

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ CENTRO DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E DE PRODUÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

RAFAEL ARAGÃO MAGALHÃES

ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE CdTe SOBRE SUBSTRATO DE Pt PARA USO EM SISTEMAS FOTOVOLTÁICOS

FORTALEZA

2012

RAFAEL ARAGÃO MAGALHÃES

ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE CdTe SOBRE SUBSTRATO DE Pt PARA USO EM SISTEMAS FOTOVOLTÁICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestrado em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire

Co-orientadora: Profa. Dra. Ana Fabíola

Leite Almeida

FORTALEZA

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação Universidade Federal do Ceará Biblioteca de Pós Graduação em Engenharia

M168e Magalhães, Rafael Aragão.

Eletrodeposição de filmes finos de CdTe sobre substrato de Pt para uso em sistemas fotovoltaicos. / Rafael Aragão Magalhães. – 2012.

77 f.: il. color., enc.; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2012. Orientação: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire. Coorientação: Profa. Dra. Ana Fabiola Leite Almeida

1. Engenharia Mecânica. 2. Energia – Fontes alternativas. 3. Eletrogalvanização. I. Título.

CDD 620.1

RAFAEL ARAGÃO MAGALHÃES

ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE CdTe SOBRE SUBSTRATO DE Pt PARA USO EM SISTEMAS FOTOVOLTÁICOS

Dissertação apresentada ao Programa de

Engenharia

	Mecânica, como requisito	Engenr parcial pai Mestrado	ra a
Aprovada em:			
	BANCA EXAMINADORA		
	Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire Universidade Federal do Ceará – UFC		
-	Profa. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida Universidade Federal do Ceará – UFC		
-	Prof. Dr. Rui Carlos Barros da Silva Universidade Estadual do Ceará – UECE		
-	Prof. Dr. Cléber Cândido da Silva		

Universidade Federal do Maranhão - UFMA

A minha mãe e irmãos pela contribuição na formação do meu caráter.

Aos meus amigos e professores pelo companheirismo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me amparado em todos os momentos da minha vida, me ajudando, orientando e incentivando a seguir; A ele meus eternos agradecimentos!

Aos meus queridos irmãos Clayton, Pedro Jorge e Kathiesca, que tanto contribuiu com a minha formação, se fazendo presente em todos os momentos e vibrando pelo meu sucesso. Obrigado por tudo meus irmãos, amo vocês!

A minha mãe, que tantas vezes me apoiou para seguir em frente. Amo você!

Ao Hemerson, pelo carinho, apoio e flexibilidade nos momentos de maiores necessidades e pela grande contribuição para a concretização dessa trajetória;

Aos meus sobrinhos Maria Mariana, João Pedro, Maria Clara e Maria Lara, que de forma singela e simples contribuíram com a minha formação. Adoro vocês!

As minhas cunhadas Agenilda e Stella, que sempre torceram pela realização deste sonho. Muito obrigado!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Francisco Nivaldo Freire Aguiar, pela paciência;

Ao Prof. Dr. Rui Carlos Basto da Silva, pela boa vontade, o tempo dispensado para ajudas com eletroquímica, visão estratégica, conselhos valiosos, atenção e dedicação oferecidos durante a construção deste trabalho. Muito obrigado, pelo amparo em todos os momentos;

Aos meus colegas de mestrado, em especial Iramilson, Israel, Cassain e Kassiane pela sincera amizade nos momentos mais difíceis e grande contribuição para a concretização deste trabalho. Vocês são muito especiais!

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade Federal do Ceará, pelo apoio institucional, e ao Mestrado em Ciências Físicas

Aplicadas, da Universidade Estadual do Ceará, por permitirem a utilização de suas instalações e diversos laboratórios,

Ao CNPq, pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa (proc. no 475828/2009-7) e à CAPES pela concessão de bolsa de estudos de demanda social.

"Pode ser que um dia deixemos de nos falar...

falar...
Mas, enquanto houver amizaue,
Faremos as pazes de novo."

Albert Einstein

RESUMO

Neste trabalho é apresentada a investigação do processo de deposição voltamétrica do telureto de cádmio sobre substrato de platina em meio ácido sulfúrico a temperatura ambiente (24°C). Para este efeito, recorreu-se a técnica de voltametria de varredura linear de potencial, a fim de estabelecer os valores de potencial de deposição. Os potenciais de deposição variaram entre -167 e -444mV. Os dados extraídos dos ensaios sugerem que etapas químicas e eletroquímicas estão envolvidas no processo. A formação de pico catódico com a subsegüente formação de patamar de corrente aponta a existência de controle misto na deposição do CdTe; enquanto o pico anódico indica que a dissolução do material é completa. O filme depositado apresenta cor cinza escura e a tonalidade varia com o potencial de deposição. Os filmes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). Foi verificado que os filmes depositados nos diferentes potenciais apresentam aspectos morfológicos semelhantes, em forma de grãos, uniformes e compactos. O tamanho dos cristalitos é influenciado pelo potencial de deposição. Os difratogramas dos filmes depositados mostraram picos de difração associados aos planos (200), (220), (311), (421) e (422).

Palavras-chave: CdTe, Eletrodeposição, Voltametria, Caracterização.

ABSTRACT

This work presents the investigation on the voltammetrc deposition of cadmium telluride (CdTe) onto platinum substrate from sulfuric acid-based electrolyte, at room temperature (24 °C). For this purpose, the linear sweep voltammetry technique was used in order to establish the values of deposition potential (-167 up to -444mV). The data extracted from the voltammetric essays suggest that different chemical and electrochemical steps are involved. The formation of cathodic peak with subsequent formation of the current plateau indicates the existence of mixed control of the CdTe deposition, while the anodic peak points out that the anodic dissolution of the material is complete. The deposited film presents dark gray color and its tonality depends on the potential. The films were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-rays diffraction (XRD) techniques. It was found that the films deposited at different potentials have similar morphology, as like grains, are uniform and compact. The crystallite size is influenced by the potential. The XRD patterns of deposited films show peaks associated with the (200), (220), (311), (421) and (422) planes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Extraído da patente da primeira célula solar, registrada em Março de 195417
Figura 2 – (a) Estrutura de banda eletrônica encontrada em metais como o cobre. (b) Estrutura de banda eletrônica encontrada em metais como o magnésio (c) Estrutura característica dos metais isolantes (d) Estrutura característica dos metais semicondutores
Figura 3 – (a) Junção <i>pn no momento de sua criação e (b)</i> Junção <i>pn</i> formada com destaque para o sentido do campo elétrico formado
Figura 4 – Espectro da radiação solar que chega á superfície da Terra e espectro passível de absorção pelo CdTe24
Figura 5 – Estrutura cúbica de face centrada tipo esfarelita do CdTe25
Figura 6 – Célula unitária hexagonal compacta tipo wurtzita do CdTe26
Figura 7 – Representação da dupla camada proposta por Helmholtz em 183529
Figura 8 – Representação do modelo de dupla camada proposto por Stern30
Figura 9 – Diagrama de Pourbaix para o CdTe em meio aquoso32
Figura 10 – Sequencia geral das reações num eletrodo34
Figura 11 – Etapas de nucleação e crescimento de filmes finos35
Figura 12 – Estrutura de uma célula solar de CdTe/CdS38
Figura 13 – Célula voltamétrica da três eletrodos
Figura 14 – Principais técnicas voltamétricas e voltamogramas correspondentes46
Figura 15 – Voltamograma obtido com apenas um ciclo de varredura em um sistema reversível
Figura 16 – Forma de onda de potencial resultante entre o eletrodo de trabalho e o de referência devido ao potencial

Figura 17 - Raios-X difratados por uma família de planos atômicos50
Figura 18 – Espectro de difração de uma amostra cristalina51
Figura 19 – Desenho esquematico do microscopio eletronico de varredura52
Figura 20 – Fotos de amostras de CdTe eletrodepositado potenciostaticamente sobre Pt a potencial de (a) -167, (b)-241 e (c)-312mV53
Figura 21 – Voltamogramas obtidos para a deposição de filme de CdTe a diferentes velocidades de varredura à 24°C55
Figura 22 – Eficiência de deposição voltamétrica de CdTe sobre substrato de Pt57
Figura 23 – Detalhe do voltamograma obtido para a deposição de CdTe sobre Pt na velocidade de 50mV.s-158
Figura 24 – Curvas de deposição potenciostática de CdTe para diferentes potenciais59
Figura 25 – Difratograma do filme fino de CdTe eletrodepositado a -167mV61
Figura 26 – Difratograma do filme fino de CdTe eletrodepositado a -241mV 61
Figura 27 – Difratograma do filme fino de CdTe eletrodepositado a -312mV62
Figura 28 – Difratograma do filme fino de CdTe eletrodepositado a -360mV62
Figura 29 – Difratograma do filme fino de CdTe eletrodepositado a -444mV63
Figura 30 – Micrografia do eletrodepósito crescido a -167mV. Aumento: (a) 1 000x (b) 7 000x e (c) 15 000x64
Figura 31 – Micrografia de um eletrodeposito crescido a -241mV. Aumento: (a) 1 000x, (b) 7 000x e (c) 7 000x (alterando-se a distância de trabalho)65
Figura 32 – Micrografia de um eletrodeposito crescido a -312mV. Aumento: (a) 2 000x, (b) 5 000x, (c) 10 000x, (d) 15 000x e (e) 20 000x67
Figura 33 – Micrografias da amostra depositada com potencial constante de -360mV. Aumento: (a) 5 000x, (b) 10 000x e (c) 15 000x69
Figura 34 – Micrografias da amostra depositada com potencial constante de -444mV. Aumento: (a) 10 000x e (b) 15 000x.7171

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potenciais de eletrodo para as reações químicas envolvendo CdTe er
solução aquosa33
Tabela 2 – Propriedades de alguns dos mais comuns óxidos condutore transparentes e bi-camadas38
Tabela 3 – Valores de potencial de pico catódico e de corrente de pico catódica par as diferentes velocidades de varredura5
Tabela 4 – Condutividade elétrica do eletrodepósito de CdTe em função do potencia
de deposição60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FCC Face-Centered Cubic Structure

JCPDS Joint Committee on Powder Difraction

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

SCE Saturated Calomelan Electrode

SG Spacial Group

LISTA DE SÍMBOLOS

E	Energia de um fóton
λ	Comprimento de onda
h	Constante de Planck
X_{HP}	Raio da esfera de íons hidratados
EH	Potencial padrão de hidrogênio
İ _{ss}	Corrente de estado estacionário
i _{pc}	Corrente de pico catódica
E _{pc}	Potencial de pico catódico
V	Velocidade de varredura de potencial
Qa	Densidade de carga de pico anódico
Q_c	Densidade de carga de pico catódico
S	Espessura do filme
M	Massa molar
n	Número de elétrons
F	Constante de Faraday
Α	Área do filme
ρ	densidade

ρ

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Histórico	16
1.2	Objetivos do Trabalho	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	Efeito fotoelétrico	20
2.2	Semicondutores	21
2.3	Telureto de Cádmio	24
2.4	Técnicas de obtenção de filmes finos de CdTe	26
2.5	Eletrodeposição de semicondutores	27
2.6	Dupla camada	28
2.7	Leis de Faraday	30
2.8	Diagrama de Pourbaix	31
2.9	Etapas do processo eletroquímico	33
2.10	Nucleação e Crescimento	34
3	ESTADO DA ARTE	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1	Célula eletroquímica	43
4.2	Preparação do eletrólito	44
4.3	Eletrodo de trabalho (cátodo)	44
4.4	Eletrodo auxiliar (ânodo)	45
4.5	Eletrodo de referência	45

4.6	Voltametria	45
4.7	Difração de raios-X	49
4.8	Microscopia eletrônica de varredura	51
4.9	Eletrodeposição potenciostática	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	Análise voltamétrica da deposição de CdTe	54
5.2	Deposição potenciostática de filmes de CdTe	57
5.3	Efeito do potencial de deposição na condutividade elétrica	59
5.4	Efeito do potencial de deposição na cristalinidade	60
5.5	Caracterização de superfície de CdTe	63
6	CONCLUSÃO	72
7	PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	73

1 INTRODUÇÃO

1.1 Histórico

O efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez em 1839 por Edmond Becquerel que verificou que placas metálicas, de platina ou prata quando mergulhadas em um eletrólito, produziam uma pequena diferença de potencial quando expostas à luz (BECQUEREL, 1839).

O primeiro dispositivo sólido de produção de eletricidade por conversão fotovoltaica foi criado em 1877 pelos inventores americanos W. G. Adams e R. E. Day. Tratava-se de um filme de selênio depositado num substrato de ferro e com um segundo filme de ouro, semitransparente, que servia de contato frontal (ADAMS *et al.*, 1877).

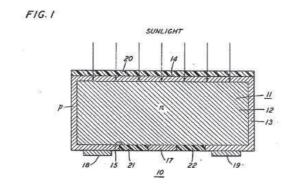
A primeira celular solar foi produzida pelo químico Calvin Fuller em 1953. Ele desenvolveu um processo de difusão para introduzir impurezas em cristais de silício, de modo a controlar as suas propriedades elétricas. Fuller dopou uma barra de silício com uma pequena quantidade de gálio, que o torna condutor, sendo as cargas moveis positivas, o material e chamado silício "tipo p". Em seguida a barra de silício dopada foi mergulhada em um banho quente de lítio, criando assim na superfície da barra uma zona com excesso de elétrons livres chamado de silício "tipo n". Na região onde os dois tipos de silício ficaram em contato, conhecida como "junção *p-n*", surgiu um campo elétrico permanente. Ao caracterizar eletricamente esta amostra, verificou que produzia uma corrente elétrica quando a amostra era exposta a luz (CHAPIN *et al.*, 1954).

Figura 1 – Extraído da patente da primeira célula solar, registrada em Março de 1954.

Feb. 5, 1957 D. M. CHAPIN ET AL 2,780,765

SOLAR ENERGY CONVERTING APPARATUS

Filed March 5, 1954



Fonte: VALLÊRA e BRITO (2006).

Tendo a primeira célula solar uma eficiência próxima de 6%, ficou claro que o custo de produção era muito elevado em relação e energia produzida com combustíveis fosseis, sendo economicamente competitiva em aplicações muito especiais, como, por exemplo, para a produção de eletricidade no espaço. O desenvolvimento de células solares cada vez mais eficientes para a utilização no espaço levou a alguns avanços tecnológicos. A partir dos anos 1960 o contato frontal únicos foi substituído por uma rede mais fina e espalhada, reduzindo a resistência e obtendo uma eficiência recorde de 13,5% (KOLTUN, 1996).

No ano de 1970 a produção de células solares foi motivada pela corrida espacial, o que levou a células mais eficientes, mas não necessariamente mais econômicas. Esta situação viria a mudar quando em outubro de 1973 o preço do petróleo quadruplicou. Houve um aumento no investimento em programas de investigação por novas fontes de energia, consequentemente, para reduzir o custo de produção das células solares (VALLÊRA e BRITO, 2006). Este efeito representa, portanto, o incremento na exploração de energias renováveis, especificamente, na produção de células solares que, com avanços tecnológicos, tem sofrido surpreendentes modificações, chegando às células fotovoltaicas de filmes finos (segunda geração).

Os principais avanços para a redução de custo das células solares nos anos 70 foram:

- A procura por novos materiais para fabricar as células fotovoltaicas, em particular o policristalino (em vez de cristais únicos de silício);
- Novos métodos de produção de silício e
- Deposição dos contatos das células por serigrafia em vez das técnicas tradicionais de fotolitografia e a deposição por evaporação em vácuo.

Em 1998 foi atingida a eficiência recorde de 24,7%, com células de silício monocristalino (SCHULTZ et. al., 2004), enquanto, em 2003 uma eficiência superior a 20% para células de silício policristalino foi alcançada (KING et. al., 2003).

Com o objetivo de minimizar os custos de produção de energia fotovoltaica, grande número de pesquisas estão em andamento. A segunda geração das células solares (filmes finos), já está à disposição no mercado. Os dispositivos de filmes finos apresentam as vantagens de serem produzidos por técnicas mais simples, com a utilização de camadas semicondutoras até cem vezes menos espessas que as de silício policristalino, que por sua vez, são a matéria-prima da maioria dos dispositivos à disposição no mercado, como consequência disto, os dispositivos de filmes finos apresentam um menor custo (POORTMANS e ARKHIPOV, 2006). O dispositivo mais barato à disposição no mercado é fabricado com filmes finos de CdTe (telureto de cádmio) (HEGEDUS, 2009).

O CdTe é um material semicondutor adequado para o uso em sistemas fotovoltaicos na forma de filme fino, devido às suas características absorvedores de luz incidente, tendo energia de banda proibida (*band gap*) próxima a 1,45 eV, situada dentro da faixa ideal de 1,2 a 1,5 eV para a conversão fotovoltaica. O seu coeficiente de absorção ótica é elevado, na ordem de 10⁴cm⁻¹, o que permite que uma espessuras da ordem de 1µm sejam suficiente para absorver a maior parte dos fótons incidentes (ZANIO, 1978).

Por outro lado, a eletrodeposição catódica de filmes finos torna-se altamente promissora, visto que é de baixo custo, opera a baixas temperaturas, não exige a presença de atmosfera controlada e pode-se ter produção em larga escala. Muitos trabalhos tem sido devotados a investigação da deposição eletrolítica de filme fino de CdTe sobre diferentes substratos (CHEN E WAN, 1994; SOLIMAN, 2001; BASOL,1988; MIGUEL, 2003, GUIMARÃES, 2006). Todavia, poucos trabalhos

esclarecem sobre as etapas químicas e/ou eletroquímicas envolvidas no processo de deposição, especificamente, sobre substratos inertes.

1.2 Objetivo do trabalho

O objetivo deste trabalho é investigar a eletrodeposição de filmes finos de CdTe sobre substrato de platina (substrato inerte) a diferentes potenciais de deposição a temperatura ambiente.

Como objetivos específicos são identificados:

Esclarecer as etapas químicas e eletroquímicas do processo de eletrodeposição do CdTe, através de técnicas voltamétricas;

Produzir filmes finos de CdTe sob diferentes potenciais de deposição;

Verificar a morfologia, a composição e a estrutura de filmes eletrodepositados de telureto de cádmio.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O avanço da energia fotovoltaica teve de esperar os grandes desenvolvimentos científicos da primeira metade do século XX, como a explicação do efeito fotoelétrico por Albert Einstein em 1905, o advento da mecânica quântica, a teoria de bandas e a física dos semicondutores.

2.1 Efeito fotoelétrico

O efeito fotoelétrico descrito por Edmond Becquerel em 1839, consiste no surgimento de uma diferença de potencial nos extremos de uma estrutura de material semicondutor, produzida pela absorção da luz incidente (BECQUEREL, 1839). Este efeito não pode ser explicado pela física clássica. A explicação satisfatória para esse efeito foi dada em 1905, por Albert Einstein, e em 1921 deu ao cientista alemão o prêmio Nobel de Física.

Segundo a mecânica quântica, a luz é composta por fótons que são pequenos pacotes de energia. Cada fóton é caracterizado por um comprimento de onda (λ) ou por uma energia equivalente (E), estas grandezas são inversamente proporcionais e a relação entre elas e dada pela equação:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \tag{1}$$

onde h é a constante de Planck e c a velocidade da luz no vácuo.

O fóton ao interagir com um semicondutor gera três fenômenos ligados e simultâneos. A absorção da luz pelo semicondutor, a transferência de energia dos fótons para os elétrons e a criação de corrente elétrica.

Quando um fóton incide sobre um semicondutor, ele pode ser refletido, refratado ou absorvido. A energia do fóton e as características físicas do semicondutor é que vai determinar qual das três possibilidades prevalecerá.

Para um fóton ser absorvido, sua energia precisa ser suficiente para retirar um elétron da ligação covalente na qual estar preso. Nesse caso a energia é

transmitida para o elétron, que adquire energia suficiente para se liberar da influência de tal ligação.

Para que os elétrons livres gerem uma corrente elétrica, os menos são submetidos a um campo elétrico gerado per uma junção *p-n*. Esse campo faz com que, os elétrons que receberam a energia dos fótons, e os buracos vazios deixados por eles, sejam acelerados em direções opostas. Um circuito elétrico acoplado ao sistema fechará o circuito permitindo assim a formação de uma corrente elétrica.

2.2 Semicondutores

Os semicondutores são sólidos inorgânicos com uma condutividade elétrica que aumenta com o aumento da temperatura, ao contrario dos condutores metálicos. Essa característica particular lhe dar uma ampla utilização em equipamentos eletrônicos.

A teoria dos orbitais moleculares pode ser usada para explicar as propriedades desses sólidos. Quando os sólidos se encontram na temperatura de 0K, a última banda a apresentar elétrons e conhecida como banda de valência. Com o aumento da temperatura, a energia térmica dos elétrons pode elevar alguns elétrons para a próxima banda ate então desocupada. Na nova banda os elétrons encontram bastantes estados disponíveis, o que confere ao material certa condutividade. Por esse motivo a banda seguinte à de valência é chamada de banda de condução. A energia necessária para a transição entre essas duas bandas é o chamado "gap de energia" ou banda proibida.

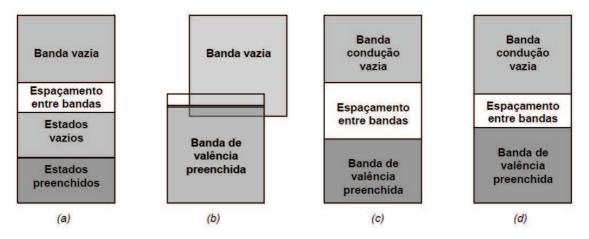
Quanto menor o *gap*, mais fácil de promover um elétron de uma banda para a outra e com isso aumentar a condução desse material. Os metais possuem a banda de condução cheia pela metade ou uma sobreposição de suas bandas, o que permite a livre passagem de elétrons, não havendo um *gap* impedindo a corrente elétrica. Como mostrado na Figura 2(a) e (b).

A Figura 2(d) representa a estrutura de bandas apresentada pelos semicondutores. Os semicondutores, possuem um *gap* grande quando comparados aos metais, portanto a condução nesses materiais fica condicionada à energia de

excitação dos elétrons, ou seja, quanto maior a temperatura maior será a energia térmica dos elétrons e com isso mais elétrons serão promovidos à banda de condução, aumentando assim a condutividade do material. Cada um dos tipos conhecidos de semicondutores possui um *gap* característico.

Os isolantes apresentam a banda de valência totalmente preenchida. Os próximos estados disponíveis encontram-se na banda de condução, que nesse caso, está a uma distancia em escala de energia, bastante considerável, como pode ser observado na Figura 2(c).

Figura 2 – (a) Estrutura de banda eletrônica encontrada em metais como o cobre. (b) Estrutura de banda eletrônica encontrada em metais como o magnésio. (c) Estrutura característica dos materiais isolantes. (d) Estrutura característica dos materiais semicondutores.



Fonte: Callister (2000 apud ABREU, 2006).

Nos semicondutores a faixa de energia não é contínua, para um elétron ser excitado pela absorção de um fóton é necessário que este possua uma energia maior ou igual à banda de energia proibida.

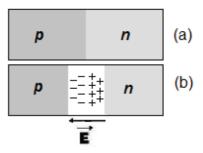
O desempenho dos semicondutores pode ser substancialmente alterado pela introdução intencional de um pequeno número de átomos substitutos adequados, chamados de impurezas, na rede dos semicondutores, num processo chamado de dopagem (RESNIK *et al.*, 2004). Descreve-se o semicondutor resultante como extrínseco, para distingui-lo do material puro não-dopado ou intrínseco.

Semicondutores dopados com átomos doadores são chamados de semicondutores *tipo n*, onde "*n*" significa "negativo" porque os portadores de carga negativa (elétrons) excedem em muito o número de portadores de cargas positivas (lacunas ou buracos). Já os semicondutores topados com átomos aceitadores são

chamados de semicondutores *tipo p*, onde "*p*" significa "positivo" porque os portadores positivos de carga excedem em muito os portadores negativos. Uma pequena quantidade de impureza deve ser adicionada ao semicondutor. Por exemplo, um único átomo de silício em cinco milhões for substituído por um átomo de fósforo, o número de elétrons na banda de condução crescerá pelo fator de 10⁶ (RESNIK *et al.*, 2004).

Essencialmente, todos os dispositivos semicondutores incluem um ou mais *junções pn*. A Figura 3(a) mostra uma junção *pn* no momento de sua criação. Elétrons que estão perto do plano de contato dos semicondutores, terão a tendência a se difundir através desta, similarmente as lacunas na região tipo *p* se difundem através do plano de junção. Esse processo causa a formação de uma diferença de potencial que se desenvolve através da junção. Relacionado com a diferença de potencial, surge um campo elétrico interno e formado na junção, com o sentido mostrado na Figura 3(b).

Figura 3 - (a) Junção pn no momento de sua criação e (b) Junção pn formada com destaque para o sentido do campo elétrico formado.

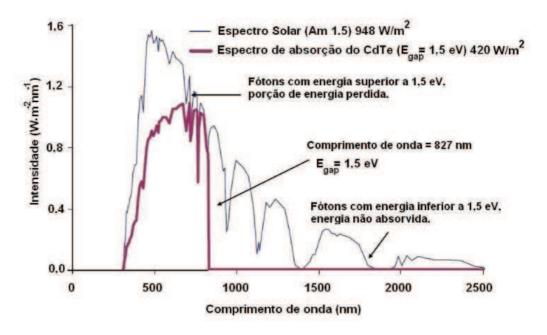


Fonte: o próprio.

2.3 Telureto de Cádmio

O telureto de cádmio (CdTe) é um material semicondutor adequado para o uso em sistemas fotovoltaícos na forma de filme fino, devido às suas características absorvedores de luz incidente, tendo energia de banda proibida (*band gap*) de aproximadamente 1,45 eV, situada dentro da faixa ideal de 1,2 a 1,5 eV para a conversão fotovoltaíca. O espectro passível de absorção pelo CdTe encontra-se na faixa de maior energia do espectro da radiação solar que chega à superfície da Terra.

Figura 4 – Espectro da radiação solar que chega à superfície da Terra e espectro passível de absorção pelo CdTe.



Fonte: Seymour (2005 apud Guimarães, 2006)

O CdTe é o único composto do grupo II-VI que pode apresentar tanto condutividade do tipo n quanto tipo p, por esta característica ele se torna ideal para a fabricação de células fotovoltaicas.

A eletrodeposição catódica de CdTe foi desenvolvida inicialmente em 1978 (PANICKER *et al.*, 1978). Tem-se que a eletrodeposição catódica de filmes finos torna-se altamente promissora, visto que é uma técnica relativamente simples, de

baixo custo e pode ter produção em larga escala. A partir daí, vários trabalhos foram feitos (CHEN e WAN, 1994; SOLIMAN *et al.*, 2001).

Chen e Wan (1994), propuseram eletrólitos que possibilitam a deposição do CdTe com a condutividade do tipo p, ou tipo n, variando apenas o valor do potencial aplicado. Soliman *et al.* (2001), realizou estudos baseados em voltametria cíclica e confirmou os resultados de Chen e Wan (2005), chegando a conclusão de que a faixa de potencial em que ocorre a formação do semicondutor CdTe se situa entre - 0,48 e -0,65V, em relação ao eletrodo saturado de calomelano (SCE). Lincot (2005), diz o seguinte: "os filmes de CdTe são do tipo n quando depositados próximos ao potencial de deposição do cádmio e tipo p quando o potencial de deposição é mais positivo, ou seja, mais próximo do potencial de deposição do telúrio".

Segundo Nag (1980) existem dois tipos de estruturas para o cristal de CdTe: esfarelita, de estrutura cúbica de face centrada (FCC) de grupo espacial (SG) F43M, e também wurtzita, de estrutura hexagonal compacta de gupo espacial (SG) P6₃mc. A estrutura esfalerita é mais estável, apresentando parâmetro de rede de acordo com Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), de 6,481Å, para a estrutura wurtzita os parâmetros de rede são: a = 4,57 Å e c = 7,57 Å. Nas Figuras 5 e 6 pode-se observar as estruturas esfalerita e wurtzita, respectivamente.

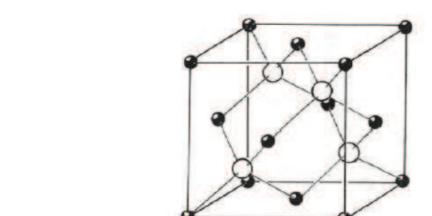
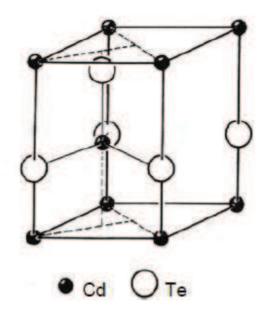


Figura 5 – Estrutura cúbica de face centrada tipo esfalerita do CdTe.

Fonte: Nag (1980).

Figura 6 – Célula unitária hexagonal compacta tipo wurtzita do CdTe.



Fonte: Nag (1980).

2.4 Técnicas de obtenção de filmes finos de CdTe

Neste item, tem-se a breve discussão das técnicas e métodos de obtenção de filmes finos de CdTe.

Existem várias técnicas para a obtenção de filmes finos de CdTe comercialmente viáveis. De acordo com os processo envolvidos na formação do filme de CdTe, os métodos podem ser agrupados em três grupos: (1) condensação e reação entre Cd e vapores de Te₂ em uma superfície, (2) reação de precursores em uma superfície e (3) redução galvânica de íons Cd e Te em uma superfície. Os dois primeiros métodos exigem altas temperaturas e ambientes a vácuo, além de aparatos e reagentes muito caros (GUIMARAES, 2006). A redução galvânica de íons ou eletrodeposição não exige equipamentos caros, altas temperaturas e atmosfera controlada.

2.5 Eletrodeposição de semicondutores

A eletrodeposição é um método conhecido para depositar metais e ligas metálicas na indústria, com uma ampla gama de aplicações de tratamentos de superfície com grande área e na fabricação de *chips* na indústria eletrônica. A eletrodeposição de materiais semicondutores, portanto, representa um novo desafio, não só do ponto de vista acadêmico, mas também do ponto de vista econômico, uma vez que este método apresenta características interessantes como baixo custo e operação a baixa temperatura.

Em uma célula eletrolítica, ocorre uma reação redox não-espontânea pela introdução de energia elétrica no sistema. No cátodo ou eletrodo de trabalho, íons ou moléculas sofrem redução ao receber elétrons. No eletrodo auxiliar ou anodo são produzidos elétrons pela oxidação de um íon ou molécula. A reação global na célula é a soma das duas meias-reações nos eletrodos. O eletrólito e também um material condutor, como uma solução eletrolítica, um sal fundido ou um sólido iônico. Durante a reação ocorre um fluxo constante de íons nos dois eletrodos. Íons positivos migram para o catodo; íons negativos migram para o anodo.

Quando uma corrente elétrica é passada por uma solução aquosa de um eletrólito, há a possibilidade de ocorrência de diversas meias-reações diferentes. No cátodo (eletrodo de trabalho), as três reduções mais comuns são:

Um cátion pode ser reduzido ao átomo metálico correspondente.

$$\mathbf{M}^{\mathbf{n}^{+}}(\mathbf{aq}) + \mathbf{ne}^{-} \to \mathbf{M} \tag{2}$$

Íons H⁺ podem ser reduzidos a moléculas de H₂. Esta meia-reação acontece quando uma solução aquosa de um ácido forte, como HCl ou H₂SO₄, é eletrolisada.

$$2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow H_{2}(g)$$
(3)

Moléculas de H_2O podem ser reduzidas, formando moléculas de H_2 ou íons OH^- . Esta meia-reação ocorre quando o cátion em solução é derivado de um metal do Grupo I, um metal do Grupo II ou AI^{3+} . Estes cátions dificilmente são reduzidos ao metal. Em seu lugar são reduzidas as moléculas de água.

Por outro lado, no anodo, ocorre a semi-reação de oxidação. Quando o ânion é um íon hidróxido, produz gás oxigênio segundo a reação:

$$40H^{-}(aq) \rightarrow O_{2}(g) + 2H_{2}O(aq) + 4e^{-}$$
 (4)

Essa semi-reação acontece quando se trabalha com eletrodo auxiliar inerte como a platina, que é o eletrodo utilizado nesse trabalho. Neste caso, o eletrodo auxiliar promove apenas o fechamento do circuito elétrico para circulação da corrente, sem interferir no processo de redução e deposição no eletrodo de trabalho (ALEIXO, 2003).

Geralmente, um terceiro eletrodo, denominado eletrodo de referência, e adicionado ao sistema. Esse eletrodo permite o monitoramento do potencial elétrico no eletrodo de trabalho e, por definição, o seu potencial é praticamente fixo nas condições do ensaio experimental e a este valor de potencial que é referido o potencial do eletrodo de trabalho.

2.6 Dupla camada

A formação de dupla camada se dá pela presença de forças anisotrópicas que ocorrem na interfase eletrodo/solução. Esse fenômeno gera a capacitância do eletrodo de trabalho, que é uma de suas propriedades mais importantes do mesmo.

Os cátions presentes em uma solução iônicas são atraídos para a região próxima ao eletrodo de trabalho, carregado negativamente, enquanto que os anions são repelidos. Em 1835, Helmholtz propôs a hipótese de que cada carga negativa sobre o condutor seria correspondida por íons positivo na solução. As cargas se posicionariam a uma distância fixa da superfície do eletrodo, essa distância é determinada pelo raio das esferas de íons hidratados, denominada de X_{HP}. Esse fenômeno da capacitância e análogo ao modelo de capacitor de placas paralelas. O modelo apresentado por Helmholtz teve o mérito por prever o formato genérico das respostas dos experimentos.

Figura 7 – Representação da dupla camada proposta por Helmholtz em 1835.

Fonte: Adaptado da referência Oldham e Myland (1994)

Independentes um do outro, Gouy e Chapman, propuseram um novo modelo. Devido à agitação térmica, os íons são distribuídos em uma nova região, denominada camada de difusão. Somente para soluções muito diluídas e potenciais baixos o modelo de Gouy-Chapman fornece resultados razoáveis. O modelo de Stern combinou os dois modelos anteriores, dividindo a interface da dupla camada em duas regiões, como observado na Figura 8. A capacitância equivalente passa a ser a combinação das contribuições das duas regiões, ou seja, o sistema passa a agir como dois capacitores ligados em série. O novo modelo representou bem a maioria dos dados experimentais observados.

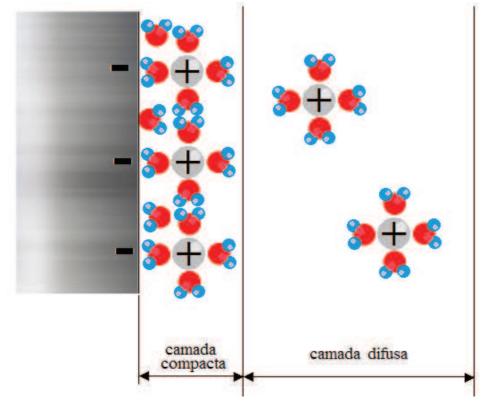


Figura 8 – Representação do modelo de dupla camada proposto por Stern.

Fonte: Adaptado da referência Oldham e Myland (1994).

2.7 Leis de Faraday

Os processos de oxirredução, que acontecem na interface eletrodo/eletrólito, são governados pelas leis de Faraday. Michael Faraday, em 1832, reconhecendo qua a quantidade de reações químicas que ocorrem em um eletrodo é proporcional à quantidade de eletricidade que passa através da célula (OLDHAM E MYLAND, 1994). Generalizando e aplicando esse processo à reação de oxidação, temos:

$$R \to ne^- + 0 \tag{5}$$

Então,

$$\frac{Q}{nF} = -\Delta N_R = \Delta N_O \tag{6}$$

onde Q é a carga elétrica, n é o número de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday e N é o número de espécies reduzidas ou oxidadas.

Sendo a corrente a derivação de Q pelo tempo, temos:

$$\frac{I}{nF} = -\frac{d}{dt} N_R = \frac{d}{dt} N_O \tag{7}$$

onde I é a corrente elétrica.

Por razões termodinâmicas ou cinéticas, poderá existir uma faixa de potencial onde os processos faradaícos deixarão de ocorrer nos eletrodos. Entretanto, reações de oxidação e redução podem acontecer nos eletrodos, chamadas de reações não faradaícas, o que por sua vez pode alterar a estrutura da interface. Quando isso acontece, diz-se que o eletrodo encontra-se polarizado.

2.8 Diagramas de Pourbaix

O diagrama de Pourbaix, também conhecido como diagrama potencial/pH, fornecem informações termodinâmicas quanto à estabilidade das espécies iônicas em função do potencial do eletrodo e do pH do meio, tendo como coordenadas cartesianas o potencial padrão de hidrogênio (Eh), tal como calculado a partir da Equação de Nernst,

$$(Eh) = E^{0} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^{c} [D]^{d}}{[A]^{a} [B]^{b}}$$
(9)

versus o pH, onde E⁰ é a força eletromotriz ou potencial normal correspondente (que se obtém a partir dos potenciais normais dos eletrodos) e A, B, C e D são o produto das concentrações das espécies ativas do segundo membro da reação de

oxirredução, elevadas a seus respectivos coeficientes estequiométricos. As linhas representam as fronteiras entre as áreas de estabilidade das várias espécies iônicas de um determinado elemento. As linhas horizontais representam reações que não dependem do pH. As linhas verticais correspondem a reações não eletroquímicas, ou seja, que não dependem do potencial do eletrodo. As linhas inclinadas correspondem as reações eletroquímicas que envolvem o pH. A linha tracejada superior corresponde ao equilíbrio da reação de redução do oxigênio e a linha inferior à reação de redução do hidrogênio (OLDHAM e MYLAND, 1994).

O diagrama de Pourbaix para o CdTe é obtido evoluindo as equações de Nernst, para cada reação e considerando as energias de Gibbs. A partir do diagrama é possível prever possíveis estratégias de eletrodeposição do CdTe. A Figura 9 apresenta o diagrama de Pourbaix para o CdTe em meio aquoso.

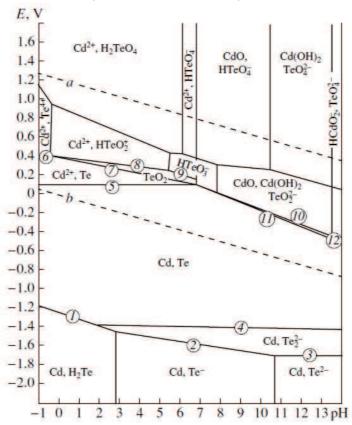


Figura 9 – Diagrama de Pourbaix para o CdTe em meio aquoso.

Fonte: Voloshchuk (2002).

As reações e suas características termodinâmicas são listadas na Tabela 1. Os limites de estabilidade do CdTe sólido são representados pelas linhas 1 e 4 (limite inferior) e 5, 11 e 12 (limite superior). Na maior parte da região de estabilidade de CdTe, o potencial é menor do que o potencial de equilíbrio da reação 2H₂O+2e⁻↔ H₂+2OH⁻ (linha tracejada b). Isto indica que, em solução ácida, básica ou neutra, o processo de liberação de hidrogênio acompanha o processo de eletrodeposição do CdTe.

Tabela 1. Potenciais de eletrodo para as reações químicas envolvendo CdTe em solução aquosa.

N°.	Reação	ΔG ⁰ (298 K), kJ/mol	E, V
1	$CdTe + 2H^+ \Longrightarrow Gd + H_2Te - 2e^-$	241.25	-1.25 - 0.059pH - 0.0295log[H ₂ Te]
2	CdTe + H ⁺ === Gd + HTe ⁻ - 2e ⁻	256.69	-1.33 - 0.0295pH - 0.0295log[HTe ⁻]
3	$CdTe \iff Cd + Te^{2-} - 2e^{-}$	318.45	-1.65 - 0.0295 log[Te ² -]
4	$2CdTe \Longrightarrow 2Cd + Te_2^{2-} - 2e^{-}$	260.55	-1.35 - 0.0295log[Te ₂ ²⁻]
5	$CdTe \Longrightarrow Cd^{2+} + Te + 2e^{-}$	-20.84	0.108 + 0.0295log[Cd ²⁺]
6	$CdTe \implies Cd^{2+} + Te^{4+} + 6e^{-}$	-240.86	0.416 + 0.0098 log[Cd ²⁺][Te ⁴⁺]
7	$CdTe + 2H_2O \implies Cd^{2+} + TeO_2 + 4H^+ + 6e^-$	-221.76	0.383 - 0.0393pH + 0.0098log[Cd ²⁺]
8	$CdTe + 2H_2O \implies Cd^{2+} + HTeO^{2+} + 3H^+ + 6e^-$	-233.92	0.404 - 0.0295pH + 0.0098log[Cd ²⁺][HTeO ²⁺]
9	$CdTe + 3H_2O \implies Cd^{2+} + HTeO^{3-} + 5H^{+} + 6e^{-}$	-295.87	0.511 - 0.0492pH + 0.0098log[Cd ²⁺][HTeO ³⁻]
10	CdTe + 4H ₂ O === Cd + TeO ₃ ²⁻ + 8H* + 6e-	-370.56	0.640 - 0.0784pH + 0.0098log[TeO ₃ ²⁻]
11	$CdTe + 5H_2O \implies Cd(OH)_2 + TeO_3^{2-} + 8H^+ + 6e^-$	-363.03	0.627 - 0.0784pH + 0.0098log[TeO ₃ ²⁻]
12	$CdTe + 5H_2O \implies HCdO_2^- + TeO_3^{2-} + 9H^+ + 6e^-$	-471.31	0.814 - 0.0885pH + 0.0098log[HCdO ² -][TeO ₃ ² -]

Fonte: Voloshchuk (2002).

2.9 Etapas do processo eletroquímico

A taxa de reação no eletrodo pode ser afetada por certos fatores relacionados à sua composição e geometria. Porém a taxa de reação no eletrodo também pode estar relacionada a variáveis relacionadas ao transporte de massa.

Os principais fatores que afetam a taxa de reação no eletrodo são: a transferência de massa entre a solução e a superfície do eletrodo, a transferência de elétrons na superfície do eletrodo, a reações químicas precedentes ou conjuntas à transferência de elétrons e reações na superfície do eletrodo (adsorção, dessorção e cristalização).

Sendo a taxa de transferência de elétrons entre o eletrodo e a solução e as reações químicas associadas muito rápidas, a taxa de reação do eletrodo é governada pela taxa de transferência de massa. A Figura 10 considera as reações químicas que ocorrem no eletrodo. Estas reações são divididas em uma série de

etapas que resultam na conversão das espécies oxidadas para a forma reduzida e vice-versa.

Seio da solução

Reações
Químicas

O ads

Reações
Químicas

O superf

Reações
Químicas

Reações
Químicas

Reações
Químicas

Reações

Figura 10 – Sequência geral das reações num eletrodo.

Fonte: Bard e Larry (1980).

2.10 Nucleação e Crescimento

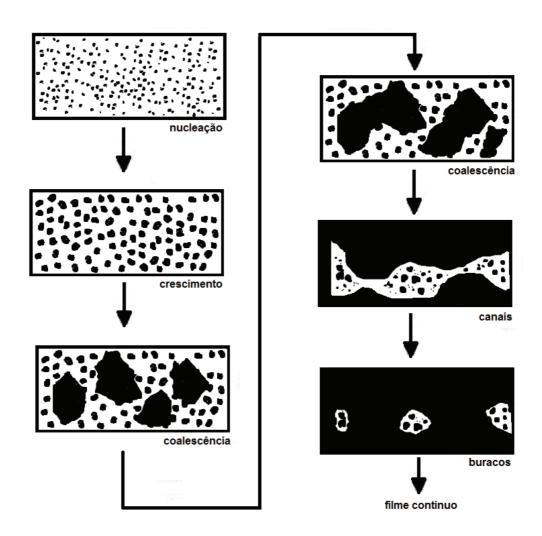
No inicio do processo de formação de filmes finos, ou seja, o processo de nucleação, um número suficiente grande de íons metálicos se fixa de modo permanente sobre o substrato. A partir daí ocorre uma serie de fenômenos de pósnucleação ou crescimento que também influenciam nas características do filme em formação. Assim, a etapa de nucleação é de grande relevância, principalmente para sistemas eletroquímicos onde o eletrodo de trabalho, normalmente, não é composto pelo mesmo material a se depositado (OLDMAN e MYLAND, 1994).

O inicio do processo de eletrodeposição começa com a adsorção de um átomo ou molécula, chamados de adátomos, na superfície do substrato. As superfícies sólidas são raramente uniformes, existindo assim a presença de sítios ativos, que são mais propícios para a formação dos adátomos do que a maioria da superfície do substrato. Os adátomos podem facilmente se dissolver, pois se

tratam de uma fase intermediária entre o estado iônico na solução e o metálico no depósito. Um segundo deposito pode ocorrer preferencialmente próximo a um adátomo existente, ou outro adátomo sofrer uma difusão superficial e deslizar ao longo da superfície para se juntar a outro. Em um processo contínuo, ocorre o aumento de suas dimensões para se fixarem e formarem pequenas ilhas ou cristalitos (BROCKRIS e KHAN, 1993).

As ilhas iniciais crescem superpondo sua região de influência sobre adátomos e fundem-se formando ilhas maiores em um processo conhecido como coalescência. O processo de coalescência continua havendo a formação de canais sobre o substrato, posteriormente os canais desaparecem dando origem a buracos. Esse processo continua até a formação de um filme, praticamente contínuo. A Figura 11 mostra as etapas de nucleação e crescimento de filmes finos.

Figura 11 - Etapas de nucleação e crescimento de filmes finos.



A taxa de nucleação depende criticamente do potencial aplicado. Em filmes eletrodepositados no modo potenciostático, é possível monitorar os processos de nucleação e crescimento através do acompanhamento da evolução da corrente pelo tempo. No processo inicial da nucleação é em geral observado um valor de corrente alto, denominado pico de nucleação. Esse valor de corrente tende a diminuir conforme o processo de coalescência for dominado, atingindo em alguns casos um valor quase estacionário após um dado intervalo de tempo.

3 ESTADO DA ARTE

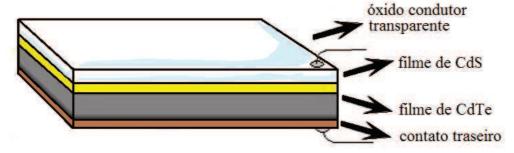
O material semicondutor CdTe poder ser depositado tanto tipo p como tipo n, assim oferecendo uma gama de aplicações, especificamente, em células solares. Esse material pode ser combinado com outros semicondutores formando células solares de heterojunções como n-CdS/p-CdTe e Au/n-CdTe ou de homojunção como n-CdTe/p-CdTe (LINCOT, 2005).

A primeira célula solar que usava CdTe, tinha uma eficiência próxima a 6% e possuía a configuração CdTe/Cu_{2-x}Te; consistia em um filme de CdTe tipo *n* com uma fina camada de Cu_{2-x} sobre sua superfície (CUSANO,1963). Devido à baixa estabilidade da camada de Cu_{2-x} foi pesquisada uma nova configuração e o sulfeto de cádmio, CdS, surgiu como uma alternativa. A primeira célula de CdS/CdTe com eficiência significativa foi construída por Bonnet e Rabenhorst (1972).

Células solares feitas com filme fino de CdTe comercializadas atualmente, usam a configuração CdS/CdTe, devido à alta absorção óptica e a *band gap* próxima ao ideal para a eficiência de conversão fotovoltaíca. As células solares de filmes finos de CdTe são tipicamente heterojunções com o CdS, atuando como semicondutor tipo *n*. Essas células conseguem uma eficiência de 16,5% (WU *et al.*, 2001).

A Figura 12 representa a estrutura típica de uma célula solar CdTe/CdS. O módulo fotovoltaico é composto de quatro camadas: um óxido condutor e transparente, um filme de CdS chamado de camada de janela, um filme de CdTe (conhecido como camada absorvedora) e um contato traseiro sob o filme de CdTe (ACEVEDO, 2006).

Figura 12 – Estrutura de uma célula solar de CdTe/CdS.



O óxido condutor utilizado para o contato frontal na celular solar de filme fino CdTe/CdS deve possuir as seguintes características: alta transparência, mais de 85% do comprimento de onda deve estar entre 400 e 860nm; baixa resistividade, na ordem de $2.10^{-4}\Omega$.cm; boa estabilidade na temperatura que as outras camadas serão preparadas. É possível o uso de uma bi-camada de óxido condutor transparente, combinado assim as características dos dois óxidos e melhorando a eficiência da célula (ACEVEDO, 2006). A Tabela 2 apresenta os principais óxidos condutores transparentes usados no mercado e suas principais propriedades.

Tabela 2 – Propriedades de alguns dos mais comuns óxidos condutores transparentes e bi-camadas.

Material	Resistividade/Ω.cm	Transparência/%
SnO ₂	8 · 10 ⁻⁴	80
In ₂ O ₃ :Sn(ITO)	2 · 10 ⁻⁴	>80
In ₂ O ₃ :Ga(IGO)	2 · 10 ⁻⁴	85
In ₂ O ₃ :F	10 ⁻²	85
$Cd_2SnO_4(CTO)$	2 · 10 ⁻⁴	85
$Zn_2SnO_4(ZnTO)$	10 ⁻²	90
ZnO:In	8 · 10 ⁻⁴	85

Fonte: Adaptado de ACEVEDO, 2006.

O filme de CdS pode ser preparado por vários métodos, entre os mais usados estão o banho químico e sublimação em espaço reduzido. O CdS é um semicondutor do grupo II – VI, tipo n, com energia da banda proibida, com transição direta de 2,42eV. Com esse valor de banda proibida é inadequado para a conversão fotovoltaica, mas é ideal para ser usado como janela óptica para células de CdTe (MIGUEL, 2003).

O telureto de cádmio, CdTe, usado na célula CdTe/CdS é do tipo *p*. É nesta camada que deve ocorrer a maior parte da geração de portadores da célula solar, já que o mesmo possui uma banda proibida direta, de cerca de 1,5 eV (MADELUNG, 1996). O CdTe apresenta alto coeficiente de absorção, maior que $2 \cdot 10^4 cm^{-1}$ para comprimento de onda menor de 800nm. A espessura de 1µm já é suficiente para absorver mais de 86% da luz incidente. A espessura comumente usada é de 5 a 10 µm para garantir esta total absorção, compensando uma possível falta de uniformidade do filme. (FEREKIDES e BRITT, 1994) A camada de CdTe pode ser preparada usando diferentes técnicas tal como eletrodeposição, sublimação em espaço reduzido, spray pirólise, serigrafia e epitaxia de camadas atômicas (SOLIMAN *et al.*, 2001).

O contato metálico usado para fechar a célula necessita de uma junção ôhmica de baixa resistência com o filme de CdTe, para que haja o transporte da fotocorrente gerada (FALCÃO, 2005) e, de acordo com Acevedo (2006), não existem metais de baixo custo com uma função trabalho maior que 4,5 eV, que seria o mínimo requerido para uma junção ôhmica, então o ouro tem sido usado na maioria dos casos.

A formação de CdTe ocorre através da eletrodeposição de Te, uma reação eletroquímica entre o Te e os íons H^+ e uma reação química de H_2 Te com íons Cd^{2^+} . O mecanismo global é

$$HTeO_2^+ + 3H^+ + 4e^- \rightarrow Te + 2H_2O$$
 (8)

$$-Te - Te - +2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow -TeTe \tag{9}$$

$$H - Te - Te - H + Cd^{+2} \rightarrow Te - Cd - Te + 2H^{+}$$

$$\tag{10}$$

onde as reações (8) e (9) são concorrentes. Como o potencial para deposição do CdTe é geralmente definido mais negativo que o potencial da reação (8), sendo que a taxa da reação (8) permanece constante durante a eletrodeposição do CdTe. A reação (10) é rápida. A taxa de formação do CdTe, portanto, depende da taxa da reação (9). De acordo com a equação geral de Butler-Volmer, a taxa da reação (9) depende do potencial de deposição e da concentração de íons H^+ . Se a concentração de H^+ é aumentada, a taxa de reação de H^+ aumenta, a taxa da

reação (9) aumenta e o composto CdTe pode ser formado em um potencial mais positivo. O aumento do pH causa uma maior cobertura do adsorvido H(-Te-H), que reage rapidamente para a formação de CdTe no eletrodo é diminuindo um pouco a deposição de Te. Com a diminuição da região de potencial para a produção de CdTe rico em Te, a faixa de potencial para produção de CdTe pobre em Te, ou seja CdTe tipo n, aumenta. Tanto CdTe como H_2 são produzidos durante a eletrodeposição de CdTe; a reação para desenvolver H_2 é

$$H - Te - Te - H + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow -Te - Te - + 2H_{2}$$
 (11)

como a reação (11) acontece na superfície do eletrodo quando o potencial está mais negativo e a concentração de H⁺ é grande, moléculas de H₂ são produzidas podendo ser adsorvido sobre o eletrodo (CHEN e WAN, 1994).

O método usado para a preparação do eletrólito foi proposto por Panicker *et al.* (1978), onde o eletrólito e preparado primeiramente dissolvendo 3CdSO₄ .8H₂O e H₂SO₄ em água deionizada. O CdSO₄ é dissolvido facilmente em água deionizada, em quantidade suficiente para conseguir a concentração de íons Cd em solução igual 0,25mol.L⁻¹. A solução é eletroliticamente purificada com um catodo de platina e um anodo de grafite em um potencial logo abaixo do potencial de deposição do Cd, -640mV(SCE). Em seguida, o TeO₂ em pó é adicionado a solução purificada. TeO₂. Em meio aquoso, o dióxido de telúrio possui uma baixíssima soludibilidade fortemente dependente do pH. Em soluções ácidas, ele se dissolve na forma de complexos HTeO²⁺ na ordem de 5.10⁻³mol/L. Um banho ultrassônico de 28kHz é usado durante o período de uma a três horas para acelerar a dissolução do TeO₂.

As propriedades elétricas do filme fino de CdTe são determinadas pela quantidade de telúrio e cádmio depositado. Filmes com excesso de telúrio são tipo p e com excesso de cádmio serão do tipo n. Segundo Chen e Wan (2005), a faixa de potencial em que ocorre a formação do semicondutor CdTe se situa entre -0,48 e -0,65V em relação ao eletrodo de referência de calomelano(SCE). Soliman (2001) afirma que o potencial padrão de deposição do telúrio é +0,31V (SCE) e segundo Lincot (2005) o potencial padrão de deposição do cádmio é de -0,64V (SCE). Esses valores são coerentes com a afirmação de Lincot (2005), onde os filmes de CdTe são do tipo n quando depositados próximos ao potencial de deposição do cádmio e

tipo *p* quando o potencial de deposição estiver próximo ao potencial de deposição do telúrio.

Para soluções a 80° C, os filmes obtidos com potenciais de deposição de -500mV até -560mV, com eletrodo de referência de calomelano, são tipo p e para voltagens de -580mV até -640mV,são tipo n (CHEN e WAN, 1994).

A estrutura morfológica dos filmes finos de CdTe pode variar com a mudança do potencial de eletrodeposição. Os filmes depositados com potenciais entre -350mV até -630mV, com eletrodo de referência de calomelano (SCE), apresentam uma estrutura cúbica com picos de orientação preferencial (111) e com constante de rede de 6,49Å (RAIMI, 1998).

Soliman *et. al* (2001) afirma que o aumento da temperatura do banho eletroquímico altera a reação redox. O aumento da temperatura teve um grande efeito na corrente de redução e oxidação, havendo assim, um aumento no mecanismo de transporte de massa. Além disso, houve um deslocamento positivo do pico de redução que pode ser devido a mudança de soludibilidade do Te. Segundo Panicker (1998), os filmes depositados à temperatura entre 30°C e 90°C ficam parcialmente cristalinos, sendo que o grau de cristalização aumenta com a temperatura. Chen e Wan (1994) reportam que filmes depositados em temperatura ambiente e potenciais mais negativos (até -0,57V) tendem a ser amorfos, pois a temperatura elevada promove o crescimento do cristais.

Enrínquez e Mathew (2001) realizaram eletrodepósitos de filmes finos de CdTe em substrato de aço inoxidável flexível. O eletrólito era uma solução de CdSO $_4$ 1M contendo 100-200 ppm TeO $_2$, mantida a 80°C e em agitação magnética. Os filmes foram eletrodepositados com potenciais entre -1050 e -1070 mV, com eletrodo de referência Hg/Hg $_2$ SO $_4$ (0,5M H $_2$ SO $_4$). O pH da solução foi ajustado para 2. Os filmes apresentaram uma boa cristalização e orientação preferencial de grãos ao longo do plano (111), apresentando também em menor intensidade crescimento ao longo dos planos (220) e (311).

Soliman *et. al* (2001) investigaram a eletrodeposição de filmes finos de CdTe sobre vidro condutor, usando como eletrólito uma solução aquosa contendo diferentes concentrações de CdSO₄.(8/3)H₂O e TeO₂. O pH da solução foi ajustado para 2 e a temperatura mantida em 90°C. O filme de CdTe teve um crescimento

preferencial orientado pelo plano (111) paralelo ao substrato, apresentando pequenos picos de crescimento nos planos (220), (311), (422) e (511).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentada uma descrição sucinta dos equipamentos, reagentes e materiais utilizados na eletrodeposição dos filmes. Da mesma maneira, as técnicas e procedimentos de preparação dos materiais, da deposição e da caracterização do eletrodepósito de CdTe.

4.1 Célula eletrolítica

A célula eletrolítica utilizada foi um recipiente de vidro Pyrex (Metrohm), com volume máximo de 150mL, possui encaixe com tampa de 3 furos para acomodação de eletrodos: eletrodo de trabalho (platina), eletrodo auxiliar (platina) e eletrodo de referência (SCE). Na Figura 13, é possível observar o desenho esquemático da célula usada nos ensaios voltamétricos e de deposição potenciostática.

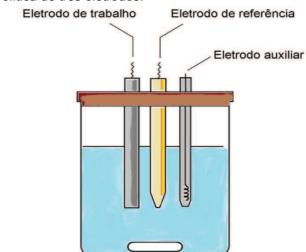


Figura 13 – Célula eletrolítica de três eletrodos.

Fonte: Adaptado de Aleixo (2003)

4.2 Preparação do eletrólito

O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa contendo íons de cádmio, CdCl₂.H₂O (Vetec), com grau de pureza de 99% e íons de telúrio, TeO₂ (Fluka), com grau de pureza de 97%. O pH da solução é 0,5 ajustado com a adição de H₂SO4 1M. O pH da solução foi medido em pHmetro (Marconi) de bancada. As concentrações de íons de cádmio e de telúrio foram 0,25 mol.L⁻¹ e 0,025 mol.L⁻¹, respectivamente.

A solução foi preparada seguindo as seguintes etapas. O dióxido de telúrio foi diluído em H₂SO₄ 1M. Em soluções ácidas, ele se dissolve na forma de complexos HTeO²⁺, porém devido a baixíssima soludibilidade em meio aquoso, obtém-se uma solução saturada de TeO₂.

Em seguida o $CdCl_2.H_2O$ é facilmente dissolvido em água destilada e mistura do com a primeira solução de íons Te. Finalmente o pH e ajustado com a adição de H_2SO_4 ate o valor de 0,5.

4.3 Eletrodo de trabalho (cátodo)

O eletrodo de trabalho é onde ocorre a deposição do material. Na sua construção utilizou-se uma placa fina de platina (Aldrich, 99,99% de pureza) com área geométrica exposta $1,50~\rm cm^2$ soldada a um fio de cobre. A superfície do eletrodo de trabalho (substrato de Pt) foi tratada em solução de H_2SO_4 durante 30 minutos a $100^{\circ}C$ e, em seguida, em solução de NaOH durante 30 minutos a $100^{\circ}C$.

4.4 Eletrodo de auxiliar (ânodo)

O eletrodo auxiliar, introduzido na célula para assegurar o sistema potenciostático, foi utilizada uma placa fina de platina (Aldrich, 99,99% de pureza) com área geométrica exposta de 3,10 cm² a um fio de cobre.

4.5 Eletrodo de referência

O eletrodo de referência consiste de uma semipilha em contato com a solução eletrolítica por uma semipilha em contato com a solução eletrolítica por uma membrana porosa (ou ponte salina) capaz de fornecer um potencial elétrico padrão constante para a efetuação da medida de diferença de potencial. Foi utilizado como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado (Orion).

4.6 Voltametria

Voltametria é uma técnica eletroquímica onde são feitas as medidas interdependentes do potencial do eletrodo (em volt) e a corrente na célula (em ampere). O potencial é aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante. O potencial ajustado e a corrente resultante são registrados simultaneamente. O registro da corrente em função do potencial obtida é chamado de voltamograma e fornece informações qualitativas e quantitativas sobre as espécies envolvidas no processo de redução e oxidação (OLDHAM e MYLAND, 1994).

Em voltametria, as condições experimentais são ajustadas para que o transporte por migração e convecção sejam minimizados. No caso da migração, o uso de excesso de eletrólito na solução ou eletrólito suporte (concentração de 50 a 100 vezes maior que a concentração da espécie eletroativa de interesse) impede a

formação de um campo elétrico devido a um gradiente de cargas. Já o transporte convectivo é minimizado cessando o distúrbio mecânico da solução (agitação mecânica e borbulhamento de gás) antes de se aplicar o potencial de trabalho. Assim, em voltametria, o transporte de massa é feito basicamente por difusão, que é a movimentação espontânea da espécie química devido à formação de um gradiente de concentração do elemento de interesse.

A maneira como o potencial é aplicado irá determinar como a corrente será adquirida, ou seja, a técnica voltamétrica em questão. A escolha da técnica a ser utilizada está relacionada com o tipo e a quantidade de informações que ser quer obter a respeito da substância ou do processo que envolve a interação da espécie e o eletrodo de trabalho. As formas mais comuns de aplicação deste potencial estão representadas na Figura 14.

tipo de voltametria sinal de excitação corrente resultante

varredura linear

pulso diferencial

onda quadrada

voltametria cíclica

Figura 14 – Principais técnicas voltamétricas e voltamogramas correspondentes.

Fonte: Aleixo (2003).

Dentre as varias técnicas voltamétricas existente a voltametria cíclica foi a utilizada neste trabalho. Com o seu uso é possível reconhecer rapidamente informações sobre a termodinâmica do processo redox, da cinética das reações

heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas ou processos de adsorção.

A voltametria cíclica inicia-se em um potencial onde nenhuma reação de redução ocorra. Em seguida o potencial é aumentado para regiões mais negativas. Ocorre a redução dos compostos na solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto, quando o potencial atingir um valor no qual nenhuma reação de redução ocorra, o potencial é varrido no sentido oposto até o valor inicial. No caso de reações reversíveis, o material eletrodepositado será oxidado, gerando um pico simétrico ao pico da redução, porém o voltamograma gerado vai depender do tipo de mecanismo redox ocorrido no eletrodo de trabalho. A Figura 15 representa o voltamograma para apenas um ciclo de varredura em um sistema reversível.

Varredura Reversa

Varredura direta

Ef Potencial Ei

Figura 15 – Voltamograma obtido com apenas um ciclo de varredura em um sistema reversível.

Fonte: Oldham e Myland (1994).

Existem três componentes principais que determinam as reações que ocorrem no eletrodo de trabalho: a transferência difusional de massa da substancia em solução para a superfície do eletrodo; a transferência heterogênea de carga entre o eletrodo e a substancia que esta se reduzindo e a ocorrência de reações

químicas acopladas a algum destes processos. A equação de Butler-Volmer, expressa estas relações:

$$\frac{i}{nF} = Ca_{(0,t)}K_s \exp\left[-\frac{\alpha n_a F}{RT}\left(E_{pc} - E^0\right)\right] - Cb_{(0,t)}K_s \exp\left[\frac{\left(1 - \alpha\right)n_a}{RT}\left(E_{pc} - E^0\right)\right]$$
(12)

onde i é a densidade de corrente, R é a constante dos gases, T é a temperatura, α é o coeficiente de transferência, E^0 é o potencial padrão e E_{pc} é o potencial de pico.

Para reações reversíveis, ou seja, reações que ocorram com uma velocidade suficiente alta para estabelecer um equilíbrio dinâmico na interface do eletrodo de trabalho, a equação de Butler-Volmer se reduz na equação de Nerst,

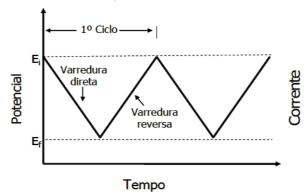
$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log \left(\frac{c_{ox}}{c_{red}}\right)$$
 (13)

pois como a cinética da reação de transferência de carga sendo rápida $(K_s > 10^{-1} cm \ s^{-1})$ apenas a transferência de massa vai importar no processo. A corrente de pico neste caso é dada pela equação (ALEIXO, 2003: WANG, 2001):

$$i_{pc} = (2,69 \cdot 10^5) n^{2/3} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0$$
 (14)

Sendo n o número de elétrons envolvidos no processo, A é a área do eletrodo (cm²), D₀ é o coeficiente de difusão (cm² s⁻¹) e C_0 é a concentração da espécie em solução (mol cm⁻³), v é a velocidade de varredura (V s⁻¹).

Figura 16 – Forma de onda do potencial resultante entre o eletrodo de trabalho e o de referência devido ao potencial aplicado á célula eletroquímica durante uma voltametria cíclica.



Fonte: Oldham e Myland (1994).

Na voltametria cíclica o potencial é varrido linearmente com o tempo no eletrodo de trabalho, em uma solução sem agitação, usando um potencial em forma de triângulo. Dependendo das informações desejadas, simples ou múltiplos ciclos podem ser utilizados. A Figura 16 representa a forma de aplicação do potencial na voltametria cíclica e o voltamograma resultante de um único ciclo.

Para caracterizar a cinética do processo de eletrodeposição do CdTe em Pt, foram feitos estudos voltamétricos com eletrodo de platina em solução contendo espécies eletroativas de Cd e Te com pH=0,5 à temperatura de 24°C. As varreduras de potencial foram feitas a 1,10, 50 e 100mV.s⁻¹.

4.7 Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X foi usada para analisar a estrutura dos filmes e as fases presentes. Qualquer elemento usado como alvo em um tubo de raios-X e bombardeado com elétrons com energia suficientemente alta, emitirá uma linha característica de espectro. Estas mesmas linhas serão emitidas se o. Se os vários elementos de uma amostra a ser analisada forem induzidas a emitirem suas linhas características através de bombeamento com raios-X, então, estes elementos podem ser identificados através da análise da radiação emitida. Esta análise é feita em um espectrômetro de raios-X.

A radiação emitida pela amostra é difratada pelos planos da rede cristalina, com espaçamento conhecido d, de um monocristal. De acordo com a lei de Bragg (λ=2d senθ) a radiação de um único comprimento de onda é difratada para cada posição angular do cristal, como na Figura 17 (AZÁROFF, 1968).

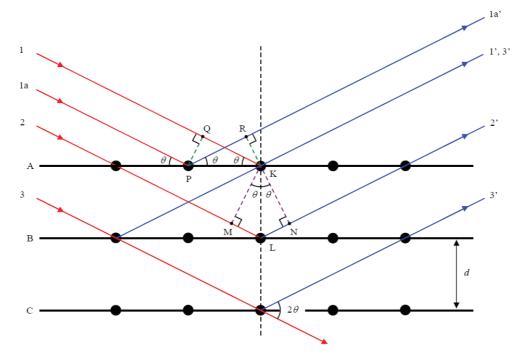


Figura 17 – Raios-X difratados por uma família de planos atômicos.

Fonte: Adaptado de Azároff (1968)

A intensidade da radiação é medida por um difratômentro e com o valor do comprimento de onda do raio-X pode-se determinar o espaçamento entre os planos cristalinos. Um espectro característico é mostrado na Figura 18. Cada pico na figura corresponde à difração por um plano cristalino. Sabendo-se o comprimento de onda do raio-X usado, pode-se determinar o valor de d para cada plano.

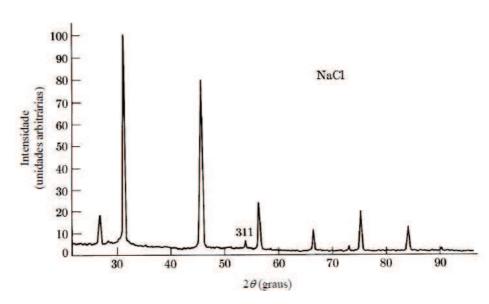


Figura 18 – Espectro de difração de uma amostra cristalina.

Fonte: Adaptado de Azároff (1968).

Foi utliizado o difratômetro de raios-X, da Panalytical (XPert Pro MPD), disponível no Laboratório de Difração de raios-X (LDX) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC). Foram realizadas medidas do ângulo de difração (2Θ), variando entre 20° e 80°, em varredura contínua a meio grau por minuto. O refinamento dos dados obtidos foi efetuado utilizando o software X'Pert High Score Plus instalado no Laboratório de Células Fotovoltáicas da UECE. A fase cristalina está em concordância com a ficha (01-080-0090).

4.8 Microscopia eletrônica de varredura

O MEV (microscópio eletrônico de varredura) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra, fornecendo rapidamente informações sobre a morfologia e características microestruturais. Devido à maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV têm uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco (DEDAVID et. al. 2007).

O principio de funcionamento do microscópio consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro, para explorar a superfície da amostra e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura esta perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. O sinal recolhido pelo detector é convertido em um sinal de vídeo permitindo a observação. O esquema de funcionamento do MEV e mostrado na Figura 19.

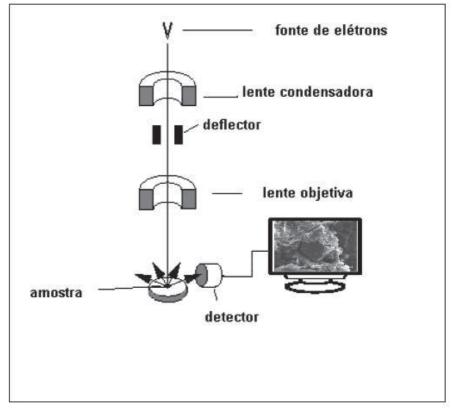


Figura 19 – Desenho esquematico do microscopio eletronico de varredura.

Fonte: Adaptado de Dedavid et al. (2007).

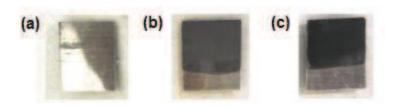
A análise morfológica do filme foi realizada utilizando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura, descrita acima, utilizando o miscroscópio eletrônico de varredura (Phillips, modelo XL-30), disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFC.

4.9 Eletrodeposição potenciostática

A eletrodeposição galvanostática ocorre quando uma fonte externa fornece uma corrente elétrica mantida constante para o sistema durante o processo de deposição. A eletrodeposição potenciostática ocorre quando a fonte fornece uma diferença de potencial que é mantida constante entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

Este estudo os filmes finos de CdTe foram obtidos pela técnica de eletrodeposição potenciostática. A Figura 20 mostra três amostras eletrodepositadas em diferentes potenciais. A aparência visual dos filmes variam com o potencial, verificando que as amostras obtidas com maior valor de potencial são mais escuras.

Figura 20 – Fotos de amostras de CdTe eletrodepositado potenciostaticamente sobre Pt a potencial de (a) -167, (b)-241 e (c)-312mV.



Fonte: o próprio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos e sua discussão será realizada levando em consideração os fundamentos teóricos expostos no capítulo 2, respaldando-se na revisão da literatura sobre o tema em estudo. Em primeiro lugar, serão colocados os resultados dos ensaios referentes ao estudo voltamétrico da deposição de CdTe, juntamente com sua discussão. Em seguida, como uma consequência do estudo voltamétrico, serão discutidos os resultados obtidos dos ensaios potenciostáticos. Isto é, ter-se-á a avaliação da morfologia e estrutura cristalográfica do CdTe obtido sobre substrato de Pt.

5.1 Análise voltamétrica da deposição de CdTe

A Figura 21 apresenta o perfil voltamétrico de deposição-dissolução do CdTe obtido a diferentes velocidades de varredura de potencial. O potencial foi varrido entre -0,6V e +0,6V. O lado esquerdo do gráfico representa a curva voltamétrica catódica, região onde ocorre a redução das espécies eletroativas. É verificado que a deposição de CdTe acontece a partir 0,0V.Ocorre a formação de picos e patamares de corrente, os quais tornam-se pronunciados à medida que aumenta a velocidade de varredura, sendo que , a partir de 50mV.s⁻¹, acontece a inversão de comportamento. O patamar de corrente observado sugere que a reação global de deposição de CdTe tem etapas controladas por difusão eletroativas. O mesmo comportamento é observado no lado direito do gráfico, que representa a curva anódica, ou seja, a região onde ocorre a dissolução do eletrodepósito formado na região catódica. O pico catódico denota a existência de controle misto na deposição do material; enquanto o pico anódico indica que a dissolução do material é completa, pois a corrente cai abruptamente ate atingir um valor próximo a zero.

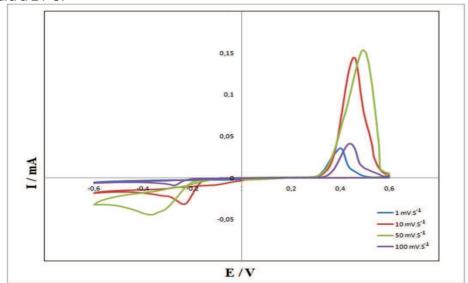


Figura 21 – Voltamogramas obtidos para a deposição de filme de CdTe a diferentes velocidades de varredura à 24° C.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros extraídos dos voltamogramas da Figura 19, onde se tem que, inicialmente, o potencial de pico catódico E_{pc} e a corrente de pico catódico i_{pc} aumentam com v; todavia, a partir de 50mV.s⁻¹, os valores de E_{pc} e i_{pc} diminuem.

Tabela 3 – Valores de potencial de pico catódico e de corrente de pico catódica para as diferentes velocidades de varredura.

v/mV.s ⁻¹	$\frac{E_{pc}}{mV}$	$i_{pc} \cdot \frac{10^{-2}}{mA}$
1	-202,2	2,53
10	-365,9	9,56
50	-357,6	9,80
100	-295,1	2,66

Fonte: o próprio.

Os valores de corrente e de potencial de pico catódico dependem de dois fatores: velocidade de redução das espécies eletroativas e diminuição da concentração dos íons na região próxima ao eletrodo. Os menores valores para o potencial de pico catódico e a corrente de pico catódico foram observados para a velocidade de varredura de 1 e 100mV.s⁻¹; sendo os maiores valores observados para as velocidades de 10 e 50mV.s⁻¹, corroborando com o que foi apresentado na

Figura 21. É provável que reações competitivas estejam ocorrendo e, estas, por sua vez, contribuindo para o comportamento não linear entre i_{pc} e v, como também, para E_{pc} e v. Para velocidades de varredura baixas ocorre a deposição do CdTe sobre o eletrodo de trabalho, recobrindo a superfície da platina, verificando-se um processo controlado por ativação. Por outro lado para maiores velocidade de varredura, temse o processo controlado por difusão, visto que as espécies eletroativas precisam migrar do meio da solução para a região próxima ao eletrodo.

Na literatura (MIGUEL, 2003; MATIAS, 1999) é colocada a proposição do mecanismo de deposição do CdTe. Esse ocorre de acordo com as seguintes etapas. Primeiramente, o Te é eletrodepositado no substrato em uma reação eletroquímica de Te com íons H⁺. Posteriormente uma reação química envolvendo Te com Cd²⁺, presente em grande quantidade na solução. A reação global de deposição pode ser descrita pelas duas equações:

$$HTeO_2^+ + 3H^+ + 4e^- \rightarrow Te + 2H_2O$$
 (15)

$$Te + Cd^{2+} + 2e^{-} \rightarrow CdTe \tag{16}$$

No presente trabalho, é provável que este mecanismo esteja atuando; porém, exigem-se maiores aprofundamentos, especificamente, para aqueles voltados para a reação de transferência eletrônica. Matias (1999) cita que a eletrodeposição de Te inicia-se como um processo de quatro elétrons. Quando o eletrodo está coberto com Te, inicia-se a formação de H₂Te nas vizinhanças do eletrodo. A partir daí a deposição de Te pode ocorrer por mais de uma maneira de tal modo que o processo final é uma reação cuja relação carga-massa é de dois elétrons.

A Figura 22 apresenta a eficiência de deposição voltamétrica do filme de CdTe, em densidade de carga de pico catódico Q_c e de pico anódico Q_a . Verifica-se que a relação entre Q_c e Q_a é linear. A razão entre Q_c e Q_a para velocidades de varredura muito baixas foi pequena. Este fato está relacionado com a dissolução não só do CdTe, mais também, de Cd e Te depositados durante o processo catódico. Para altas velocidades de varredura, há o favorecimento de processos não faradáicos, o que contribui para a uma baixa razão entre as densidades de carga. Para velocidades de varredura moderadas, a razão permanece constante (Q_c/Q_a = 0,25).

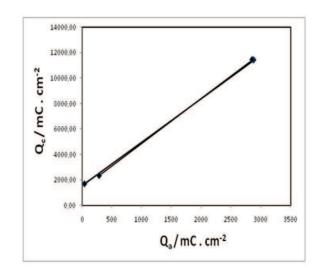
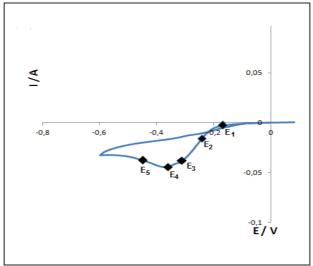


Figura 22 – Eficiência de deposição voltamétrica de CdTe sobre substrato de Pt.

5.2 Deposição potenciostática de filmes de CdTe

Para a deposição potenciostática foram escolhidos potenciais de acordo com a análise do voltamograma obtido para a deposição de CdTe sobre Pt na velocidade de varredura de 50mV.s^{-1} . Cada um dos cinco potenciais, indicados na Figura 23, sugere distintas etapas do processo de eletrodeposição. E_1 é o potencial onde esta ocorrendo o início do processo, iniciando a nucleação e crescimento do filme fino de CdTe; E_2 é o potencial em que as etapas de ativação e controle difusional estão operantes; E_3 é o potencial perto do pico de corrente catódica; E_4 é o potencial de pico catódico e E_5 é o potencial no patamar de corrente.

Figura 23 – Detalhe do voltamograma obtido para a deposição de CdTe sobre Pt na velocidade de 50mV.s .



Considerando os filmes de CdTe estequiométricos, homogêneos e supondo 100% de eficiência da corrente, a espessura S dos filmes pode ser dada pela equação 17, onde n é o número de elétrons envolvidos na reação redox, M (240,01 g.mol) é a massa molar do CdTe, A $(1,5\text{cm}^2)$ é a área do filme, Q (300mC) é carga de CdTe depositada potenciostaticamente e ρ $(5,85\text{g.cm}^{-3})$ é a densidade do CdTe. Os filmes depositados tiveram espessura estimada em $0,21\mu\text{m}$. O valor da densidade foi obtido da literatura (POORTMANS e ARKHIPOV, 2006).

$$S = \frac{MQ}{nFA\rho} \tag{17}$$

Na Figura 24 estão ilustradas as curvas potenciostáticas de deposição para os potenciais -167, -241, -312, -360 e -444mV. As curvas representam a variação da corrente durante a eletrodeposição. É observado rápido aumento da corrente que, por volta de 6 segundos, se estabiliza, definindo um patamar na curva potenciostática. Esse valor de corrente é chamado de corrente de estado estacionário (i_{ss}). É possível notar que os valores de i_{ss} aumentam com o aumento do potencial aplicado. A curva referente ao potencial de deposição de -167mV não

segue o perfil apresentado pelas outras curvas. Isto se deve ao fato de que esse potencial se encontra no inicio do processo de deposição.

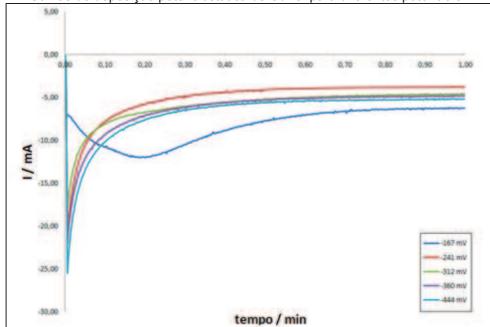


Figura 24 – Curvas de deposição potenciostática de CdTe para diferentes potenciais.

Fonte: o próprio.

5.3 Efeito do potencial de deposição na condutividade elétrica

A Tabela 4 apresenta os valores da condutividade elétrica para os eletrodepósitos obtidos em diferentes potenciais. A condutividade da camada depositada de CdTe tende a diminuir com o aumento negativo do potencial, tendo como exemplo, para potencial -241mV a condutividade $6,44.10^{-7}$ ($\Omega.cm$)⁻¹. Esses valores têm ordem de grandeza de acordo com o reportado na literatura ($10^{-7} \Omega^{-1}.cm^{-1}$). Miyake e colaboradores (2004) afirmam que os filmes de CdTe eletrodepositados apresentam valores de resistividade próximos a $10^{-7}(\Omega.cm)^{-1}$. De acordo com Lyons e colaboradores (1984), a condutividade do filme fino de CdTe encontra-se na ordem de 10^{-4} a 10^{-7} , a 2°C. Segundo Panicker e colaboradores (1978), os semicondutores de CdTe são materiais cuja condutividade elétrica é da ordem de 10^{-4} a 10^{-10} ($\Omega.cm$)⁻¹, sendo que os portadores podem ser buracos ou elétrons dependendo dos parâmetros de deposição.

A diminuição dos valores de condutividade com o potencial pode estar relacionada com o fato que os filmes eletrodepositados em potenciais mais

negativos tendem a diminuir o tamanho dos grãos chegando a ficar amorfos, consequentemente, diminuindo o número de defeitos da estrutura cristalina e, por sua vez, alterando a condutividade elétrica do material.

Tabela 4 – Condutividade elétrica do eletrodepósito de CdTe em função do potencial de deposição.

E/mV	σ/10 ⁻⁷ (Ω.cm) ⁻¹
-167	5,19
-241	2,20
-312	2,08
-360	1,88
-444	1,63

Fonte: o próprio.

5.4 Efeito do potencial de deposição na cristalinidade

Os eletrodepósitos obtidos em diferentes potenciais foram analisados pela técnica de difratometria de raios-X. As Figuras 25 a 29 exibem os difratogramas do filme depositado a -167, -241, -312, -360 e -444mV. É verificado que o eletrodepósito apresenta cinco picos de difração: (200), (220), (311), (421) e (422), todos relacionados à fase cúbica do CdTe (SOLIMAN *et al.*, 2001; ENRÍQUEZ e MATHEW, 2001). Observa-se que o pico associado ao plano (220), é aquele com maior intensidade. Este fato pode estar relacionado com a orientação preferencial de crescimento do eletrodepósito de CdTe.

Por outro lado, verifica-se que com o aumento do potencial tem-se a ocorrência da diminuição da intensidade do primeiro pico, associado ao plano (200) e uma diminuição também da espessura dos picos. Este último fato pode estar relacionado com a diminuição do diâmetro médio dos grãos depositados, visto que com o aumento do potencial o filme depositado tende a ficar mais refinado.

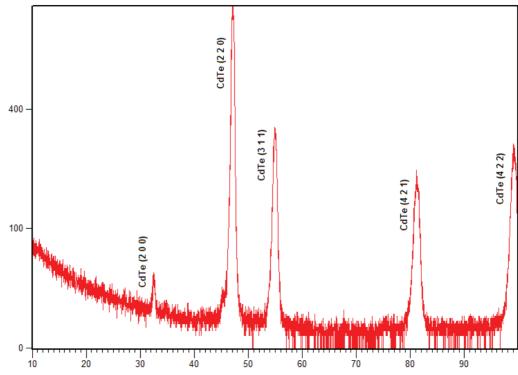
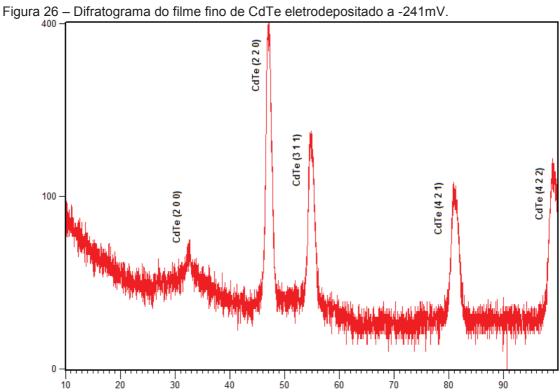


Figura 25 – Difratograma do filme fino de CdTe eletrodepositado a -167mV.



Fonte: o próprio.

Odie (22)

Cdie (22)

Cdie (22)

Cdie (22)

Figura 27 – Difratograma do filme fino de CdTe eletrodepositado a -312mV.

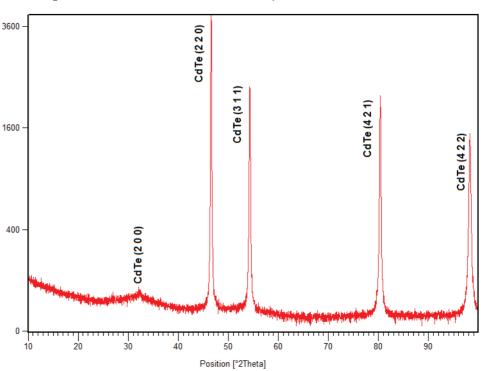


Figura 28 – Difratograma do filme fino de CdTe eletrodepositado a -360mV.

Fonte: o próprio.

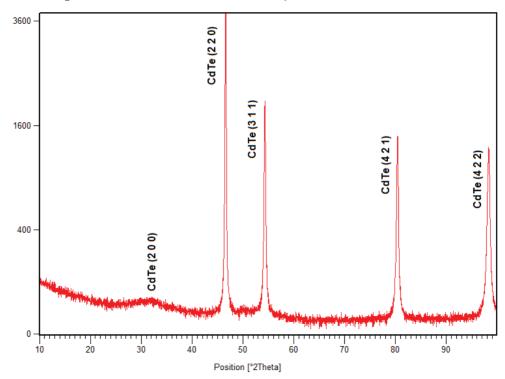
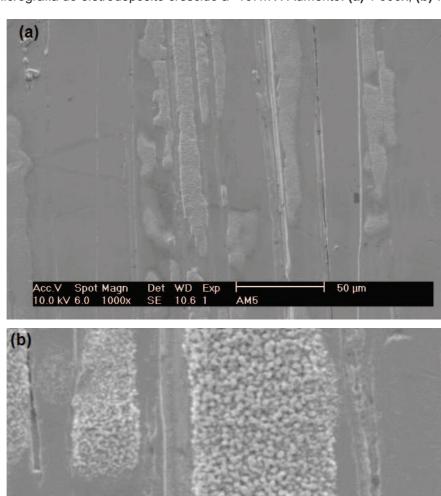


Figura 29 – Difratograma do filme fino de CdTe eletrodepositado a -444mV.

5.5 Caracterização de superfície de CdTe

A Figura 30 exibe as micrografias do depósito crescido a -167mV, ou seja, no potencial de nucleação e crescimento do filme de CdTe. Observa-se que a superfície do eletrodo não se encontra totalmente coberta pelo depósito, sendo que os depósitos estão se formando preferencialmente sobre as ranhuras do substrato e em regiões onde as falhas da superfície estão muito próximas.

Figura 30 – Micrografia do eletrodepósito crescido a -167mV. Aumento: **(a)** 1 000x, **(b)** 7 000x e **(c)** 15 000x.

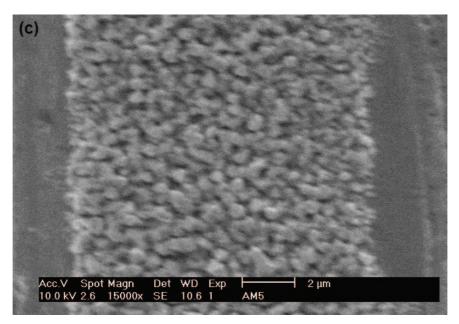


Acc.V Spot Magn 10.0 kV 3.5 7000x

Det

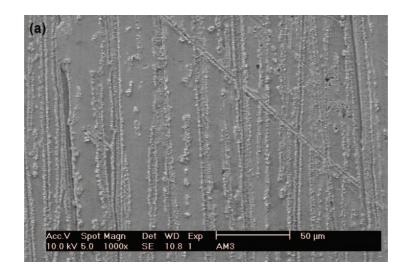
SE

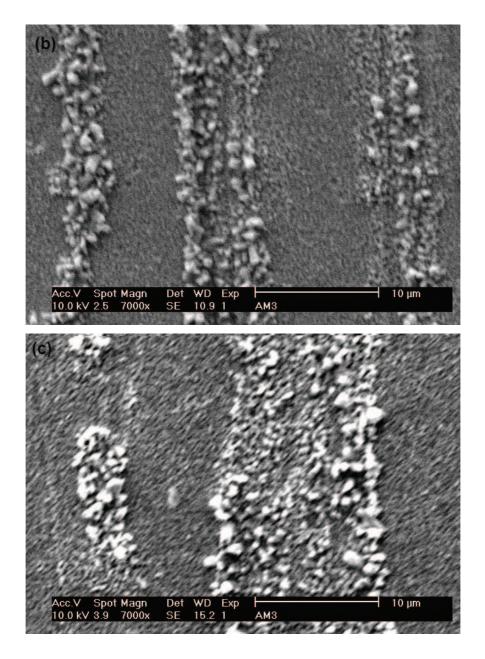
10 μm



Na Figura 31 são apresentadas as micrografias do depósito crescido no potencial -241mV, que corresponde à etapa de controle por ativação. Observa-se novamente a preferência pelo crescimento do filme nas ranhuras do substrato, onde os grãos estão maiores. Este fato está associado ao incremento das velocidades de nucleação e crescimento do eletrodepósito nas falhas da superfície do substrato. No entanto, é verificado que ocorre a deposição de CdTe em outras regiões da superfície; todavia, os grãos de cristalitos são menores, indicando, possivelmente, que houve um tempo de indução.

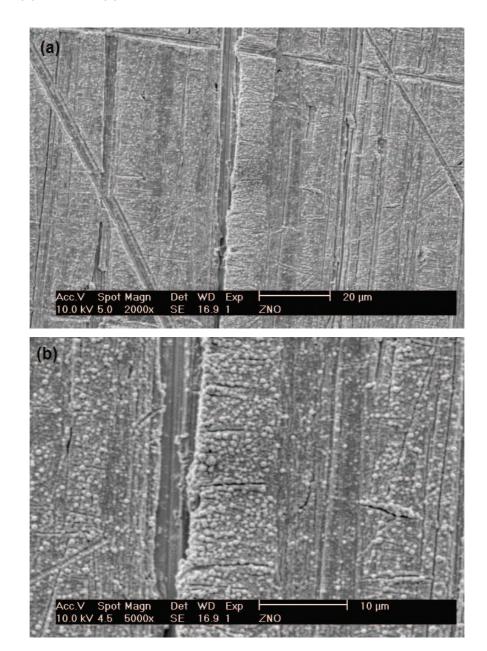
Figura 31 – Micrografia de um eletrodeposito crescido a -241mV. Aumento: **(a)** 1 000x, **(b)** 7 000x e **(c)** 7 000x (alterando-se a distância de trabalho).

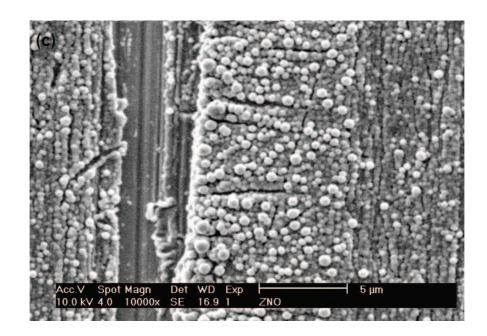


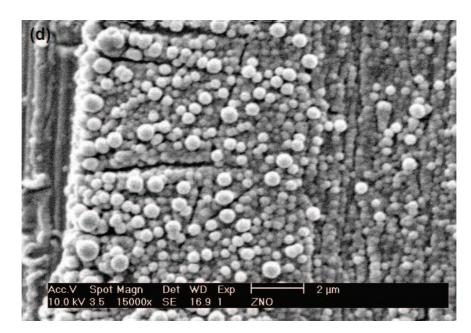


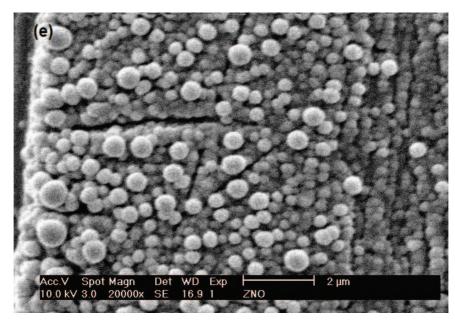
A Figura 32 exibe as micrografias do eletrodepósito obtido no potencial próximo ao potencial de pico da deposição do CdTe. Observa-se que a superfície do filme depositado é composta de pequenos grãos. Esses grãos possuem um tamanho médio de $0.67\mu m$.

Figura 32 – Micrografia de um eletrodeposito crescido a -312mV. Aumento: (a) $2\,000x$, (b) $5\,000x$, (c) $10\,000x$, (d) $15\,000x$ e (e) $20\,000x$.



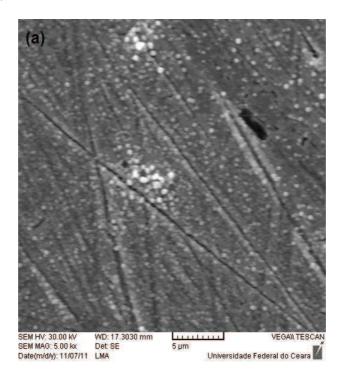


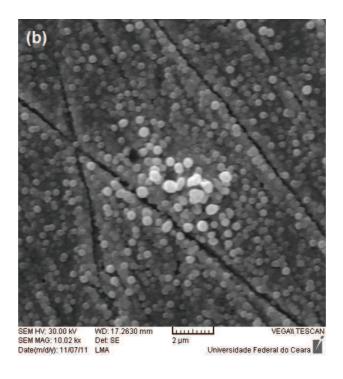


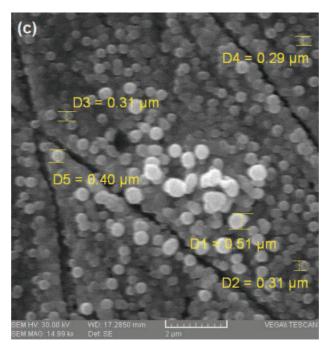


Na Figura 33 é observada a micrografia de um eletrodepósito obtido no potencial de pico. Observa-se também que a superfície do filme é composta de pequenos grãos, porém esses são menores, (0,36 µm) tendo em média a metade do tamanho dos observados na Figura 32. A diminuição do diâmetro médio dos grãos depositados no potencial de pico pode estar ligado ao fato de que o seu crescimento estar controlado por transporte de massa em solução.

Figura 33 – Micrografias da amostra depositada com potencial constante de -360mV. Aumento: (a) 5 000x, (b) 10 000x e (c) 15 000x.



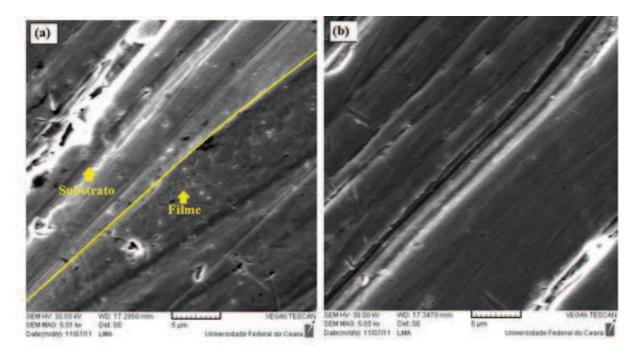




A Figura 34 mostra a micrografia que evidencia a presença de um filme recobrindo uniformemente a superfície do substrato para o potencial de -444mV. Neste valor de potencial aplicado, a reação de transferência de carga é altamente favorecida, embora tenha-se ainda o efeito de controle por transporte de massa em solução. Devido a isto, ocorre o favorecimento do processo de nucleação do eletrodepósito, onde os núcleos são formados muito próximos, coalescendo-se,

gerando uma superfície uniforme e lisa. São visíveis as ranhuras do substrato, haja vista que o recobrimento do mesmo ocorre pela formação de camada lisa de eletrodepósito.

Figura 34 – Micrografias da amostra depositada com potencial constante de -444mV. Aumento: **(a)** 10 000x e **(b)** 15 000x.



Fonte: o próprio.

6 CONCLUSÃO

Os dados extraídos dos ensaios voltamétricos para a deposição de CdTe em substrato de Pt sugerem que distintas etapas químicas e eletroquímicas estão envolvidas no processo. A formação de pico catódico com a subseqüente formação de patamar de corrente aponta a existência de controle misto na deposição do material; enquanto o pico anódico indica que a dissolução do material é completa, pois a corrente cai abruptamente próximo a zero.

Os filmes depositados são cinza escuro e a tonalidade varia com o potencial de deposição. Tendo uma preferência de nucleação e crescimento nas ranhuras do substrato.

O valor da condutividade elétrica dos filmes finos eletrodepositados de CdTe diminuiu com o aumento negativo do potencial, sendo que esses valores tiveram ordem de grandeza de acordo com a faixa de semicondutores reportada na literatura.

Os filmes depositados apresentaram morfologia em concordância com resultados encontrados na literatura, ou seja, depósitos em forma de grãos. O crescimento dos grãos foi influenciado pelo potencial de deposição, havendo uma diminuindo com o aumento do potencial.

7 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

No decorrer do desenvolvimento deste trabalho, uma série de ideias, perspectivas e propostas de estudo e projetos surgiram com o intuito da continuação do trabalho iniciado. Estes estudos e projetos se baseiam, principalmente, no fato de que alguns aspectos observados, porém não consolidados do entendimento e compreensão do processo de eletrodeposição do CdTe em substrato de platina, venha ser alcançado.

Em vista do exposto nos capítulos desta dissertação, trabalhos futuros deveram investigar a composição química dos depósitos e a condutividade no CdTe, tipo p ou tipo n.

Analisar se um maior controle na densidade de corrente possa proporcionar um maior controle químico da composição do deposito.

A construção de uma célula solar fotovoltaica com o CdTe tipo *p* e tipo *n* eletrodepositado e a verificação do desempenho desta célula.

REFERÊNCIAS

ACEVEDO, A. M. Can we improve the record effiency of CdS/CdTe solar cells?, Solar Energy Materials & Solar Cells, v. 90, p. 2213-2220, 2006.

ADAMS, W. G. e DAY, R. E., **The action of light on selenium**, Proceedings of Royal Society, A25, p. 113, 1877.

ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. Chemkeys, Campinas, 2003.

AZÁROFF, L. V., **Elements of X-ray crystallography**. Mc Graw-Hill Book Company, Inc, 1968.

BARD, A. J. and FAULKNER, L. R., **Eletrochemical methods. Fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, New York, 1980.

BASOL, B. M., Electrodeposited CdTe and Hg CdTe. Solar Cells, v 23, p. 69, 1988.

BECQUEREL, E., Menmoires sur lês effects electriques produits sous l'influence des rayons, Comptes Rendues 9, p. 561, 1839.

BONNET, D., HENRICHS, B., JAGER, K., RITCHER, H., **Methods of making p-n CdTe/CdS thin film solar cells**. United Staded Patent. No 5304499, 1994.

BROCKRIS, J. O. M and KHAM, S. U. M., **Suface Electrochemistry**. Plenum Press, New York, 1993.

CHAPIN, D.M., FULLER, C.S. e PERASON, G. L., A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power, **Jornal of Applied Physics** 25, p. 676, 1954.

CHEN, J. H. e WAN, C. C., Dependence of the composition of CdTe semiconductor on conditions of electrodeposition. **Jornal of Electoanalytical Chemistry**, v. 365, p. 87-95, 1994.

CUSANO, D. A. **CdTe solar cells photovoltaic heterojunction in II-IV compound.** Solid State Electron, v.6, p. 217, 1963.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G., **Microscopia eletrônica de varredura**. EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007.

ENRÍQUEZ, J. P., MATHEW, X., Journal of Materials Science: Materials in Electronics 16, p. 617-621, 2001.

FALCÂO, V. D. **Fabricação de Células Solares de CdS/CdTe.** Dissertação de Mestrado. IME, 2005.

- FALCÃO, V. D., Alves, J. L. A., PAIVA, R. de. **Espectros teóricos de raios X de semcondutores III-Nitretos e II-VI.** Anais do XXV Encontro nacional de Física da Matéria Condensada, p. 460, 2002.
- FEREKIDES, C. S., BRITT, J. **CdTe solar cells with efficiencies over 15%**. Solar Energy Materials and Solar Cells 35, p. 255-262, 1994.
- GUIMARÃES, L. M., Eletrodeposição galvanostática de telureto de cádmio sobre silício monocristalino (1110. Dissertação de Mestrado. UFV, 2006.
- HEGEDUS, S., Processing, device e manufacturing issuis for thin-film photovoltaics: a-Si and nc-Si, Cu(InGa)Se₂, and CdTe. **Palestra, Institute of Energy Cconversion**, University o Delaware, jun. 2009.
- KING, R. R., *et al.*, Lattice-matched and metamorphic GalnP/GalnAs/Ge concentrator solar cells, **Proceedings of the World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-3)**, Osaka, 2003.
- KOLTUN, M. M., History of solar cell development in the Soviet space program and the terrestrial potencial for this technology, **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 44, p. 293-317, 1996.
- LINCOT, D., **Elecrodeposition of Semiconductor**. Thin Solid Films, v.487, p. 40-48, 2005.
- LYONS J. E., MORRIS, G. C., MORTEN, D. H., KEYES J.G., **Cathodically Eletrodeposited Filmes of CdTe**. J. Electro-anal. V. 168, No 2, p. 101-106, Chem, 1984.
- MADELUNG, O. Semiconductor basic data. 2ed. Tokyo: Springer, 1996.
- MIGUEL, Q. G. S. S., **Produção de filmes finos de CdTe por eletrodeposição**. Dissertação de Mestrado. IME. 2003.
- MIYAKE, M., AWAKURA, Y., MURASE, K., HIRATO, T. Hall effect measurements on CdTe layers electrodeposited from acidic aqueous electrolyte. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 562, p. 247-253, 2004.
- NAG, B. R., **Electron transport in compound semiconductors**, Springer Series in Solid-State Sciences, New York, p. 461, 1980.
- OLDHAM, K. B. and MYLAND, J. C. **Fundamentals of electrochemical science**. Academic Press, New York, 1994.
- PANICKER M. P. R., KNASTER, M. E., KROGER, F., Catodic deposition of CdTe from aqueus electrolytes. J. Electrochem. Soc, v. 125, p. 566, 1978.
- POORTMANS, J. e ARKHIPOV, V. Thin film solar cells fabrication, characterization and applications. **Chichester,** John Wiley and Sons, p. 471, 2006.

RAIMI, M., BENAMAR, E., FAHOUME, M., CHRAIBI, F., ENNAOUI, A. Formation of CdTe by electrodeposition: thermodynamic aspect. Ann. Chim. Sci. Mat. 23, p.365-368, 1998.

RESNICK, R., HALLIDAY, D., KRANE, K. S., **Física 4**, Livros técnicos e científicos editora S. A., Edição 5°, p. 252-253, 2004.

SCHULTZ, O., GLUNZ, S. W. e WILEKE, G. P., Multicrystalline silicion solar cells exceeding 20% efficiency, **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, 12, p. 553, 2004.

SOLIMAN, M. *et al.* Preparaton and characterization of thin filmes of electrodeposition CdTe semiconductors. **Renewable Energy**, v. 23, p. 471-481, 2001.

VALLÊRA, A. M. e BRITO, M. C., Meio século de história fotovoltaica, **Gazeta de Física**, Portugal, v.26, p.10-15, jan. 2006.

VOLOSHCHUK A. G., TSIPISHCHUK, N. I., Equilibrium potential-pH diagramo f the CdTe-H₂O system. Inorganic Materials, v. 38, no. 11, p. 1114-1116, 2001.

WU, X., DHERE, R. G., ALBIN, D. S., GESSERT, T. A., DEHART, C., KEANE, J. C., DUDA, A., COUTTS, T. J., ASHER, S., LEVI, D. H., MOUTINHO, H. R., YAN, Y., MORIARTY, T., JOHNSTON, S., EMERY, K., SHELDON, P. High-efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells. NREL/CP-520-31025, 2001.

ZANIO, K., Semiconductors and semimetals: Cadmium Tellurite. Academic Press, New York, p. 235, 1978.