo ao do Zn^{2+} . Por meio da substituição de Zn^{2+} por estes metais, a resistividade diminuirá, modificando as propriedades elétricas do filme mantendo inalterada sua transmitância.

1.3 Materiais Semicondutores

Uma maneira de classificar os materiais pode ser realizada através de suas condutividades, materiais condutores possuem condutividade elétrica entre 10^{-8} e $10^{-2} \Omega.cm$, semicondutores entre 10^{-2} e $10^6 \Omega.cm$ e isolantes entre 10^6 e $10^{18} \Omega.cm$. Os semicondutores podem ser considerados, de forma geral como substâncias que se situam entre os condutores e os isolantes, ou seja, são materiais com condutividades intermediárias. O modelo de bandas descreve o comportamento destes três tipos de materiais através do preenchimento relativo dos estados de energia relacionados à estrutura eletrônica do material e a diferença de energia entre estados ocupados e livres.

Nos semicondutores as bandas de energia de maior interesse são a banda de valência (BV) e banda de condução (BC). Entre essas duas bandas existe a banda proibida de energia, cuja largura denomina-se *band gap* (BG), responsável por determinar quão facilmente uma corrente de elétrons passará através do material. A ocupação parcial ou total destas bandas (com portadores de carga) define a condutividade de cada material [24]. Nos materiais isolantes o BG possui magnitude maior do que em semicondutores, e

os materiais classificados como condutores não apresentam BG no diagrama de energia. A figura 2 (a) mostra os diagramas de banda para os três casos. Os semicondutores são caracterizados por uma BV cheia e uma BC vazia a $T = 0K$, separadas por um BG [24], já os materiais isolantes, não conduzem a temperatura ambiente, pois não consegue promover elétrons da BV para a BC em função do grande valor do BG nestes materiais.

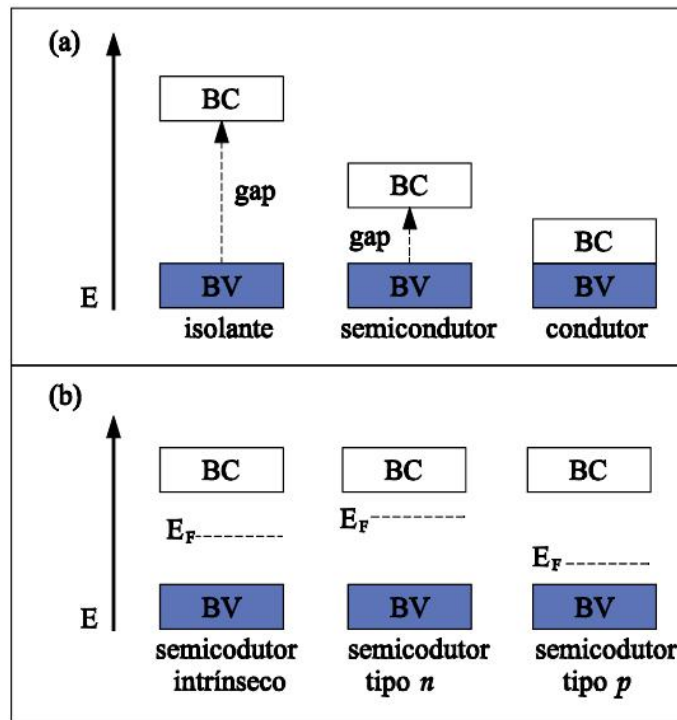


Figura 2: Diagrama de bandas de energia representando um material isolante, um semicondutor e um condutor. (a) *band gap* (BG) e (b) a linha tracejada representa a localização do nível de Fermi (E_F), nível a partir do qual não existem estados ocupados a uma temperatura $T = 0K$. (Adaptado de [25]).

Os semicondutores dividem-se em dois grupos: os intrínsecos e os extrínsecos, esta subdivisão os distingue consideravelmente em relação a sua aplicação como um dispositivo. O semicondutor é dito intrínseco quando é puro, ou seja, não foi submetido a processos de dopagem para aumentar sua condutividade elétrica, estes são caracterizados por apresentar o nível de energia de Fermi no meio do BG, figura 2 (b).

A classe dos semicondutores responsável pelo uso deste material na eletrônica é a dos semicondutores extrínsecos. Um semicondutor é dito extrínseco quando dopado por impurezas que são adicionadas em sua rede cristalina, e podem ser do tipo p (positivo) e do tipo n (negativo), dependendo da valência do átomo utilizado na dopagem. Esta característica relaciona-se aos portadores majoritários existentes no cristal, elétrons para o tipo n e buracos ou lacunas para o tipo p.

1.4 Células solares - Breve Histórico da Tecnologia

A descoberta feita em 1839, que certos materiais poderiam produzir pequenas quantidades de corrente elétrica quando expostos à luz, pelo físico francês Edmond Becquerel, gerou o fenômeno conhecido como efeito fotovoltaico. Em 1914, estudos sobre o efeito fotovoltaico no selênio e em óxidos de cobre conduziram o desenvolvimento de células solares de selênio que apresentavam eficiência de 1 a 2%.

Nos anos de 1940 – 1950 iniciou-se a evolução da tecnologia de células solares com o desenvolvimento da produção de silício (Si) cristalino de alta pureza. Chapin e colaboradores, dos laboratórios Bell, em 1954 desenvolveram a primeira célula fotovoltaica industrial constituída de uma junção p-n de Si, alcançando uma eficiência de 6% para células de Si monocristalino. E, em 1958, desenvolvimentos tecnológicos reportaram para estas células uma eficiência de 14% [26].

Diversos outros materiais semicondutores surgiram na produção de células solares, tais como o Si amorfo, o telureto de cádmio (CdTe), disseleneto de cobre e índio (CIS), entre outros.

Atualmente a configuração mais usada no mercado de células solares é do tipo homojunção de Si, nestas células o Si possui uma região dopada tipo n e uma região dopada tipo p.

1.4.1 Efeito Fotovoltaico

Uma junção entre dois materiais semicondutores p-n, cuja função é absorver os fótons que atingem sua superfície e transformá-los em corrente elétrica, tem seu funcionamento baseado no efeito fotovoltaico. Esta junção gera um campo elétrico na região da interface, o qual surge em função do desequilíbrio de cargas existentes de cada lado da junção.

Quando fótons incidentes no material atingem a camada absorvedora de uma célula, pares elétron-buraco são gerados, sendo a maior parte destes pares separada pela ação de um campo elétrico embutido, ou seja, elétrons são arrastados para o lado n e buracos são arrastados para o lado p, estabelecendo uma diferença de potencial nos terminais da célula, que irá variar proporcionalmente conforme a intensidade da luz incidente e pode ser utilizada como fonte de energia elétrica. Estes elétrons e buracos são portadores majoritários, podendo assim ser coletados nos contatos elétricos. Este processo está representado na figura 3.

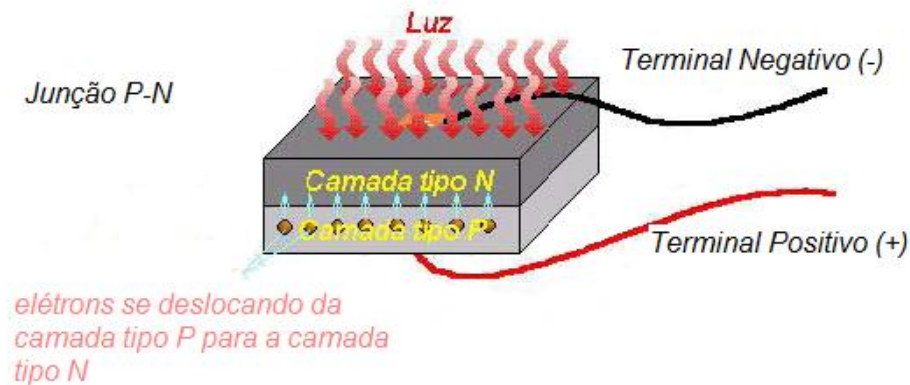


Figura 3: Movimento dos elétrons na junção em uma célula fotovoltaica.(Adaptado de [27])

Os fótons absorvidos devem possuir energia ($h\nu$) igual ou superior à energia da banda proibida do material semiconductor utilizado como camada absorvedora.

Uma junção p-n pode ser:

- **Homojunção:** nessas células os dois lados da junção são feitos do mesmo material. A junção p-n é dopada de tal forma que ocorra máxima absorção de energia luminosa, além disso, aspectos como quantidade e distribuição de átomos dopantes nos materiais dos tipos p e n, espessura da superfície da junção, pureza e cristalinidade do Si devem ser considerados.
- **Heterojunção:** células deste tipo são formadas pela união de dois materiais semicondutores diferentes. As vantagens desta junção é que apenas um material deve ser dopado e não os dois como na homojunção, o que reduz custos com a produção de materiais dopados. Estruturas deste tipo estão presentes em células solares de filmes finos, demonstrando a vantagem de produzir grande absorção de energia luminosa, considerando que a camada superior permite que uma parcela da luz incidente alcance a camada inferior, absorvendo desta forma energia luminosa incidente.
- **Multijunção:** sua estrutura é composta de diversas camadas de células sobrepostas e com *gap* de energia diferentes dispostas de forma decrescente, o material com maior valor de *gap* de energia é disposto no topo desta estrutura absorvendo parte dos fótons de alta energia da radiação incidente, a segunda camada absorve fótons de menor energia e assim sucessivamente até a última célula. Existe a possibilidade de se obter um elevado índice de conversão energética da radiação solar incidente em energia elétrica através desta estrutura.

As células fotovoltaicas utilizam um semicondutor tipo p como camada absorvedora da luz incidente e um semicondutor tipo n como camada de janela, que forma, juntamente com o semicondutor tipo p o campo elétrico na região de junção.

Seguem abaixo algumas condições que devem ser satisfeitas pela célula solar para a geração do máximo de energia elétrica a partir da radiação incidente:

- Absorção de fótons com comprimento de onda entre 390 nm a 1100 nm , o que corresponde os comprimentos de onda da luz visível, ou em termos de energia da banda proibida entre 1.1 a 3.1 eV ;
- Reduzida absorção dos fótons incidentes em partes da célula diferentes da camada absorvedora (substrato, contato frontal e semicondutor tipo p);
- Máxima coleta no contato frontal dos elétrons na camada absorvedora;
- Máxima coleta no contato de fundo dos buracos na camada absorvedora.

As condições acima estabelecem várias características de produção de célula, como tipos de deposição, materiais utilizados e tipos de processamento antes, durante e depois das deposições.

1.4.2 Tipos de Células Solares

As células solares são diferenciadas quanto aos materiais constituintes e à estrutura empregada, com o objetivo de extrair a máxima energia da luz incidente enquanto mantém o menor custo possível.

Células solares dos mais variados tipos de estrutura, materiais e eficiência estão disponíveis no mercado, os materiais mais utilizados para a produção destas são o Si, o telureto de cádmio (CdTe), o arseneto de gálio (GaAs), e o disseleneto de cobre e índio (CIS), todos materiais semicondutores.

Segue abaixo uma breve descrição dos tipos de células:

1.4.2.1 Células solares de Si Monocristalino

São produzidas a partir do cristal de Si. Estas células são as mais caras, e também as mais eficientes de todas as células de Si, permitindo a produção de módulos em escala comercial com eficiência de aproximadamente 21.5% [28]. São historicamente as células

mais utilizadas e comercializadas como conversor direto de energia solar em eletricidade, visto que sua fabricação já é bem conhecida e executada. O monocristal é crescido a partir de Si fundido de alta pureza [29] e a temperatura utilizada no processo é de 1400°C , assim o consumo de energia neste processo é alto.

1.4.2.2 Células Solares de Si Policristalino

As células de Si policristalino são mais baratas, já que a perfeição cristalina é menor que no caso do Si monocristalino e o processamento mais simples, com isso tornam-se também menos eficientes quando comparadas com as células solares monocristalinas, permitindo a fabricação de módulos fotovoltaicos em escala comercial com eficiência de 10% a 14% de conversão de energia solar em eletricidade [29]. O material de partida é o mesmo que para o Si monocristalino, o qual é fundido e posteriormente solidificado resultando em um cristal com grande quantidade de grãos. Sendo assim há maior área de contorno de grão, com isso há uma crescente concentração de defeitos o que torna o material menos eficiente do que o Si monocristalino em termos de conversão fotovoltaica. O processo de fabricação tem alcançado eficiência em torno de 12.5% em escalas industriais, ao longo dos anos.

1.4.2.3 Células Solares de Filmes Finos

As células solares de filmes finos destacam-se como um grupo específico de células dentre as muitas tecnologias disponíveis e as em fase de pesquisa e desenvolvimento nesta área.

Esta tecnologia compromete-se em reduzir o custo das células, assegurando a confiabilidade e durabilidade das mesmas, utilizando-se menor quantidade de material e diminuindo o consumo de energia durante o processo de produção das células. Com isso diminui a complexidade dos processos e garante-se a fabricação de células de filmes finos em larga escala. A espessura da lâminas do material semiconductor utilizado nas estruturas destas células estão na faixa de $1\ \mu\text{m}$.

Seguem abaixo algumas tecnologias dentre as mais diversas possibilidades em produção de células de filmes finos:

- * **Tecnologia de células de Si amorfo:** estas células possuem alto grau de desordem na estrutura dos átomos, característica esta que diferencia esse tipo de célula das demais apresentadas acima. Estas células são as que possuem menor eficácia

entre as células de Si, apresentando eficiência estabilizada de 13% [33]. O processo de produção de Si amorfo ocorre a temperaturas menores que 300°C , possibilitando a deposição do Si amorfo em substrato de baixo custo tais como aço inox e vidro. Esta vantagem na produção de células de Si Amorfo, gera painéis solares flexíveis, leves e semitransparentes. Estas células são obtidas por meio de deposição de camadas muito finas de Si sobre superfícies de vidro ou metal. Características como processo de fabricação simples e de baixo custo, capacidade de produção de células com grandes áreas e baixo consumo de energia na fabricação proporcionam a esse tipo de material a importância de ser uma das essenciais tecnologias para sistemas fotovoltaicos. ZnO é geralmente usado como uma camada de óxido transparente e condutor depositada sobre o substrato, depois é depositada uma camada p de Si fina o suficiente para absorver luz.

- * **Células telureto de cádmio (CdTe):** as células de CdTe podem ser citadas dentre as células de filmes finos que demonstram maior progresso nos últimos anos. Tal progresso deve-se à intensa procura por novos materiais e novas tecnologias de produção ocorrida a muitos séculos. O CdTe destaca-se como um dos materiais policristalinos mais promissores para aplicações em células solares de filmes finos, em função do elevado valor de coeficiente de absorção ($\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$) e também devido ao valor de seu *gap* de energia (1.4 eV) [34], bastante próximo do máximo de eficiência da conversão solar. Dentre as tecnologias de filmes finos, o CdTe possui um custo relativamente pequeno em função da baixa quantidade de material semicondutor utilizado em suas células. Estas células são produzidas geralmente através da deposição a vácuo à temperaturas de aproximadamente 500°C [35]. Atualmente, células solares de CdTe apresentam 18.5% de eficiência [35].
- * **Células de disseleneto de cobre e índio (CuInSe_2):** os elementos químicos naturais que compõem o disseleneto de cobre e índio são quimicamente estáveis e através da sua utilização em conjunto pode-se fabricar um composto com características semicondutoras que apresenta grande capacidade de absorção da radiação solar. Com a incorporação de outros elementos à célula torna-se possível a produção de estruturas multijunção mais eficazes e com maior possibilidade de controle dos parâmetros destas células. O modo de produção destas células utiliza uma camada transparente de ZnO com espessura de $1 \mu\text{m}$, que é depositada sobre os elementos vaporizados, aumentando a transparência e formando o contato elétrico da célula solar. Estas células prometem índices mais elevados de eficiência entre as tecnologias disponíveis no mercado de células solares.

Dentre as vantagens da utilização de filmes finos para a fabricação de células solares, quando comparadas com as células convencionais de Si (Células solares de Si Mono e Policristalino), destacam-se:

- * A utilização de materiais semicondutores (com espessuras em torno de $1 \mu\text{m}$) possibilita o uso de quantidades pequenas de materiais;
- * Diminuição do consumo de energia durante a produção das células solares;
- * Redução dos custos de produção;
- * Possibilidade de utilização de substratos de baixo custo para a deposição dos filmes finos.

A produção de células solares utilizando a eletrodeposição de filmes finos de óxidos tem atingido atenção considerável nos últimos anos [36]. Entre suas vantagens, frente as demais técnicas de produção de filmes finos destaca-se a possibilidade de extrapolação às grandes áreas de substrato e volumes de produção.

A técnica de eletrodeposição de filmes finos de ZnO dopados com In e Al tem sido utilizada para investigar sua utilização em estruturas de células solares de CuInSe_2 . Kemell e colaboradores [37] em 2003 utilizaram estes filmes para preparação de junções p-n, demonstrando assim a possibilidade da produção de células solares de filmes finos de CuInSe_2 eletrodepositados. Células solares de CuInSe_2 têm demonstrado a maior conversão de eficiência de todos os filmes finos já utilizados em células solares. A eficiência de conversão registrada é acima de 18% e os dispositivos comportam-se claramente como diodos de junção p-n.

2 Eletrodeposição

A eletrodeposição é uma técnica utilizada de longa data no revestimento metálico de superfícies, com o intuito de modificar suas propriedades químicas e mecânicas sem que a estrutura do material seja alterada.

O termo eletrodeposição ou deposição eletrolítica corresponde ao processo de produção de depósitos eletrolíticos de um metal a partir de uma reação eletroquímica [38]. Mediante a transferência de carga através de uma interface entre um eletrodo e um eletrólito ocorrem reações químicas resultando em um material sólido depositado na superfície de substratos, tais reações sempre terão envolvidas a transferência de cargas elétricas entre os dois meios.

As cargas podem movimentar-se no sentido de corrente catódica, estimulando a redução das espécies, ou correntes anódicas, envolvendo a oxidação das espécies.

Considerando-se as seguintes reações



onde M^+ é o íon metálico e M^0 é o átomo neutro.

Na reação 3.1, íons positivos do eletrólito receberão elétrons do eletrodo de trabalho, que estará sob potencial negativo, e sofrerão redução. Neste processo a corrente será do tipo catódica. No segundo caso, um potencial positivo aplicado ao eletrodo de trabalho atrai os íons negativos, provocando sua oxidação, neste caso a corrente será anódica.

O depósito eletrolítico também é utilizado no crescimento de filmes finos metálicos, que se distinguem por terem espessuras inferiores a $1 \mu m$, sendo constituídos por ligas metálicas ou multicamadas metálicas crescidas sobre diferentes substratos.

2.1 Regimes de Deposição

O potencial de Nernst permite determinar o sentido da reação de óxido-redução. Aplicando-se um potencial E ao eletrodo de trabalho tal que

$$E < E(M^+/M^0), \quad (2.3)$$

onde $E(M^+/M^0)$ representa o potencial de equilíbrio chamado potencial de Nernst.

O depósito de um material metálico M sobre um substrato metálico conduz a uma reação de redução, neste caso, tem-se uma deposição em regime de sobre-tensão ou OPD (*over potential deposition*). A sobre-tensão (n) é dada por

$$n = E - E(M^+/M^0) \leq 0, \quad (2.4)$$

onde E é o potencial aplicado ao eletrodo.

Para $E > E(M^+/M^0)$, pode-se ou não depositar material. Quando se observa o depósito de M , a reação de equilíbrio se transforma em uma reação de oxidação, levando a dissolução do depósito de M . Quando não ocorre a formação de depósito, um potencial mais positivo que o potencial de Nernst impede a formação de M . Porém, alguns metais produzem depósitos mesmo para um potencial aplicado mais positivo que o potencial de Nernst, neste caso tem-se o regime de sub-potencial ou UPD (*under potential deposition*). Esse depósito conduz geralmente à formação de uma única camada atômica ou até várias dependendo dos parâmetros de rede entre o metal depositado e o substrato.

2.2 Mecanismos de Eletrodeposição

Na eletrodeposição, a incorporação de um átomo na rede cristalina de um substrato a partir dos íons em solução pode ser desmembrada em uma sequência de etapas que explicam como se forma o depósito neste processo. Inicialmente, espera-se a presença de espécies disponíveis na superfície do eletrodo, bem como a posterior transferência de elétrons nessa superfície, provocando uma reação no eletrodo.

A presença de espécies na superfície do eletrodo deve-se a um transporte de íons disponíveis no eletrólito para aquela região, transporte este também chamado de transporte de massa, e pode ser descrito de três diferentes formas:

- **Difusão:** é o movimento dos íons devido a um gradiente de concentração na solução.
- **Migração:** mecanismo de movimentação iônica originada a partir da influência de um campo elétrico gerado pela diferença de potencial existente.
- **Convecção:** transporte hidrodinâmico, devido ao fluxo de fluido por convecção natural, ocasionada pelo gradiente de densidade, pressão ou por convecção forçada.

A difusão pode ocorrer para todas as espécies presentes no eletrólito, entretanto a migração afeta apenas espécies eletricamente carregadas. O processo de difusão dos íons da região mais concentrada para a região menos concentrada pode ser obtido pela lei de Fick, dada pela expressão

$$J(x) = -D \frac{\partial c(x)}{\partial x}, \quad (2.5)$$

sendo:

$\frac{\partial c(x)}{\partial x}$ o gradiente de concentração ($mol.cm^{-4}$)

J (x) o fluxo das espécies ($mol.s^{-1}.cm^{-2}$)

D o coeficiente de difusão ($cm^2.s^{-1}$), fator de proporcionalidade entre o fluxo e o gradiente de concentração.

O sinal negativo explica-se pelo fato de que o fluxo das espécies tende a anular o gradiente de concentração. Quando o gradiente de concentração é a variável de maior importância na expressão do fluxo dos íons, a Lei de Fick descreve bem o processo de difusão. Entretanto, em regiões com a presença de um campo elétrico de intensidade $E = \frac{\partial \phi}{\partial x}$, é necessário considerar também o efeito da migração, pois há fluxo de espécies devido a presença deste campo elétrico, o que conduz a soma de um termo na Lei de Fick, que pode ser reescrita por

$$J(x) = -D \frac{\partial c(x)}{\partial x} + t_N \frac{i}{nF}, \quad (2.6)$$

onde o termo $t_N \frac{i}{nF}$ descreve a contribuição da migração no fluxo total.

Sendo que,

t_N representa o número de transporte,

i a densidade de corrente ($A.cm^{-2}$),

F a constante de Faraday ($C.mol^{-1}$),

n a valência da espécie considerada.

Os elétrons esperados na interface com o eletrólito são oriundos do eletrodo sólido, geralmente um metal ou semicondutor, capazes de fornecer elétrons para a reação eletroquímica.

A eletrodeposição pode ser descrita por uma série de etapas, as quais serão citadas a seguir em forma consecutiva de acontecimento:

1. Difusão dos íons do volume da solução para perto da superfície do eletrodo;
2. Transferência de elétrons do eletrodo para os íons;
3. Absorção e perda da solvatação dos átomos na superfície do eletrodo constituindo “adátomos”;
4. Difusão do “adátomo” ao longo da superfície do eletrodo (substrato);
5. Incorporação dos “adátomos” e crescimento de uma camada na superfície do substrato.

Momentos antes de ocorrer o processo de formação dos filmes finos, os íons metálicos que chegam à superfície do substrato são íons envolvidos por uma camada de moléculas de água, denominada camada de solvatação, e quando envolvidos por outros íons, denomina-se camada de complexação. Conseqüentemente, as camadas de solvatação são mais fracamente ligadas que as camadas de complexação. A eletrodeposição implica na perda dessa camada circundante e a captura de um ou vários elétrons do substrato. O processo inicia-se quando estes íons solvatados chegam até a superfície e recebem elétrons desta, originando a formação de adátomos caracterizado pelo estado intermediário entre o estado iônico da solução e o estado metálico no depósito. A difusão de adátomos pela superfície forma um aglomerado ou núcleos de crescimento que serão úteis para a conseqüente formação da camada sólida (eletrodepósito). Estes fenômenos podem ser visualizados no esquema representado pela figura 4.

O controle de alguns parâmetros experimentais durante a eletrodeposição é uma etapa fundamental para se obter filmes com as características desejadas. Tipicamente, em uma eletrodeposição pode-se controlar:

- a concentração das espécies a serem reduzidas;

- o pH e a temperatura da solução;
- variar os potenciais/correntes de deposição aplicados na célula eletroquímica (no caso de deposição potencioestática/galvanostática, respectivamente).

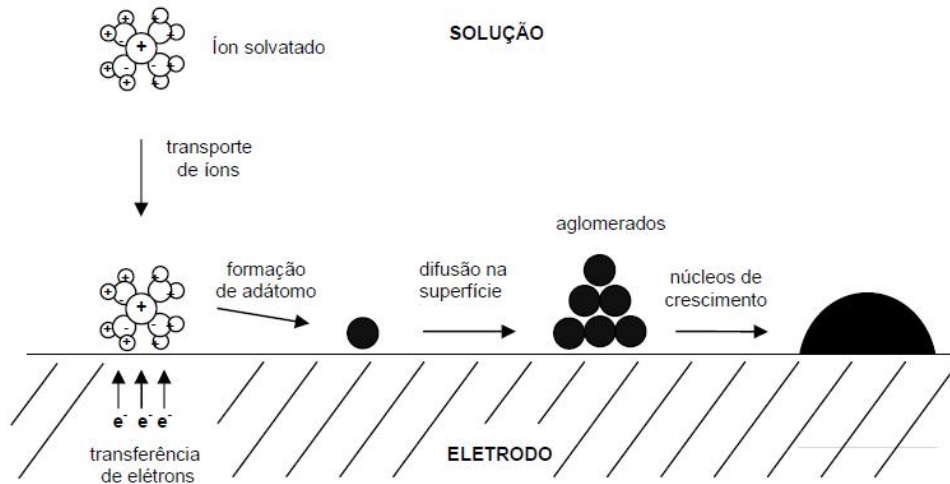


Figura 4: Ilustração esquemática das etapas envolvidas na eletrodeposição para formação de depósitos em superfícies sólidas. (Extraído de [39]).

Estes parâmetros influem direta ou indiretamente no depósito que se forma, modificando, por exemplo, a morfologia superficial, o tamanho de grão, a textura, etc.

Com o objetivo de produzir depósitos de qualidade satisfatória, há vários anos têm sido investigados eletrólitos e parâmetros favoráveis à eletrodeposição de filmes finos.

2.3 Nucleação e Crescimento

Normalmente o processo de formação de filmes finos sobre um substrato (eletrodo de trabalho) ocorre em duas etapas: a formação de núcleos de crescimento (nucleação) e agregação de material sobre esses núcleos (crescimento). A etapa da nucleação é de grande relevância, principalmente para sistemas eletroquímicos onde o substrato não é composto pelo mesmo material a ser depositado. Nestes casos, é necessário que se formem núcleos para posterior crescimento do filme. Para sistemas onde o substrato é constituído do mesmo material a ser depositado, o depósito cresce a partir da superfície do mesmo, sem a necessidade de formação de núcleos de crescimento. Existem basicamente dois processos de nucleação. Na nucleação instantânea os núcleos crescem simultaneamente sobre o substrato ao se aplicar um potencial à célula eletroquímica. Na nucleação progressiva, os núcleos de crescimento surgem sucessivamente durante o processo de deposição.

O modelo de Scharifker e Hills [40] é o que melhor descreve o processo de nucleação e crescimento durante um depósito eletroquímico. Este modelo assume a existência de sítios ativos (onde formam-se os núcleos), onde a nucleação pode ser descrita por

$$N(t) = N_0(1 - e^{-At}), \quad (2.7)$$

sendo N_0 o número de sítios em nucleação, A a constante de nucleação e t o tempo de deposição.

3 Procedimentos Experimentais

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos que foram utilizados na preparação dos substratos de Au(111) usados como eletrodo de trabalho (ET) nas eletrodeposições, na montagem da célula eletroquímica e os parâmetros envolvidos na eletrodeposição. A seguir será apresentada uma descrição das técnicas experimentais usadas para a caracterização das amostras, como difração de raios-X e Microscopia de Força Atômica - AFM.

3.1 Sistema de eletrodeposição dos Filmes

A escolha da técnica de deposição para a produção de filmes finos de ZnO é uma etapa primordial, pois esta é de extrema importância nas propriedades dos filmes, essencialmente quando parâmetros fundamentais podem ser melhorados através da técnica escolhida, tais como tamanho de grão, transparência, condutividade.

O processo de eletrodeposição é uma técnica importante e bem conhecida para a produção de filmes finos, multicamadas, e ligas metálicas com propriedades e características desejáveis. As principais vantagens deste método frente às demais técnicas de crescimento de filmes finos estão na simplicidade e baixo custo de implementação da aparelhagem experimental, na facilidade para produções em larga escala e, além disso, a eletrodeposição tem como vantagem a possibilidade de deposição à baixas temperaturas de operação. Este método também evita a utilização de sistemas à vácuo admitindo o crescimento sob condições de laboratório [41].

As amostras de ZnO foram produzidas a partir da técnica de eletrodeposição potenciostática à temperatura constante de 80°C , sob agitação magnética. O aparato experimental utilizado, do laboratório do Grupo de Magnetismo da Universidade Federal do Pampa, consiste de uma célula eletroquímica conectada a um potenciostato/galvanostato Omnimetra (Modelo PG 3901) interfaciado a um microcomputador para a leitura dos

potenciais e correntes obtidos durante as medidas experimentais. No interior da célula eletroquímica foram mergulhados em uma solução aquosa de nitrato de zinco, o eletrodo de trabalho - ET, o contra-eletrodo - CE, e o eletrodo de referência - ER, que mede o potencial na superfície do depósito. Substratos de Au (111) foram utilizados como eletrodo de trabalho e um fio de platina (Pt) como contra-eletrodo. Para manter constante o potencial de deposição foi utilizado um eletrodo de referência prata/cloreto de prata - Ag/AgCl.

O eletrodo de hidrogênio (*Standard Hydrogen Electrode - SHE* ou *Normal Hydrogen Electrode - NHE*) é selecionado como eletrodo padrão, cujo potencial é nulo por convenção, porém, por conveniência experimental as medidas de potencial geralmente são feitas com outros eletrodos, sendo os mais utilizados o eletrodo de Ag/AgCl, cujo potencial em relação ao eletrodo de hidrogênio é de -0.1988 V e o eletrodo saturado de calomelano - SCE, (potencial de 0.242 vs. SHE).

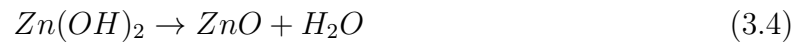
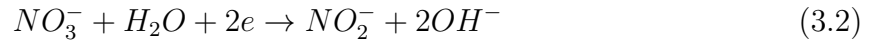
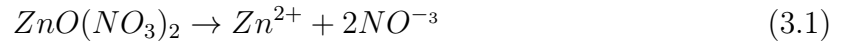
As amostras utilizadas no presente trabalho foram produzidas utilizando-se a técnica de deposição eletroquímica catódica utilizando-se 40 ml de uma solução aquosa de nitrato de zinco $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ à 0.1 M com pH de 5.0. Na grande maioria dos experimentos realizados, foram utilizadas amostras com área de aproximadamente 0.40 cm^2 .

Foram utilizados os seguintes parâmetros para a eletrodeposição dos filmes:

- Temperatura da Eletrodeposição: 80°C
- Potenciais de Deposição: entre -0.820 V e -1.05 V
- Eletrodo de Trabalho (ET): substratos de Au(111)
- Tempo de Deposição: entre 1 s e 600 s
- Escala de corrente: $500\ \mu\text{A}$, 5 mA e 50 mA
- Taxa de Varredura: 10 mV/s

Os experimentos eletroquímicos (voltametria e eletrodeposição) foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos conectada a um potenciostato/galvanostato para o controle e aquisição das condições experimentais. Utilizou-se um béquer de vidro para a acomodação da solução eletrolítica e dos três eletrodos, no interior de uma capela. Para a secagem das amostras, utilizou-se gás nitrogênio.

As reações eletroquímicas envolvidas no crescimento do ZnO estão descritas abaixo:



Na primeira reação tem-se os íons de zinco em solução, os dois grupos (NO_2^-) e (OH^-) formados pela dissolução de nitrato de zinco na água é mostrada na reação 4.2. A combinação de íons hidroxila (OH^-) com Zn^{2+} formam o hidróxido de zinco ($\text{Zn}(\text{OH})_2$). A formação do material de interesse está representada na última reação, onde o $\text{Zn}(\text{OH})_2$ oxida-se e forma ZnO e H_2O .

3.1.1 Produção dos substratos de Au(111) a partir de CD-Rs comerciais

Neste trabalho os filmes de ZnO foram crescidos sobre substratos de Au(111) obtidos a partir de alguns tipos especiais de discos compactos graváveis (CD-Rs comerciais), chamados de CDtrodos (eletrodos de ouro). Cabe salientar que estes CD-Rs são considerados especiais por exibirem uma fina película de ouro em sua composição e apresentarem vida útil longa para o armazenamento dos dados. Além disso os CDtrodos são comparáveis aos substratos de Au comerciais produzidos por evaporação térmica em vácuo.

CD-Rs são formados geralmente por quatro ou cinco camadas sobrepostas de diferentes materiais, sobre uma base de policarbonato, na qual é depositada uma fina camada de um polímero fotodegradável que são alterados no processo de gravação. Sobre este filme é depositada uma fina camada de material refletor, que por sua vez é recoberto por um ou dois filmes poliméricos protetores. Esta camada refletora pode ser formada por uma fina camada de Au ou Ag, cuja espessura varia entre 50 a 100 *nm* e área total da ordem de 100 *cm*². Esta camada de Au é protegida por um ou dois filmes poliméricos, o primeiro passo para a confecção de CDtrodos a partir de CD-Rs é a remoção do material polimérico que protege a sua superfície [43].

A figura 5 exibe a constituição típica de um CD-R.

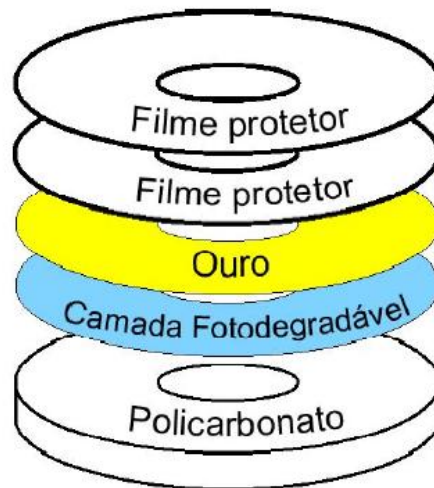


Figura 5: Estrutura de um CD-R (Extraído de [43]).

Os discos compactos dividem-se em três diferentes tipos disponíveis no mercado, como é demonstrado na figura 6.

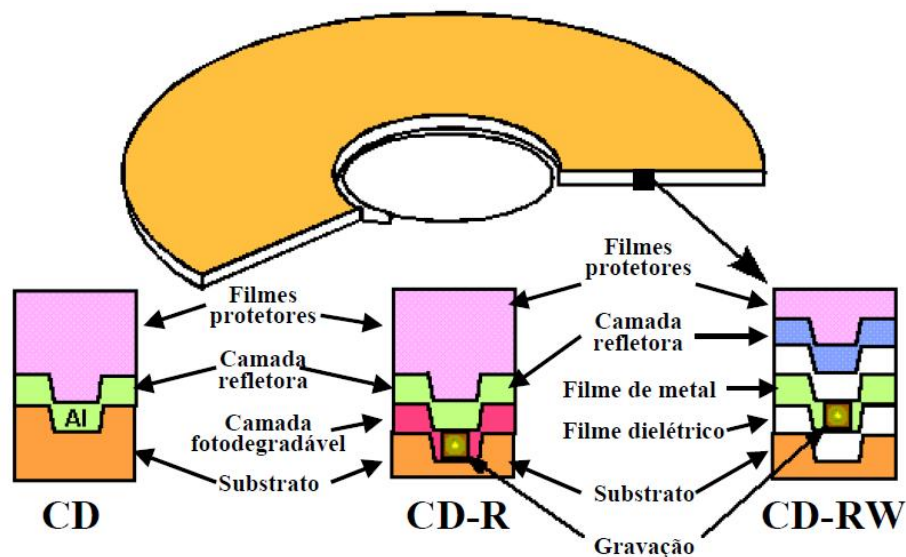


Figura 6: Composição dos diferentes tipos de CD (Extraído de [43]).

A presença de uma segunda camada metálica e de um filme dielétrico diferem a composição dos discos regraváveis (CD-RWs) dos CD-Rs. Estes dois constituintes proporcionam características ao CD-RW que tornam a regravação possível. Discos compactos comuns (CDs) diferem dos CD-Rs pela inexistência da camada orgânica fotodegradável e pela substituição da camada de Au ou Ag por Al.

A remoção das camadas poliméricas faz-se necessária para o acesso à camada de Au existente nos CD-Rs, essa etapa é facilitada considerando-se que os filmes poliméricos que

recobrem a fina camada de Au podem ser removidas facilmente pela ação de ácido nítrico concentrado, condição já bem estabelecida na literatura [44]. Após o ataque químico, faz-se uso de um jato de água para a remoção do material restante na região atacada.

O processo da ação química [43] para a remoção dos filmes poliméricos foi realizado junto ao laboratório do Grupo de Magnetismo da Universidade Federal do Pampa. A figura 7 ilustra as etapas envolvidas durante este processo.

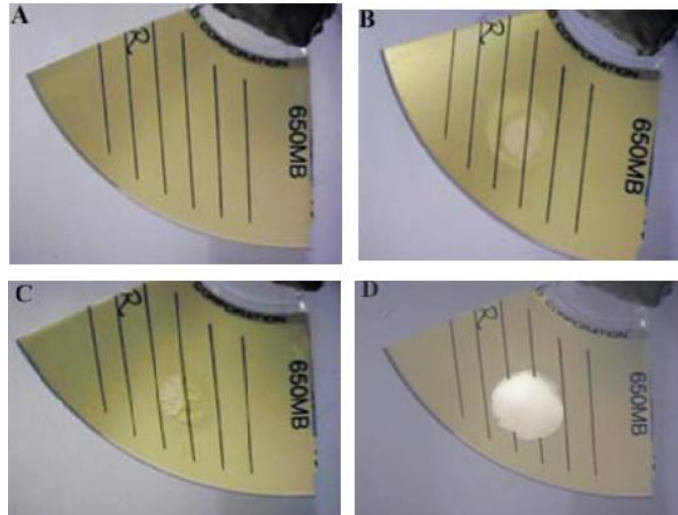


Figura 7: Remoção das camadas poliméricas com ação de ácido nítrico concentrado (HNO_3). A: Antes do ataque químico; B: CD-Rs submetidos ao ataque químico ($\approx 20s$); C: Formação de “bolhas” ($\approx 120s$); D: Após utilização do jato de água (Extraído de [43]).

Devido ao fato do CD-R ser produzido em escala comercial, o custo do mesmo é baixo (a partir de um CD-R podem ser obtidos vários eletrodos), além disso a simplicidade de construção torna possível sua utilização na forma de CDtrodos descartáveis.

3.2 Técnicas Eletroquímicas

3.2.1 Voltametria Cíclica

Esta técnica é utilizada para definir inicialmente os potenciais de oxi-redução e acompanhar as possíveis reações eletroquímicas que ocorrem no ET. Consiste em aplicar uma rampa de potencial no ET em relação ao ER, medindo-se simultaneamente a corrente eletroquímica que flui através do ET e o CE, obtendo-se deste modo, as curvas voltamétricas ou voltamogramas. Analisando estas curvas, pode-se definir em quais valores de potenciais ocorrem as reações químicas de oxidação ou redução no eletrodo de trabalho.

A figura 8 ilustra um voltamograma para a solução de $Zn(NO_3)_2$ em um pH de 5.0 com moderada agitação contínua vs o ER de $Ag/AgCl$.

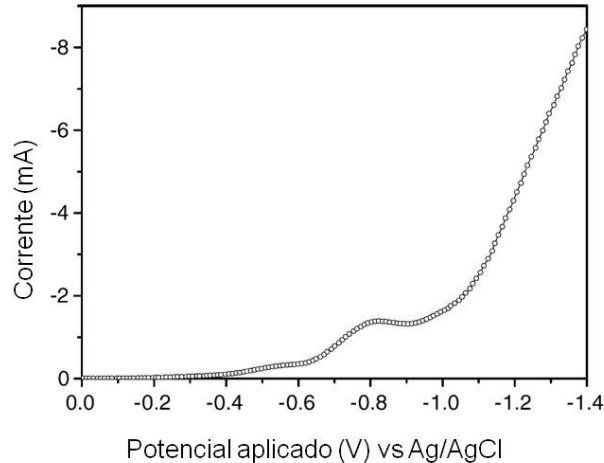


Figura 8: Voltamograma cíclico evidenciando a formação do depósito. (Adaptado de [2]).

Para os potenciais catódico baixos, a corrente aumenta lentamente e mostra um rápido aumento para potenciais de $\approx -0.650V$. Uma ligeira elevação é observado para $-0.8 V$ onde a deposição de ZnO está prevista [2].

Para eletrodepositar um material potenciostaticamente é preciso determinar o potencial na faixa de redução, ou seja, onde ocorre o aumento rápido na corrente, e fixá-lo, medindo-se a corrente em função do tempo.

3.2.2 Deposição Potenciostática

Neste trabalho foi dada ênfase à deposição potenciostática à três eletrodos, esta caracteriza-se por manter fixo o potencial durante a realização dos experimentos eletroquímicos, e o que irá variar é a corrente que circula entre ET e CE.

No ET (cátodo) ocorre o depósito do material desejado. Este eletrodo pode ser um substrato metálico ou um filme óxido condutor, depositado sobre vidro. Na eletrodeposição os eletrodos de trabalho são os próprios substratos. O potencial do eletrodo de trabalho ET é medido em relação a um eletrodo de referência ER, posicionado nas proximidades do ET.

O CE (ânodo) em geral, é composto de um material eletroquimicamente inerte frente a reações de oxi-redução que acontecem na célula eletrolítica durante o processo de eletrodeposição, tais como grafite ou platina, pois as suas propriedades eletroquímicas não alteram de maneira significativa as reações do eletrodo de trabalho [42]. O fluxo de corrente elétrica necessária para conservar a diferença de potencial entre o ET e o ER é mantido pelo CE.

O ER, por sua vez, deve se caracterizar por manter seu potencial padrão inalterado durante todo o processo eletroquímico. Este eletrodo é empregado para medir o potencial do ET (cátodo) em relação ao potencial negativo do potenciostato. A tensão aplicada na célula durante a eletrodeposição pode ser monitorada através dessa leitura de potencial. Em função da entrada para o ER ser de alta impedância, não há corrente circulando através deste eletrodo, o que garante durante o experimento, que o fluxo elétrico ocorra somente entre o ET e o CE.

O potenciostato é utilizado para aplicar uma diferença de potencial entre o ET e o ER. A corrente e o potencial eletroquímico são lidos pelo potenciostato, que transmite os dados ao computador para a visualização dos voltamogramas obtidos.

A figura 9 mostra um desenho esquemático do sistema experimental desta técnica.

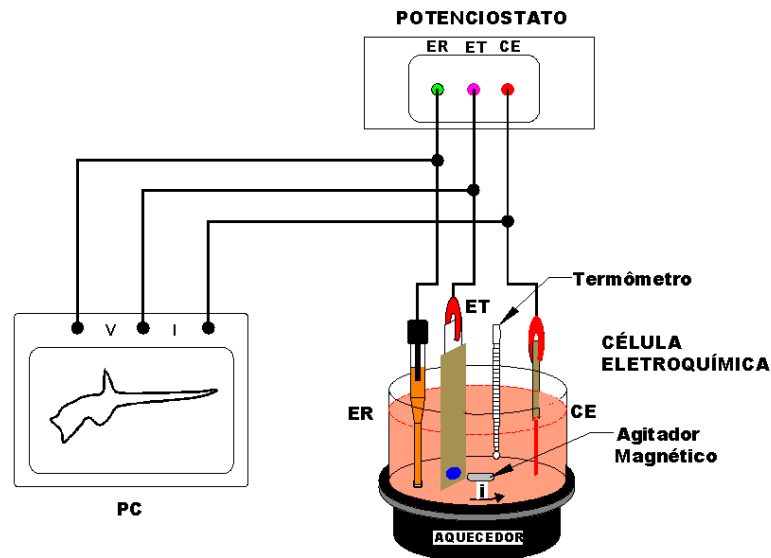


Figura 9: Representação da célula eletrolítica de três eletrodos juntamente com o potenciostato controlado pelo computador. (Adaptado de [45]).

3.3 Caracterização Estrutural e Morfológica dos Filmes de ZnO

3.3.1 Difração de Raios-X

A caracterização estrutural por difração de raios-X tem por propósito identificar e analisar a estrutura de materiais cristalinos permitindo obter o grupo espacial, o parâmetro de rede, o tamanho médio de cristalitos, etc. Raios-X são ondas eletromagnéticas de comprimentos de onda da ordem de 10 \AA [46][47] e os comprimentos de onda de raios-X utilizados em difração estão na faixa de 0.5 a 2.5 \AA .

O experimento de difração de raios-X consiste em incidir um feixe de raios-X na amostra e analisar a intensidade da radiação refletida com o ângulo de incidência do feixe. Suponhamos que as ondas incidentes sejam refletidas especularmente (na reflexão especular o ângulo incidente é igual ao ângulo de reflexão) por planos de átomos paralelos no interior de um cristal, sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração da radiação. Os feixes difratados formam-se quando as reflexões provenientes de planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva, ilustrada na figura 10. O pico de difração é observado quando há interferência construtiva entre os feixes espalhados pelos planos atômicos em um cristal. Assim, a estrutura de um filme fino satisfará a lei de Bragg para todo ângulo θ tal que a condição para uma interferência construtiva seja expressa pela lei de Bragg, e pode ser descrita pela equação 4.5

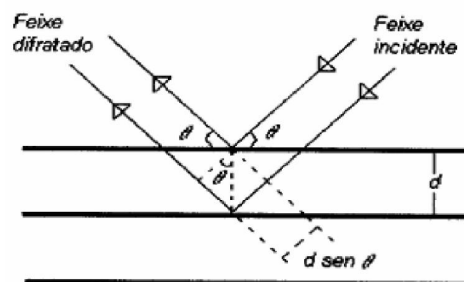


Figura 10: Representação esquemática da difração de raios-X em planos cristalinos e a lei de Bragg (Extraído de [49]).

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (3.5)$$

onde n é a ordem de difração, λ representa o comprimento de onda dos raios incidentes e d a distância interplanar entre os planos cristalinos que depende da orientação (hkl).

Foram determinadas as distâncias interplanares d e os parâmetros de rede para o plano (002) de cada filme, aproximados, utilizando-se a equação 4.6, utilizada para uma estrutura hexagonal wurtzita. Onde a e c são os parâmetros de rede e h , k e l são os índices de Miller dos planos cristalinos.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.6)$$

A equação 4.7 representa o volume da célula unitária para estrutura hexagonal [46]

$$V = 0.886a^2c. \quad (3.7)$$

Uma estimativa para a determinação do tamanho médio dos cristais que constituem a amostra pode ser determinada pela relação de Debye-Scherrer [46] expressa pela equação 4.8

$$D_{hkl} = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3.8)$$

λ representa o comprimento de onda da radiação eletromagnética, β é a largura de meia altura dos picos de difração, medidos em radianos e θ é o ângulo de Bragg.

Na geometria de Bragg-Brentano, utilizada para as medidas, o tubo e o detector movem-se no intervalo de ângulos desejados. Como exemplo, a figura 11 mostra o modelo de difratômetro operando no modo $\theta - 2\theta$, instalado no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM). O comprimento de onda utilizado para as medidas é o $K_\alpha\text{Cu}$ com $\lambda = 1,5416 \text{ \AA}$. O método experimental empregado consiste em obter um difratograma pelo emprego de um feixe colimado de raios-X incidindo sobre uma amostra policristalina.

Obtendo-se um difratograma, pela interferência dos raios-x refletidos pelos planos cristalinos da amostra, compara-se a localização dos picos de difração com os valores da ficha padrão difratométrico das fases mantido pelo *International Center Diffraction Data/Joint Committee for Powder Diffraction Studies ICDD/JCPDS*, assim a estrutura cristalina do material poderá ser identificada.

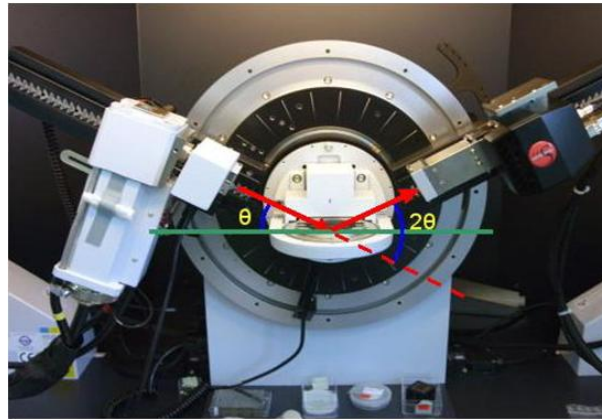


Figura 11: Aspecto do Difratorômetro de Raios-x na geometria Bragg-Brentano utilizado para caracterização das amostras de ZnO.

3.3.2 Microscopia de Força Atômica

O Microscópio de Força Atômica foi desenvolvido em 1986 por Binnig, Quate e Gerber [50]. A técnica de Microscopia de Força Atômica permite a análise de diversas propriedades da superfície de um material em estudo, como a rugosidade superficial da amostra, o tamanho médio dos nanocristais em uma determinada área do material.

O Microscópio de Força Atômica (*Atomic Force Microscope - AFM*) é constituído basicamente de uma sonda (ponta + cantilever) extremamente fina ($\approx 100\text{\AA}$ de diâmetro na extremidade da sonda), “sistema de varredura”, fotodetector, espelho refletor, laser e lente.

O método AFM baseia-se na interação entre os átomos da superfície da amostra e os átomos de uma sonda, e os dados sobre topografia são obtidos diretamente da deflexão da sonda. A sonda é fixada sobre a extremidade livre do cantilever cujo comprimento varia entre 100 e 200 μm . A parte superior do cantilever é espelhada permitindo assim a reflexão do laser. No momento em que os átomos da amostra e da sonda ficam muito próximos, surgem forças de interação sonda-amostra que fazem o cantilever defletir, à medida que a sonda varre a superfície e um fotodetector monitora essa deflexão através de feixe de laser refletido pelo cantilever. Medindo-se estas forças de interação e utilizando-se recursos eletrônicos e computacionais, os resultados são transformados em imagens da superfície da amostra, gerando uma ampla gama de informações morfológicas e estruturais de amostras.

Um esquema de como funciona o AFM pode ser visto na figura 12.

Diversos fatores como temperatura, umidade, os materiais que compõem a amostra e a sonda, a distância entre elas, e vibrações externas podem causar distorções na imagem.

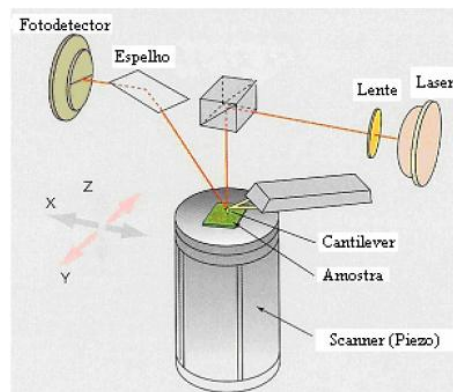


Figura 12: Representação esquemática do princípio básico do AFM (Adaptado de [51]).

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na eletrodeposição de ZnO crescido sobre substratos de Au(111) a partir da utilização de diferentes técnicas experimentais que foram utilizadas para a produção e análise dos filmes. Dentre elas: a voltametria, difração de raios-X e microscopia de força atômica (AFM).

4.1 Caracterização dos Substratos de Au(111)

Com a finalidade de obter informações a respeito da pureza, constituição e qualidade dos substratos de Au foram realizados, antes da utilização dos mesmos, experimentos de voltametria (caracterização eletroquímica) e análises por difração de raios-X. Os substratos de Au (CDtrodos) são largamente utilizados em estudos eletroquímicos devido à sua elevada qualidade e ampla faixa de potencial de trabalho.

A potenciabilidade dos CDtrodos foi testada e comparada aos eletrodos de Au comerciais (produzidos por evaporação térmica), a análise eletroquímica foi realizada a partir de voltamogramas cíclicos em soluções de ácido sulfúrico e solução branca, com pH entre 3.5 e 4.5.

Os voltamogramas obtidos em solução branca (H_2SO_4 , $0.001M$ + K_2SO_4 $0.01M$ + KCl $0.0001M$) para o CDtrodo (curva preta) e para o eletrodo de Au (curva vermelha) são apresentados na figura 13.

A figura 14 compara os voltamogramas cíclicos do CDtrodo e do eletrodo de Au obtidos em meio ácido sulfúrico (H_2SO_4 $0.2 M$). Em ambos os experimentos observa-se um bom acordo entre os substratos, comprovando a qualidade do Cdtrodo obtido a partir do CD-R comercial.

A figura 15 apresenta um voltamograma do substrato de Au(111) em solução de $Zn(NO_3)_2$ com uma taxa de varredura de $10 mV/s$.

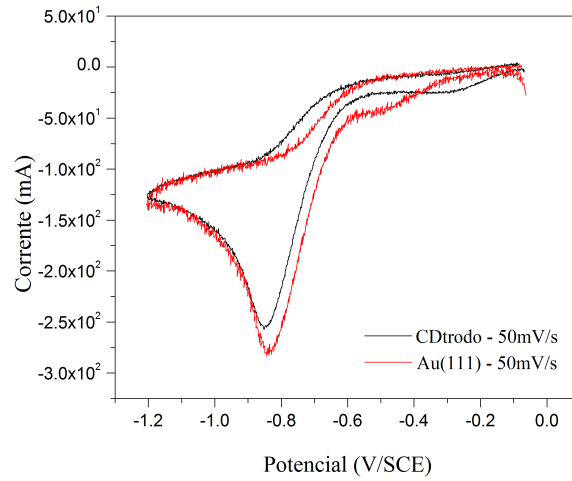


Figura 13: Voltamogramas cíclicos realizados em solução branca para o CDtrodo - curva preta e para o eletrodo de Au - curva vermelha.

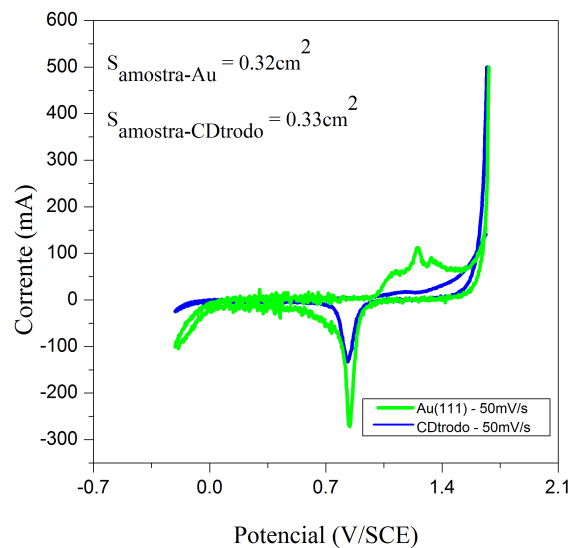


Figura 14: Voltamogramas obtidos para comparação entre o CDtrodo (curva azul) e o eletrodo de Au comercial (verde), em solução de ($H_2SO_4 0.2M$).

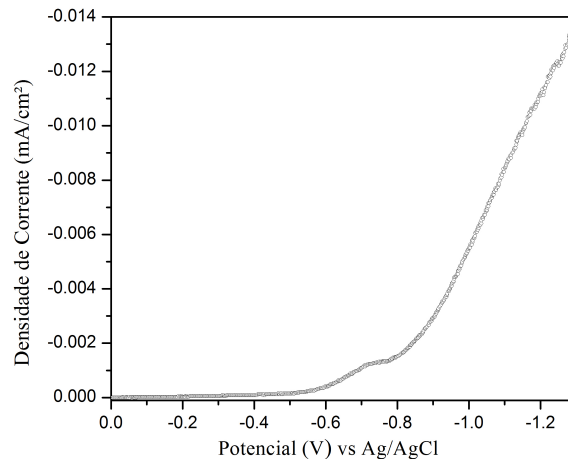


Figura 15: Voltamograma cíclico do substrato de Au (111) em solução de $Zn(NO_3)_2$, taxa de varredura de 10 mV/s e pH de 5.0.

Pela análise do voltamograma observa-se o aparecimento de um pico de redução, indicando uma região propícia para a formação de depósitos de ZnO, que fica favorecida para potenciais entre -0.6 V e -0.80 V . Na figura 16 está apresentado o difratograma do Cdtrodo Au(111). Observa-se claramente apenas o pico relativo à família de planos Au(111). Não são observados outros picos nesta faixa de ângulos.

4.2 Caracterização dos Filmes de ZnO crescidos por eletrodeposição potencioestática

4.2.1 Caracterização Eletroquímica

Uma vez caracterizada a superfície do substrato, realizou-se o estudo voltamétrico para a eletrodeposição de filmes de ZnO.

Voltamogramas servem para acompanhar as possíveis reações eletroquímicas que ocorrem no ET e localizar os potenciais elétricos onde elas ocorrem. Os voltamogramas foram realizados antes das deposições, para obter um acompanhamento da evolução do potencial no substrato.

Na figura 17 observa-se um voltamograma cíclico do filme de ZnO realizado em solução de $Zn(NO_3)_2$, com concentração de 0.1 M e pH de ≈ 5.0 .

Este voltamograma revela o potencial de deposição adequado para o crescimento de

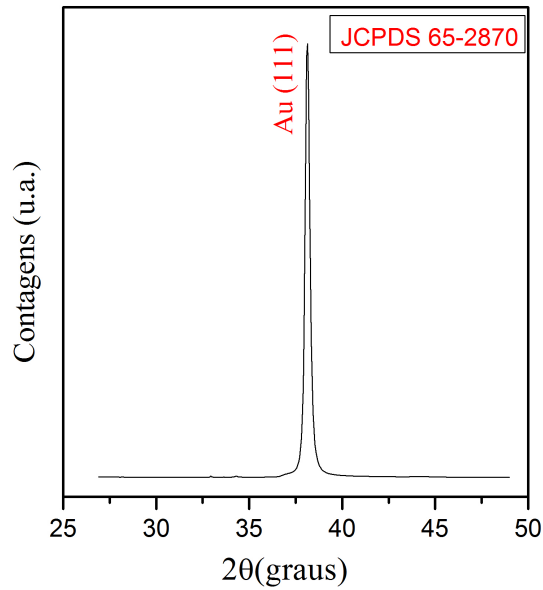


Figura 16: Espectro de difração de raios-X a alto ângulo do substrato.

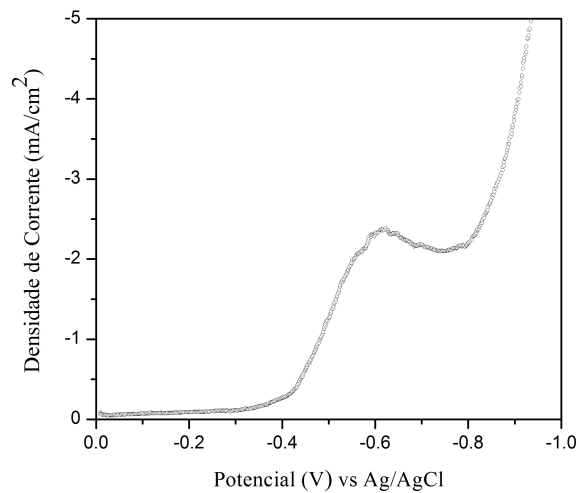


Figura 17: Voltamograma cíclico realizado em solução de $Zn(NO_3)_2$ 0.1M.

filmes de ZnO e a região onde ocorre o crescimento dos filmes de ZnO, ou seja, o pico de redução de ZnO (disparo na corrente catódica). Este pico é observado a partir de potenciais que variam entre - 0.5 V até aproximadamente - 0.8 V. As deposições potencioestáticas foram realizadas com potenciais mais negativos que - 0.6 V, estes variaram entre - 0.8 V e - 1.1 V.

A taxa de varredura utilizada para obtenção do voltamograma foi de 10 mV/s. A

voltametria foi realizada utilizando-se os CDtrodos como ET.

Além do que foi concluído até o momento, o estudo voltamétrico mostrou-se eficaz na escolha dos potenciais de deposições dos filmes de ZnO e estão de acordo com os resultados previstos na literatura [2].

4.2.2 Caracterização por difração de raios-X

Os depósitos analisados consistem de filmes finos de ZnO produzido em potenciais que variaram entre - 0.82 V e - 1.1 V, a uma temperatura de deposição de 80°C.

A identificação dos picos dos difratogramas obtidos pela difração de raios-X dos filmes foi realizada por comparação com tabelas do JCPDS Joint Committee for Powder Diffraction Standards, onde estão catalogadas as posições dos picos de difração para vários materiais. A fase cristalina do ZnO estava em concordância com a ficha *JCPDS70 – 8070* mostrando a fase wurtzita.

A figura 18 representa o espectro de difração de raios-X dos filmes de ZnO depositados potenciostaticamente. A diferença entre os filmes é o potencial de deposição em que estes foram crescidos.

O espectro do filme (A), com potencial de deposição de - 1.1 V apresenta vários picos, referentes aos planos cristalinos da estrutura hexagonal para o ZnO, com exceção do plano cristalino *Au(111)*, referente ao substrato (*JCPDS65 – 2870*), também pode-se visualizar picos que não estão indexados, sugestivos de contaminações referentes a solução aquosa de nitrato de zinco *Zn(NO₃)₂* utilizada para as deposições dos filmes. Em 46.72° verifica-se a presença de um pico referente ao ZnO correspondente ao plano (102)* da estrutura zincite (*JCPDS36 – 1451*).

Para o filme depositado a - 1.0 V temos menor intensidade nos picos de difração de raios-X em comparação ao filme depositado a - 1.1 V, existindo orientação preferencial ao plano (002). Há o desaparecimento do pico de difração referente aos planos (102)*.

No difratograma do filme (C), com potencial de deposição de -0.9 V pode-se visualizar apenas um pico referente ao ZnO correspondente ao plano (102)* e o pico do substrato Au (111).

O gráfico da figura 19 representa o difratograma do filme de ZnO a diferentes tempos de deposições. Os picos de difração referentes aos planos (100), (002), (101), (102), (110) e (103) de ZnO, são claramente identificados na amostra (D), com 2θ igual a 31.7°, 34.4°,

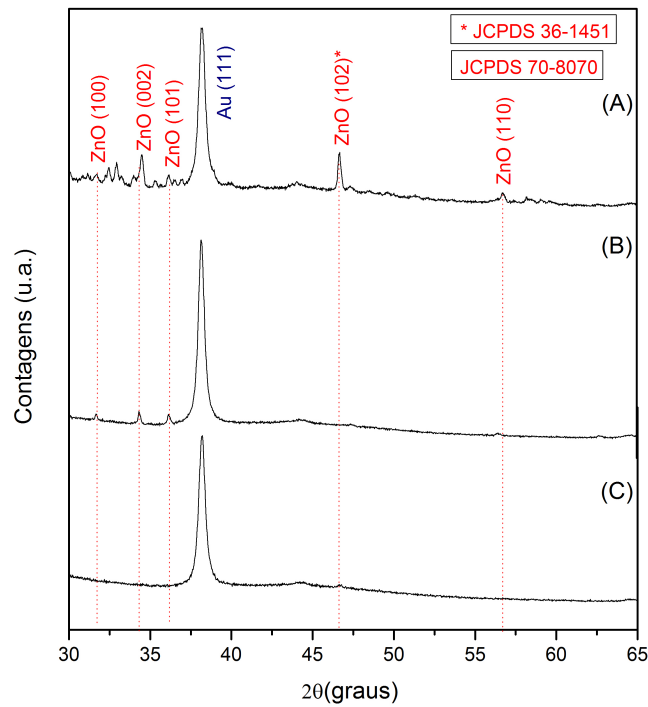


Figura 18: Espectro de difração de raios-x para filmes de ZnO depositados a diferentes potenciais: (A) -1.1 V , (B) -1.0 V e (C) -0.9 V vs a referência Ag/AgCl .

36.2° , 47.5° , 56.6° e 62.9° , respectivamente, bem como o pico do substrato $\text{Au}(111)$. Como o pico (002) é mais intenso que o pico (101), e como numa amostra policristalina ele deveria ter aproximadamente metade da intensidade, podemos inferir que existe um crescimento preferencial na orientação (002).

Diante dos picos considerados referentes ao ZnO, pode-se dizer que o filme com tempo de deposição de 60 s forma um óxido policristalino com orientação preferencial ao eixo c perpendicular à superfície do substrato [2]. A intensidade dos picos de difração de raios-X do filme (B) é menor do que o filme (D), o que é esperado, visto que tem menor espessura. A ausência de picos cristalinos na figura 18, filme (C) e figura 19, filme (E) pode ser tomada como indicação da presença de grãos muito pequenos.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros cristalográficos da wurtzita fornecidos na ficha cristalográfica padrão *JCPDS70 – 8070*. A Tabela 2 mostra os valores dos parâmetros de rede a e c e os tamanhos médios de grãos dos filmes de ZnO eletrodepositados.

Os valores da constante de rede “ a ” dos filmes quando comparados ao valor reportado para o ZnO estão de boa concordância com a literatura. Quanto ao parâmetro de rede “ c ” observou-se que este sofreu variação mesmo sem a presença de dopantes. Os filmes

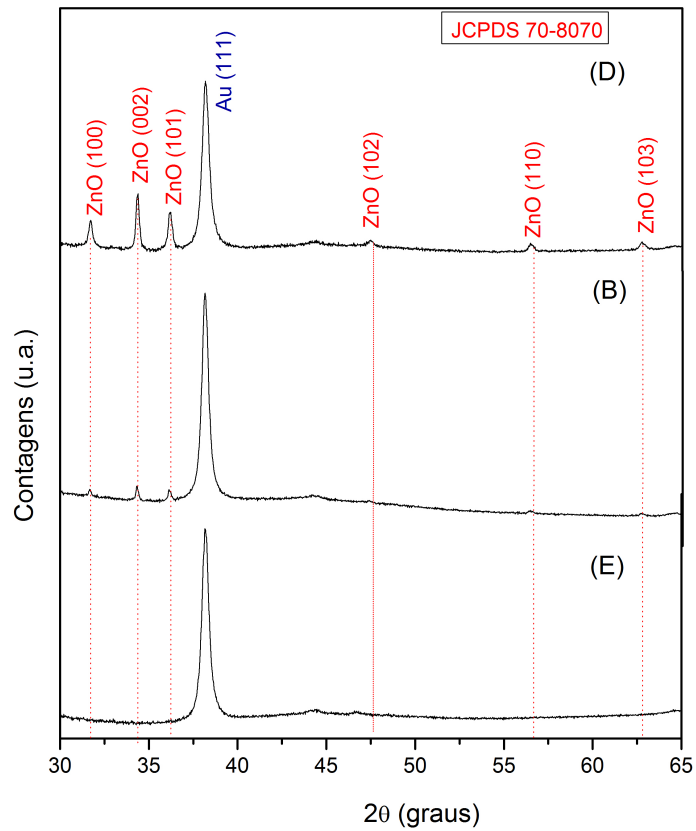


Figura 19: Espectro de difração de raios-x para depósito de ZnO obtido potenciostaticamente a - 1.0 V a partir de uma solução 0.1M de $Zn(NO_3)_2$ durante: (D)60 s, (B)30 s e (E)5 s.

Tabela 2: Parâmetros cristalográficos da wurtzita (JCPDS70 – 8070).

Material	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Parâmetros de rede (Å)	Volume da Célula Unitária (Å ³)
ZnO	Hexagonal	P63mc(186)	a = b = 3.2496 c = 5.2042	47.58

com potenciais de deposição de - 0.82 V e - 1.1 V apresentam volume da célula unitária superior ao volume da célula padrão, provavelmente devido ao formato dos grãos de ZnO.

Os valores dos tamanhos médios de grãos na direção perpendicular ao substrato podem ser estimados a partir da equação de Debye-Scherrer descrita no Capítulo 4. Para a reflexão (002) os valores estimados estão descritos na tabela 2.

Uma discussão mais detalhada sobre a variação da constante de rede “c” será apresentada no Apêndice.

Tabela 3: Valores dos Índices de Miller (hkl) dos planos preferenciais, distância interplanar, parâmetros de rede, largura a meia altura (FWHM), volume da célula unitária e tamanho médio de grãos referentes ao plano (002).

Potencial/Tempo de deposição (V/s)	Índices de Miller (hkl)	Distância Interplanar $d(\text{Å})$	Parâmetro de rede (Å)	FWHM (θ)	Volume da célula unitária (Å ³)	Tamanho de Grão (nm)
- 1.0/60	(002)	2.601	$c = 5.202$	0.222	47.84	39.15
	(100)	2.822	$a = 3.259$	0.226		31.16
- 1.0/30	(002)	2.603	$c = 5.207$	0.179	47.71	48.56
	(100)	2.817	$a = 3.252$	0.159		54.63
- 1.1/30	(002)	2.606	$c = 5.213$	0.214	48.03	40.61
	(100)	2.822	$a = 3.265$	0.231		36.20
- 0.82/120	(002)	2.610	$c = 5.220$	0.248	48.20	35.04
	(100)	2.822	$a = 3.265$	0.171		50.11

4.2.3 Caracterização por Microscopia de Força Atômica - AFM

Os filmes finos de ZnO foram caracterizados morfologicamente por AFM através da obtenção de imagens topográficas num AFM Agilent Technologies 5500 instalado no laboratório do Grupo de Magnetismo da Universidade Federal do Pampa e do seu estudo através do software Gwyddion versão 2.20.

Foram analisados três filmes produzidos com as seguintes condições de deposição: $-1.0V/30s$, $-1.1V/30s$, $-0.82V/120s$.

A figura 20 mostra a imagem obtida do filme ($-1.0V/30s$), onde identifica-se grãos pequenos na superfície.

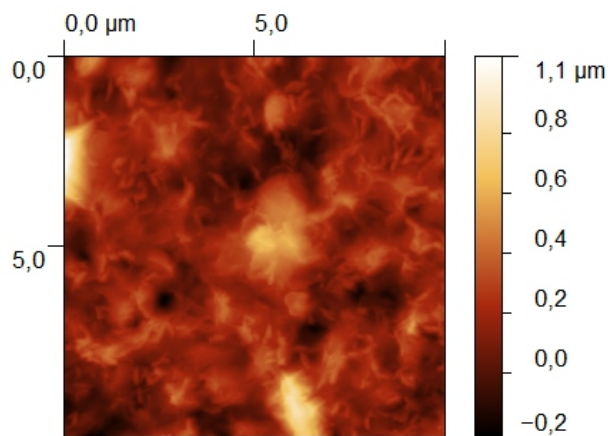


Figura 20: Imagens de AFM da superfície do filme de ZnO obtidas com 30 s de deposição e um potencial de $-1.0 V$.

Imagens do filme de ZnO com potencial de deposição de -1.1 V é mostrada na figura 21. Comparando-se com a figura 20 observa-se que para o potencial de deposição mais negativo, o filme com mesmo tempo de deposição apresenta grãos maiores na superfície.

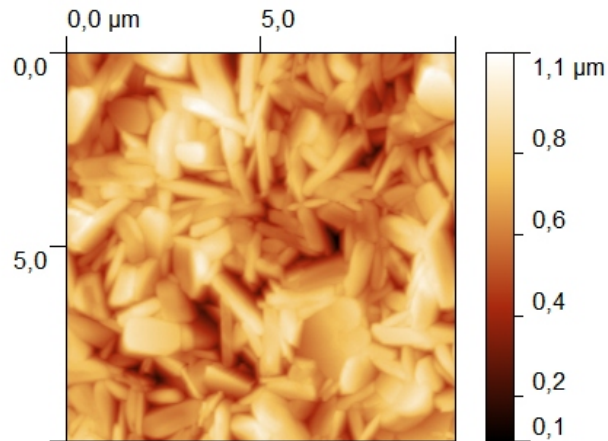


Figura 21: Depósito de ZnO obtido por deposição potencioestática a -1.1 V durante 30 s .

A figura 22 apresenta a topografia do filme de ZnO eletrodepositado a -0.82V durante 120 s . Este filme é mais fino do que os outros dois, pois podemos observar claramente as trilhas do CDtrodo. O tamanho de grão, paralelo ao substrato estimado para este filme é de 300 nm .

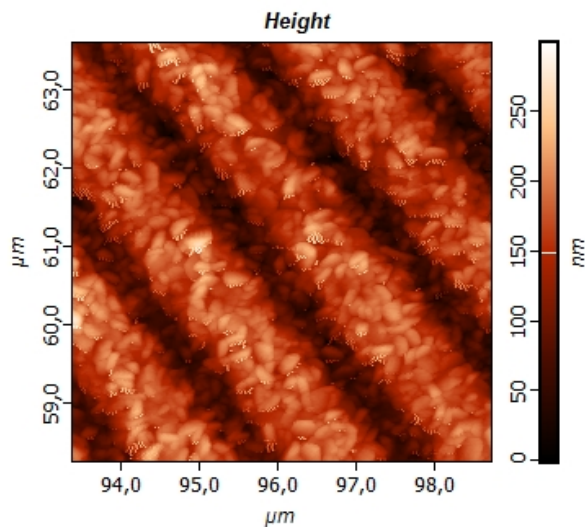


Figura 22: Imagem da topografia do filme de ZnO eletrodepositado a um potencial de -0.82 V obtido com 120 s de deposição.

Os tamanhos de grãos na direção paralela ao substrato mostram valores maiores

quando comparados aos valores de grãos perpendiculares ao substrato, o que pode ter relação com a deformação da célula unitária nas amostras - 1.1 V e - 0.82 V .

5 Conclusões

- Neste trabalho desenvolveu-se uma rotina para a produção de filmes finos de ZnO sobre substratos de Au (111), através do processo de eletrodeposição potencioestática. Este método mostrou-se relativamente simples e altamente viável à produção de filmes de ZnO;
- A produção de substratos a partir de CD-Rs comerciais mostrou resultados satisfatórios, com vantagens como a facilidade de obtenção, boa repetibilidade e baixo custo;
- Foram determinados os potenciais em que se inicia a redução de ZnO (disparo na corrente catódica), ou seja, a partir deste potencial o ZnO será depositado sobre o CDtrodo;
- Da análise dos difratogramas de raios-X, determinou-se que os filmes depositados são na forma de um óxido policristalino, com grãos de $\approx 40nm$, porém com um crescimento preferencial ao longo do plano (002), e estrutura hexagonal wurtzita;
- Imagens de AFM dos filmes de ZnO revelaram que a eletrodeposição é uniforme em toda superfície. Para determinadas condições de deposição os grãos tem dimensões laterais da ordem de centenas de nanômetros;
- Na amostra $-1.0V/30s$ a célula unitária é menos distorcida que na amostra $-0.82V/120s$, como pode ser evidenciado pelos resultados de difração de raios-X. Nesta amostra estão presentes os grãos com menor dimensão lateral.

6 Perspectivas

- Um dos principais focos será o estudo da viabilidade de produzir filmes componentes de células solares, que apresentem requisitos mínimos necessários para a obtenção de dispositivos de conversão fotovoltaicos eficientes e de baixo custo;
- Estudar as propriedades ópticas e elétricas dos filmes de ZnO dopados com Al (raio atômico próximo ao do Zn^{2+}), proporcionando um aumento na condutividade elétrica dos filmes tornando os filmes de ZnO potencialmente mais vantajosos para aplicações em células solares;
- Investigar o efeito da estrutura cristalina dos grãos nas propriedades ópticas e elétricas dos filmes.

7 Apêndice

7.1 A Lei de Vegard e o comportamento da constante de rede

A Lei de Vegard tem sido amplamente utilizada em ciência dos materiais nas últimas seis décadas. Segundo a lei, o parâmetro de rede da estrutura de compostos deve variar linearmente com a composição de uma solução substitucional contínua, no qual os átomos ou íons que substituem uns pelos outros são distribuídos aleatoriamente. A lei [52] consiste em determinar a variação do parâmetro de rede estrutural de com a concentração de dopagem ou com o tamanho relativo de grãos dos átomos. Embora a lei tenha sido postulada em evidência empírica, diversos casos de desvios negativos e positivos desta lei foram publicados e suas bases teóricas ainda não estão bem esclarecidas. A lei de Vegard é uma generalização que se aplica a soluções sólidas formadas, assumindo que a variação nos parâmetros de rede da célula unitária com a composição é governada somente pela concentração de elementos dopantes.

Em 2008 Singh e colaboradores [53] mostraram a variação da constante estrutural “c” de filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ para diferentes concentrações do $Co(x)$ (figura 23). O valor da constante estrutural encontrado foi diminuindo de 5.2148 ($x = 0.03\%$), 5.2095 ($x = 0.05\%$), 5.200 ($x = 0.07\%$) para 5.1948 ($x = 0.10\%$) [53], o que indica que os íons de Co substituíram sistematicamente os íons de Zn na composição, sem alterar a estrutura do ZnO. De acordo com a Lei de Vegard, isto é esperado para uma solução substituindo ZnO por Co, uma vez que o raio atômico do Co^{2+} (0.72Å) é menor que o raio atômico do Zn^{2+} (0.74Å). A dependência similar do parâmetro de estrutura constante na concentração do Co é observada geralmente nos resultados relatados em filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$.

Em estudos feitos por Kim e colaboradores (2007) observou-se a dependência do parâmetro de rede em função da concentração de Co na estrutura $Zn_{1-x}Co_xO$ (figura 24). Neste artigo relata-se que todas as constantes estruturais dos filmes aumentaram linearmente cerca de 0,01% com o concentração de Co, [54], o que contradiz o trabalho posterior de Singh et al.

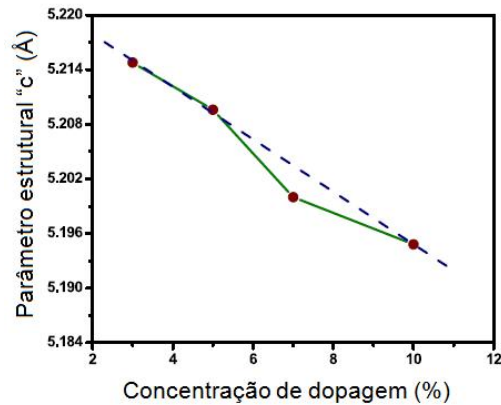


Figura 23: Variação da constante estrutural c de filmes $Zn_{1-x}Co_xO$ para diferentes concentrações de Co. (Adaptado de [53]).

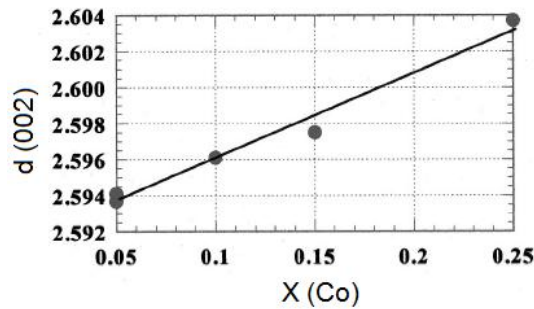


Figura 24: Dependência do parâmetro estrutural "c" de filmes finos de $Zn_{1-x}Co_xO$ dopados com Co para diferentes concentrações de Co. (Adaptado de [54]).

Os trabalhos experimentais realizados por Straumal e colaboradores [55], em 2008 mostram a dependência do parâmetro estrutural "c" dos filmes de ZnO dopados em Co e a concentração do Co, com o aumento do índice de dopagem, houve uma mudança sistemática crescente no parâmetro estrutural. As barras de erro na Figura 25 são definidas pelo erro angular para as posições dos picos nos espectros de difração de raios-X.

Jacob et al [56] chegaram a conclusão que a falta de uma base sólida teórica e desvios observados experimentalmente em diversos sistemas sugere que a Lei de Vegard deve ser considerada uma aproximação. Não é uma regra ou generalização que descreve a variação de parâmetros de rede dentro dos limites da incerteza experimental, mesmo ideal para soluções sólidas substitucionais com distribuição estatística dos átomos.

Em um conjunto de amostras produzidas por Ablação a Laser, na Universidade de Dublin, observamos uma mudança linear do parâmetro estrutural da célula unitária com o tamanho de grão, na direção perpendicular ao substrato, mesmo sem a incorporação de

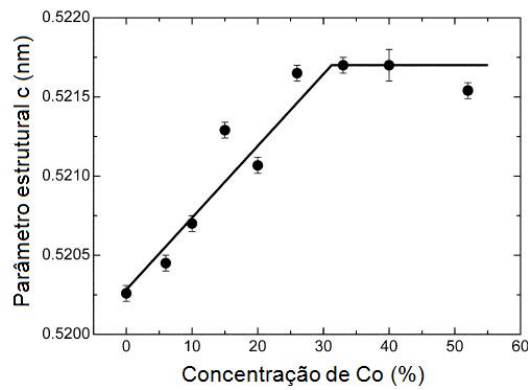


Figura 25: Variação da constante estrutural “c” com a concentração de Co em filmes finos de ZnO. (Adaptado de [55]).

materiais dopantes nas amostras de ZnO, como mostra a figura 26.

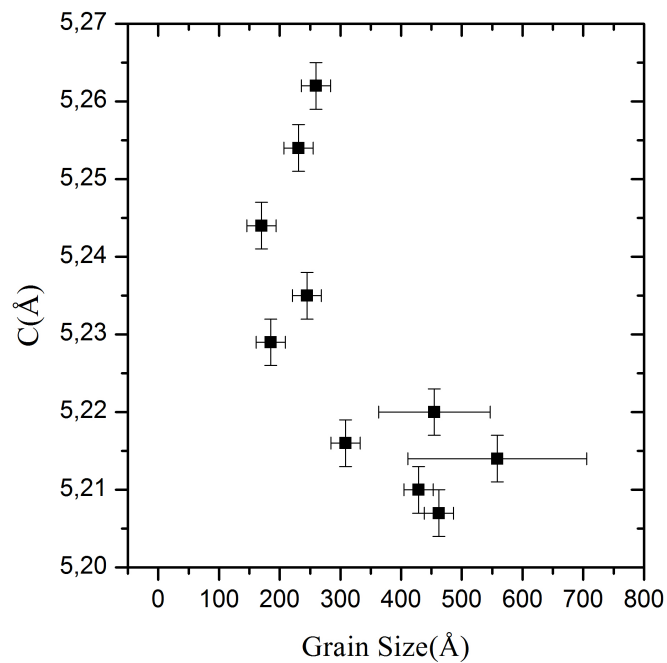


Figura 26: Constante estrutural “c” dos filmes de ZnO com vários tamanhos de grãos sem dopagem.

No futuro, pretendemos avaliar esta observação de maneira sistemática em filmes produzidos por eletrodeposição.

Referências

- [1] MARTÍNEZ, M. A.; HERRERO, J.; GUTIÉRREZ, M.T., Deposition of transparent and conductive Al-doped ZnO thin films for photovoltaic solar cells, **Solar Energy and Solar Cells**,v. 45 (1997) 75-86.
- [2] WELLINGS, J. S.; CHAURE, N. B.; HEAVENS, S. N.; DHARMADASA, I.M., Growth and characterisation of electrodeposited ZnO thin films. **Solar Energy Materials**, v. 516, 2008.
- [3] GAO, WEI.; ZHENGWEI, LI., ZnO thin films produced by magnetron sputtering, **Ceramics International** **30** (2004) 1155-1159.
- [4] PURICA, M.; BUDIANU, E.; RUSU, E.;DANILA, M.; GAVRILA, R., Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD), **Thin Solid Films** 403-404 (2002) 485.
- [5] KAID, M. A.; ASHOUR, A., Preparation of ZnO-doped Al films by spray pyrolysis technique, **Applied Surface Science** **253** (2007) 3029-3033.
- [6] MURALI, K. R., Properties of sol - gel dip-coated zinc oxide thin films, **Journal of Physics and Chemistry of Solids** **68** (2007) 2293-2296.
- [7] MAHALINGAM, T.; JOHN, V. S.; RAJA, M.; SU, Y. K.; SEBASTIAN, P. J., Electrodeposition and characterization of transparent ZnO thin films, **Solar Energy Materials**, v. 88, 2005.
- [8] HICHOU, A. EL.; STEIN. N.; BOULANGER, C.; JOHANN. L., Structural and spectroscopic ellipsometry characterization for electrodeposited ZnO growth at different hydrogen peroxide concentration, **Thin Solid Films** **518**,518 (2010) 4150-4155.
- [9] HOLLAND, L., Vacuum Deposition of Thin Films, New York, Wiley, 492 (1958).
- [10] TSAI, MING-SHYONG., The preparation of ITO films via a chemical solution deposition process, **Surface and Coating Technology**, 2003.
- [11] WEINTRAUB, B.; CHANG, S.; TSUKRUK, V. V.; DENG, Y., Density-controlled, solution-based growth of ZnO nanorod arrays via layer by layer polymer thin films for enhanced field emission. **Nanotechnology**, v.19, 2008.
- [12] IKEDA, T.; SATO, J.; NISHIMURA, H., **Sol. Energy Mater. Sol. Cell**, v. 24, 1994.
- [13] JIAO, S. J.; ZHANG, Z. Z.; LU, Y. M.; SHEN, D. Z.; YAO, B.; TANG, K., **Appl.Phys. Letters**, 88, 031911 (2006).

- [14] BAE, C. H.; PARK, S. M.; PARK, S. C.; HA, J. S., **Nanotechnology**, 17, 381 (2006).
- [15] MITZNER, K. D.; STRUNHAGEN, J.; GALIPEAU, D. W., Development of a micromachined hazardous gas sensor array. **Sensors and Actuators B: Chemical** v.93, 2003.
- [16] LOOK, D. C.; REYNOLDS, D. C.; JONES, R. L.; EASON, D. B., Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 81, p. 1830-1832, 2002.
- [17] JAGADISH, C.; PEARTON, S. J., Zinc Oxide Bulk, Thin films and Nanostructures. **Elsevier**, v.1, 1 edition, 2006.
- [18] NAKANISHI, Y.; MIYAKE, A.; KOMINAMI, H.; SHIMAOKA, G., **Appl. Surf. Sci**, 142, 233, (1999).
- [19] VANDEPOL, F. C. M., Thin-Film ZnO-Properties and Application. **American Ceramic Society Bulletin**, v.69, n.12, 1999.
- [20] PEARTON, S. J.; NORTON, D. P.; STEINER, T., Recent progress in processing and properties of ZnO. **Progress in Materials Science**, v. 50, 2005.
- [21] LEE, J. H.; KO, K. H.; PARK, B. O., Electrical and Optical Properties of ZnO Transparent Conducting Films by the sol-gel Method. **Jornal of Crystal Growth**, v. 247, pp. 119-125, 2003.
- [22] ÖZGÜR, U.; ALIVOC, C. Y.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S.J., A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Appied Physics**, 98, 041301 (2005).
- [23] [http://www.webelements.com/compounds/zinc oxide](http://www.webelements.com/compounds/zinc%20oxide), acesso em: 30/08/2010.
- [24] REZENDE, S. M., **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. São Paulo: Livraria da Física, 2004, cap. 4, p. 98 - 101.
- [25] MARTINI, M., Propriedades fotoeletroquímicas do Polipirrol-Dodecilsulfato. **Tese de Doutorado** - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas - SP, 1998.
- [26] FAHRENBRUCH, M. B.; BUBE, R.H., **Fundamentals of solar cell and photovoltaic solar energy conversion**.Academic Press, New York, 1983.
- [27] FALCÃO, V. D., Fabricação de Células Solares de CdS/CdTe. **Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais** - Instituto Militar de Engenharia, RJ, 2005.
- [28] KAZMERSKI, L. L., Photovoltaic devices: a 2000 overview. **Journal of Crystal Growth**,v. 197, 1999.
- [29] GREEN, M. A., Crystalline and thin-film silicon solar: state of the art and future potential. **Solar Energy**, v.74, 2003.

- [30] BAIK, D. G.; CHO, S. M., Application of sol-gel derived films for ZnO/n-Si junction solar cells. **Thin Solid Films**, v. 354, 1999.
- [31] KOBAYASHI, H.; MORI, H.; NAKATO, Y., Zinc oxide/n-Si junction solar cells produced by spray-pyrolysis method, **Jornal of Applied Physics**, v.77, 1995.
- [32] CHU, T. L.; CHU, S.S., **J. Electron. Mater**, v. 19, 1990.
- [33] SHAH, A.; TORRES, P., Photovoltaic technology: the case for thin film solar cells. **Science** **285**, 1999.
- [34] SIVARAMAN, G., Characterization of Cadmium Zinc Telluride Solar Cells. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Elétrica** - Universidade do Sul da Flórida, 2003.
- [35] BONNET, D., Manufacturing of CSS CdTe solar cells. **Thin Solid Films**, 2000.
- [36] THERESE, G. H. A.; KAMATH, P. V., Electrochemical Synthesis of Metal Oxides and Hydroxides. **Chem. Mater**, v. 12, p. 1195-1204, (2000).
- [37] KEMELL, M.; DARTIGUES, F.; RITALA, M., Electrochemical preparation of In and Al doped ZnO thin films for $CuInSe_2$ solar cell. **Thin Solid Films**, v. 434, p. 20-23, 2003.
- [38] SWITZER, M. G.; SHUMSKY, E. W. BOHANNAM, **Science** **284**, 293. (1999).
- [39] PASA, A. A.; MUNDFORD, M. L., Electrodeposition - Encyclopedia of Chemical Processing. New York: Dekker Encyclopedias, p. 821 - 832 (2006).
- [40] SCHARIFKER, B.; HILLS, G., Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. **Electrochimica Acta** 28(7), 1983.
- [41] PANDEY, R. K.; SAHN, S. N.; CHANDRA, S., Handbook of Semiconductor Electrodeposition. **Applied physics** 1996.
- [42] KORYTA, J.; DVORAK, J.; KAVAN, L., Principles of Electrochemistry **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.356, p.324-325, 1993.
- [43] RICHTER, E. M., Desenvolvimento e aplicações de eletrodos de ouro confeccionados a partir de discos compactos graváveis (CD-Rs). **Dissertação de Mestrado**, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 2001.
- [44] SAWYER, D. T., **Experimental Electrochemistry for Chemists**, John Willey and Sons, New York, 1974.
- [45] GÜNDEL, A., Estudo das propriedades magnéticas e estruturais de filmes ultrafinos de Fe, Co e Ni/Au (111) produzidos por eletrodeposição. **Tese de Doutorado em Física** - Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.
- [46] CULLITY, B. D., **Elements of X ray Diffraction**, Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [47] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E., **X ray Diffraction Procedures**, 1974.

- [48] BLAKEMORE, J. S., **Solid State Physics**, University Press, 1985.
- [49] WILL, G., Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method. **Wurzburg. Springer**, 2005.
- [50] BINNING, G.; QUATE, C. F.; GERBER, Ch., Atomic force microscopy. **Physical Review Letters**, v. 56, n. 9, 1986.
- [51] SHUMADSU. **Scanning Prole Microscope, SPM-9500J3**.
- [52] VEGARD, L.Z **Phys. 5 (1921)17**.
- [53] SINGH, P.; PANDEY, A. K., Intrinsic magnetism in $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0.03 \leq x \leq 0.10$) thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. **J. Phys.: Condens. Matter** v.20 2008.
- [54] KIM, KI-CHUL.; KIM, EUNG-KWON.; KIM, YOUNG-SUNG., Growth and physical properties of sol-gel derived Co doped ZnO thin film. **Superlattices and Microstructures** v.42, 2007.
- [55] STRAUMAL, B. B.; BARETZKY, B., Increase of Co solubility with decreasing grain size in ZnO. **Acta Materialia** v.56, 2008
- [56] JACOB, K. T., RAJ, S., RANNESH, L., Vegard's law:a fundamental relation or an approximation?. **Departament of Materials Engineering, Indian Institute of Science**.