

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS**

REJANE TELLECHEA FERNANDES

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E DOPAGEM DE FILMES FINOS DE ÓXIDO
DE ZINCO SOBRE SUBSTRATO DE AU**

**Bagé
2023**

REJANE TELLECHEA FERNANDES

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E DOPAGEM DE FILMES FINOS DE ÓXIDO
DE ZINCO SOBRE SUBSTRATO DE AU**

Dissertação apresentada ao Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. André Gündel

**Bagé
2023**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

F381p Fernandes, Rejane Tellechea
Produção, caracterização e dopagem de filmes finos de óxido
de zinco sobre substrato de Au / Rejane Tellechea Fernandes.
72 p.

Dissertação(Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2023.
"Orientação: André Gündel".

1. Células fotovoltaicas. 2. Filmes finos de ZnO. 3.
Dopagem de ZnO. 4. CDtrodo. 5. Caracterização estrutural,
morfológica e fotoeletroquímica. I. Título.

REJANE TELLECHEA FERNANDES

PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E DOPAGEM DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ZINCO SOBRE SUBSTRATO DE AU

Dissertação apresentada ao Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais.

Dissertação defendida e aprovada em: 21 de março de 2023

Banca examinadora:

Prof. Dr. André Gündel
Orientador
(Unipampa)

Prof. Dr. César Antonio Oropesa Avellaneda
(UFPEL)

Prof. Dr. Alexandre Ferreira Galio
(Unipampa)



Assinado eletronicamente por **ALEXANDRE FERREIRA GALIO, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 21/03/2023, às 10:39, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ANDRE GUNDEL, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 21/03/2023, às 10:40, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **César Antonio Oropesa Avellaneda, Usuário Externo**, em 22/03/2023, às 08:27, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 1054844 e o código CRC 0E4D6E95.

Dedico este trabalho as pessoas mais importantes da minha vida:

Meus pais, Jaime e Nelcy, meu porto seguro.

Meu esposo, Cristiano, pela parceria e incentivo nos desafios e conquistas.

Meus filhos, Eduardo e Felipe, por serem tão especiais, por quem eu sinto tanto amor e orgulho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, esta força maior que sempre me fortalece, tornando conquistas como esta possíveis.

À Universidade Federal do Pampa (Unipampa), por toda infraestrutura disponibilizada e pela oportunidade de frequentar um curso de Mestrado, expandindo meus conhecimentos e me tornando uma profissional melhor.

Ao Prof. Dr. André Gündel, por ter me recebido como orientanda no mestrado, pela dedicação, paciência e conhecimentos compartilhados.

Aos professores do PPCEM, em especial ao Prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores, por sua colaboração nas medidas DRX e aos participantes da banca examinadora pelas importantes contribuições.

E também aos colegas de curso do PPCEM, aos colegas de trabalho da Coordenadoria de infraestrutura/Proplan/Unipampa, amigos e familiares que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

RESUMO

Como fonte de energia limpa e abundante, a luz solar convertida em eletricidade é uma realidade crescente, que vem substituindo o uso de combustíveis fósseis. Dentre os diversos tipos de células solares, que são dispositivos produzidos com material semicondutor capaz de converter a energia solar em energia elétrica, as baseadas em filmes finos apresentam grande potencial de fabricação em escala industrial pela facilidade e relativo baixo custo de produção, motivo pelo qual muitos pesquisadores empenham-se no avanço desta tecnologia. Este trabalho tem como objetivo a produção e caracterização de filmes finos de óxido de Zinco (ZnO) e óxido de zinco dopado com alumínio (AZO), para possível aplicação em células solares. Para o desenvolvimento deste estudo, o ZnO foi sintetizado pela técnica de eletrodeposição, sobre substratos de ouro de fácil obtenção (CDtrodos), para o qual foram testadas duas soluções eletrolíticas, variações no tempo, temperatura e potenciais de deposição e dopagem com diferentes concentrações de alumínio. A caracterização estrutural dos filmes produzidos foi realizada por difratometria de raios X (DRX), a morfológica por microscopia de força atômica (AFM) e a análise da estabilidade e do caráter semicondutor obtido, por medidas fotoeletroquímicas (PEC). Espera-se com esse trabalho colaborar com as pesquisas de desenvolvimento da segunda geração de células fotovoltaicas, baseadas em filmes finos de semicondutores, tendo em vista o avanço tecnológico desses promissores dispositivos.

Palavras chave: Células fotovoltaicas. Filmes finos de ZnO. Dopagem de ZnO. CDtrodo. Difratometria de raios X. Microscopia de força atômica. Caracterização fotoeletroquímica.

ABSTRACT

As a source of clean and abundant energy, sunlight converted into electricity is a growing reality, which is replacing the use of fossil fuels. Among the various types of solar cells, which are devices produced with semiconductor material capable of converting solar energy into electrical energy, those based on thin films have great potential for manufacturing on an industrial scale due to the ease and low cost of production, which is why many researchers are committed to advancing this technology. This work aims to produce thin films of zinc oxide (ZnO) and aluminum-doped zinc oxide (AZO), for possible application in solar cells. For the development of this study, ZnO was synthesized by electrodeposition, on easily obtainable gold substrates (CDtrodes), for which two electrolytic solutions, variations in time, temperature and deposition and doping potentials with different aluminum concentrations were tested. The structural characterization of the films produced was carried out by X-ray diffraction (DRX), the morphological characterization by atomic force microscopy (AFM) and photoelectrochemical measurements (PEC) were carried out to analyze the semiconductor character obtained. It is hoped that this work will collaborate with research on the development of the second generation of photovoltaic cells, based on semiconductor thin films, in view of the technological advancement of these promising devices.

Keywords: Photovoltaic cells. ZnO thin films. ZnO doping. CDtrodes. X-ray diffraction. Atomic force microscopy. Photoelectrochemical characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagramas de bandas de energia.....	21
Figura 2 - Diagrama de banda de energia para junções p-n.....	22
Figura 3 - Esquema de uma estrutura de ZnO tipo wurtzita.....	24
Figura 4 - Esquema da técnica potenciostática com três eletrodos.....	27
Figura 5 - Diagrama de Pourbaix para ZnO em Solução Aquosa.....	31
Figura 6 - Constituição de um CD-R.....	34
Figura 7 - Metodologia do trabalho.....	35
Figura 8 - Remoção das camadas poliméricas dos CDtrodos.....	36
Figura 9 - Esquema de preparação de CDtrodos.....	37
Figura 10 - Conjunto de CDtrodos com camada de Au exposta.....	37
Figura 11 - Aparato experimental para deposição eletroquímica de ZnO e AZO	39
Figura 12 - Microscópio de força atômica Agilent, modelo 5500.....	42
Figura 13 - Difratorômetro de Raios X Rigaku - Ultima IV.....	42
Figura 14 - Esquema de difração de Raios X em rede cristalina.....	43
Figura 15 - Aparato experimental utilizado para medidas fotoeletroquímicas.....	44
Figura 16 - Pulsos gerados no acionamento da lâmpada para medidas PEC.....	45
Figura 17 - Imagem AFM do CDtrodo com camada de Au exposta.....	46
Figura 18 - Difratorograma do substrato - CDtrodo.....	47
Figura 19 - Voltamograma em eletrólito de solução S2 (0,1 M Zn).....	48
Figura 20 - Transientes de corrente de ZnO solução S2.....	49
Figura 21 - Transientes de corrente de ZnO solução S1.....	50
Figura 22 - Imagens de AFM ZnO puro, depositados durante 30 s.....	50
Figura 23 - Imagens de AFM ZnO puro, depositados em potencial -1,0 V.....	52
Figura 24 - Difratorograma de filme de ZnO puro depositado em solução S1.....	53
Figura 25 - Difratorogramas de filme de ZnO puro depositado em solução S1.....	54
Figura 26 - Gráfico da fotocorrente em função do tempo.....	55
Figura 27 - Transientes de corrente de AZO produzidos em solução S1.....	56
Figura 28 - Difratorogramas dos filmes de AZO sintetizados a partir da solução S1.....	57
Figura 29 - Detalhes dos difratogramas na orientação cristalográfica (002).....	58
Figura 30 - Gráfico da fotocorrente em função do tempo.....	59
Figura 31 - Transientes de corrente das amostras produzidas na solução S2.....	60
Figura 32 - Difratorogramas dos filmes sintetizados a partir da solução S2.....	61
Figura 33 - Gráfico de transição cristalino/amorfo.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tabela com concentração das soluções eletrolíticas	38
----------------------------------------------------------------------------	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM - microscópio de força atômica
Al - alumínio
Au - ouro
AZO - óxido de zinco dopado com alumínio
B - boro
BG - banda proibida
BC - banda de condução
BV - banda de valência
CE - contra eletrodo
CD-R - compact disc - recordable
CdTe - telureto de cádmio
CIS - disseleneto de cobre e índio
CV - voltametria cíclica
DRX - difratometria de raios X
ER - eletrodo de referência
ET - eletrodo de trabalho
EF – energia de fermi
FTO - óxido de estanho dopado com flúor
FV - dispositivos fotovoltaicos
In - índio
ITO - óxido de índio dopado com estanho
n - negativo
nm - nanômetro
PEC - photoelectrochemical
p - positivo
pH - potencial hidrogeniônico
Si - silício
TCO - óxido condutor transparente
ZnO - óxido de zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1. Objetivos.....	16
1.1.1. Objetivo Geral.....	16
1.1.2. Objetivos Específicos.....	16
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	18
2.1. Energia Solar Fotovoltaica.....	18
2.2. Materiais Semicondutores (tipo-p e tipo-n).....	19
2.3. Óxidos Condutores Transparentes (TCO).....	22
2.4. Óxido de zinco (ZnO).....	23
2.4.1. Óxido de zinco dopado com alumínio (AZO).....	25
2.5. Eletrodeposição.....	26
2.5.1. Voltametria Cíclica.....	27
2.5.2. Deposição de filmes finos de ZnO e AZO.....	28
2.5.3. Diagrama de Pourbaix para o ZnO em solução aquosa.....	30
2.5.6. Eletrodo de trabalho - substrato para eletrodeposição.....	33
2.5.6.1. CDtrodo.....	33
3. METODOLOGIA.....	35
3.1. Produção dos Filmes.....	36
3.1.1. Preparação do substrato de ouro (Au).....	36
3.1.2. Preparação das Soluções Eletrolíticas.....	38
3.1.3. Eletrodeposição.....	39
3.1.3.1. Voltametrias Cíclicas (CVs).....	40
3.1.3.2. Deposição dos filmes de ZnO e AZO.....	40
3.1.3.3. Transientes de Corrente.....	40
3.2. Técnicas de Caracterização.....	41
3.2.1. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	41
3.2.2. Difratomia de Raios X (DRX).....	42
3.2.3. Medidas Fotoeletroquímicas.....	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1. Caracterização do Substrato (CDtrodo).....	46
4.1.1. AFM.....	46
4.1.2. DRX.....	47
4.2. Filmes de ZnO.....	47
4.2.1. Voltametria Cíclica.....	47
4.2.2. Transientes de Corrente.....	48
4.2.3. AFM.....	50
4.2.4. DRX.....	53
4.2.5. Medidas Fotoeletroquímicas.....	54
4.3. Filmes de ZnO dopados com Al (AZO).....	55

4.3.1. Ensaio de dopagem a partir da solução S1.....	55
4.3.1.1. Transientes de corrente.....	55
4.3.1.2. DRX.....	56
4.3.1.3. Medidas Fotoeletroquímicas.....	58
4.3.2. Ensaio de dopagem a partir da solução S2.....	59
4.3.2.1. Transientes de Corrente.....	59
4.3.2.2. DRX.....	60
4.3.2.3. Transição Cristalino para Amorfo.....	61
5. CONCLUSÕES.....	64
6. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	66
REFERÊNCIAS.....	67

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o Brasil e o mundo têm enfrentado graves impactos ambientais causados na geração de energias, que são recursos retirados da natureza e que viabilizam as atividades humanas, promovendo desenvolvimento e qualidade de vida.

Apesar dos avanços tecnológicos das últimas quatro décadas, o principal recurso da matriz energética mundial ainda é o mesmo desde a Segunda Revolução Industrial (1850) – o petróleo – sendo o carvão como segundo em maior demanda e o gás natural em terceiro (SALES, 2022).

Essa realidade é alarmante por se tratarem de fontes classificadas como não renováveis, ou seja, oriundas de matéria orgânica decomposta por milhões de anos, que possuem reservas limitadas e que demoram para se recompor, não havendo tempo hábil para serem formadas e utilizadas, frente à crescente demanda.

Já as fontes de energia renováveis derivam de recursos naturais que se renovam a todo momento e estão sempre disponíveis ao homem, a exemplo da energia solar (sol), energia eólica (ventos), energia hídrica (rios), energia de biomassa (matéria orgânica), energia geotérmica (calor da Terra) e energia oceânica (marés e ondas).

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE (2015), a energia fotovoltaica é caracterizada como energia renovável, limpa e de baixo impacto ambiental. Essa fonte energética tem crescido ao longo dos anos à medida que suas tecnologias se tornam mais baratas e mais produtivas.

O anuário estatístico de energia elétrica de 2021, destaca uma grande expansão na geração de energia solar fotovoltaica, que fechou o ano de 2020 com um aumento na potência instalada de 32,9% em relação ao ano anterior, ressaltando que em 2019 houve um aumento de 37,6% em relação ao ano de 2018 (BRASIL, 2021), o que indica um grande crescimento no uso da tecnologia fotovoltaica no Brasil.

Pela grande relevância do tema, este estudo aborda a sintetização de material com potencial para compor células solares, que são dispositivos produzidos com materiais semicondutores capazes de transformar energia solar em eletricidade (BEZERRA, 2012).

Neste contexto, temos o óxido de zinco (ZnO), que é um material semicondutor, com condutividade elétrica natural do tipo-n, que dentre diversas aplicações, como diodos emissores de luz (LED), diodos laser, transdutores piezoelétricos e transistores, também pode ser usado na produção de filmes finos para uso em células solares.

Recentemente, as nanopartículas de ZnO têm sido uma área de pesquisa ativa por causa de suas interessantes propriedades físico-químicas e viabilidade em optoeletrônica (BHARAT, 2019).

Dentre os diversos tipos de células solares, as baseadas em filmes finos destacam-se como um grupo que compromete-se a diminuir os custos da tecnologia, assegurando a confiabilidade e durabilidade das mesmas, utilizando-se menor quantidade de material e diminuindo o consumo de energia durante seu processo de produção (SILVA, 2010).

As células solares baseadas em filmes finos de óxidos semicondutores apresentam grande potencial de fabricação em escala industrial, motivo pelo qual muitos pesquisadores empenham-se no avanço desta tecnologia.

A literatura descreve que a dopagem do ZnO com elementos do grupo III, como boro (B), alumínio (Al) ou índio (In) aumenta ainda mais a condutividade natural do tipo-n (WELLINGS et al, 2008), que é uma característica importante para o uso desse material como camada de absorção de energia nestes dispositivos, pela junção de semicondutores do tipo p-n.

De acordo com Silva (2010), as excelentes propriedades desses materiais associadas a boa aderência em diferentes substratos, têm contribuído para uma ampla gama de aplicações e viabilizado a substituição de diversos materiais, mantendo a mesma eficiência, porém, com custos mais acessíveis.

A possível identificação do Al como melhor opção de dopante de ZnO deve ser melhor investigada, podendo o óxido de zinco dopado com alumínio (AZO) vir a ser no futuro um bom candidato à substituição dos óxidos atualmente mais usados, como óxido de índio dopado com estanho ($\text{In}_2\text{O}_3\text{Sn}$), conhecido como ITO, devido principalmente a sua abundância natural e alta estabilidade eletroquímica (DIAS, 2005).

Diante do exposto, no presente estudo, investigamos a deposição de filmes finos de ZnO sobre substratos de ouro (Au) não planos (CDtrodos) e ensaios com dopagem de Al.

Para isso, o ZnO foi sintetizado por eletrodeposição, que é uma técnica que utiliza equipamentos acessíveis, de simples operação e baixo custo, se comparada com outros processos de produção. Além disso, permite o controle da estrutura do cristal, da morfologia da superfície e da espessura dos filmes, por meio do ajuste dos parâmetros de deposição eletroquímica (GANESAN *et al.*, 2019).

O processo de produção dos filmes foi realizado com a utilização de substrato de CDtrodos de Au, para o qual foram realizadas preparações de soluções eletrolíticas com nitratos de sais de Zn e Al, variando alguns parâmetros de deposição (tempo, temperatura e potencial de deposição) e explorando a dopagem de ZnO com diferentes concentrações de Al.

A caracterização estrutural dos filmes produzidos foi realizada por difratometria de raios X (DRX), a morfológica por microscopia de força atômica (AFM) e a fotoeletroquímica, com experimentos fotoeletroquímicos (PEC).

Este trabalho justifica-se, pois os dispositivos optoeletrônicos, como as células solares, estão em pleno desenvolvimento, com expansão de mercado e requerem a ampliação dos estudos relacionados com filmes finos de óxidos condutores transparentes.

Espera-se com o resultado desses estudos, colaborar na definição e otimização de parâmetros de eletrodeposição para a obtenção de filmes finos de ZnO e AZO de boa qualidade, uniformes, com boa aderência ao substrato, que possam ser produzidos em larga escala e que apresentem condições favoráveis para aplicação em células solares, contribuindo assim, com o desenvolvimento dos dispositivos fotovoltaicos.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo a produção e caracterização de filmes finos semicondutores de ZnO e AZO, para possível aplicação em células solares.

1.1.2. Objetivos Específicos

A) Definir e otimizar parâmetros de eletrodeposição para obtenção de filmes finos de boa qualidade, uniformes e com boa aderência ao substrato;

B) Eletrodepositar filmes finos de ZnO sobre CDtrodos de Au, explorando diferentes temperaturas, tempo e potenciais de deposição;

C) Eletrodepositar filmes finos de AZO sobre CDtrodos de Au, explorando diferentes concentrações de Al;

D) Realizar caracterização estrutural, morfológica e fotoeletroquímica através das técnicas de difratometria de raios X (DRX), microscopia de força atômica (AFM), e medidas de fotocorrente, respectivamente;

E) Avaliar a estabilidade fotoeletroquímica e identificar o caráter semicondutor dos filmes eletrodepositados.

No que diz respeito à organização do trabalho, ele está dividido em 6 Capítulos:

O Capítulo 1 é composto por uma introdução, onde é apresentado o tema desenvolvido na dissertação. Nele, também está descrito os objetivos da pesquisa;

No Capítulo 2 é apresentado o referencial teórico, onde estão expostas as principais questões abordadas na literatura referente aos temas explorados;

O Capítulo 3 é reservado para a descrição da metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de ZnO e AZO;

No Capítulo 4, são mostrados os resultados obtidos, dos processos realizados;

O Capítulo 5 é dedicado à explanação das conclusões finais; e

No Capítulo 6, são apresentadas as perspectivas futuras.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Energia Solar Fotovoltaica

O efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez no ano de 1839, pelo físico francês Alexandre-Edmond Becquerel. Ele observou que certos materiais poderiam produzir pequenas quantidades de corrente elétrica quando mergulhados em eletrólitos e expostos à luz. (FRAAS, 2014; HOANG, 2017; MA, LI, ZHAO, 2019; SILVA, 2020; Wilson, 2021)

Em 1914, estudos sobre o efeito fotovoltaico no selênio e em óxidos de cobre conduziram o desenvolvimento de células solares que apresentavam eficiência de 1 a 2%. (SILVA ,2010)

Na década entre 1940 e 1950 iniciou-se a evolução da tecnologia de células solares com o desenvolvimento da produção de silício (Si) cristalino de alta pureza. Chapin e colaboradores, dos laboratórios Bell, em 1954 desenvolveram a primeira célula fotovoltaica industrial constituída de uma junção p-n de Si, alcançando uma eficiência de 6% para células de Si monocristalino(JÄGER et al., 2014; Wilson, 2021). Em 1958, desenvolvimentos tecnológicos reportaram para estas células uma eficiência de 14% (SILVA, 2010).

Diversos outros materiais semicondutores surgiram na produção de células solares, tais como o Si amorfo, o telureto de cádmio (CdTe), disseleneto de cobre e índio (CIS), entre outros (SILVA,2010).

As células fotovoltaicas utilizam um semicondutor tipo-p como camada absorvedora da luz incidente e um semicondutor tipo-n como camada de janela, que forma, juntamente com o semicondutor tipo-p o campo elétrico na região de junção (SILVA, 2010).

De acordo com Bezerra (2012), a tecnologia de filmes finos semicondutores fazem parte da segunda geração de dispositivos fotovoltaicos (FV) que vem sendo desenvolvido na tentativa de solucionar os problemas da primeira geração, de FV baseados em silício, que já se encontra bem definida, com boa eficiência e durabilidade, entretanto com um processo dispendioso em sua fabricação, pelo alto grau de pureza do material e consumo elevado de energia.

A segunda geração FV tem por objetivo a obtenção de dispositivos mais acessíveis, e ao mesmo tempo, duráveis e confiáveis, acreditando na utilização de

técnicas que reduzam o consumo de energia e a complexidade dos processos de produção, propiciando a produção industrial (RAZYKOV *et al*, 2011).

O avanço nas pesquisas acerca de materiais semicondutores permitiu o desenvolvimento destes a partir de matéria orgânica, dando origem à terceira geração FV. A consolidação da segunda e terceira geração de dispositivos FV promete impulsionar o mercado destes dispositivos, gerando certa competitividade e consequente queda nos preços dos módulos. Este fato possibilitará a tecnologia solar FV a se tornar mais atrativa para a geração de energia elétrica (BEZERRA, 2012).

2.2. Materiais Semicondutores (tipo-p e tipo-n)

As propriedades elétricas dos materiais sólidos são consequência da estrutura de bandas e do preenchimento com elétrons. Sua classificação em condutores, isolantes e semicondutores, está relacionada à largura da banda de energia proibida, denominada *band gap* (BG), ou seja, pela proximidade entre a banda de condução (E_c) e a banda de valência (E_v). O nível de Fermi (E_F) é o nível de energia em que não há estados ocupados em uma determinada temperatura (MUKAI, 2022).

Nos semicondutores, as bandas de energia de maior interesse são a E_v e a E_c . Entre essas duas bandas existe a BG , responsável por determinar quão facilmente uma corrente de elétrons passará através do material, conforme mostrado na Figura 1(a). A ocupação, com portadores de carga, parcial ou total destas bandas, define a condutividade de cada material (SILVA, 2010).

Os semicondutores constituem um grupo de materiais que apresentam condutividade intermediária entre condutores e isolantes. São classificados em dois grupos: os materiais semicondutores elementares, encontrados no grupo IV da tabela periódica e os materiais semicondutores compostos, formados a partir de combinações especiais entre elementos das colunas III-V e II-VI (NEAMEN, 2003).

Um semicondutor é dito intrínseco quando é puro, ou seja, não foi submetido a processos de dopagem para aumentar sua condutividade elétrica, estes são caracterizados por apresentar o E_F no meio do BG , conforme mostrado na Figura 1(b).

A classe de semicondutores responsável pelo uso deste material na eletrônica é a dos semicondutores extrínsecos, que é quando o material é dopado por

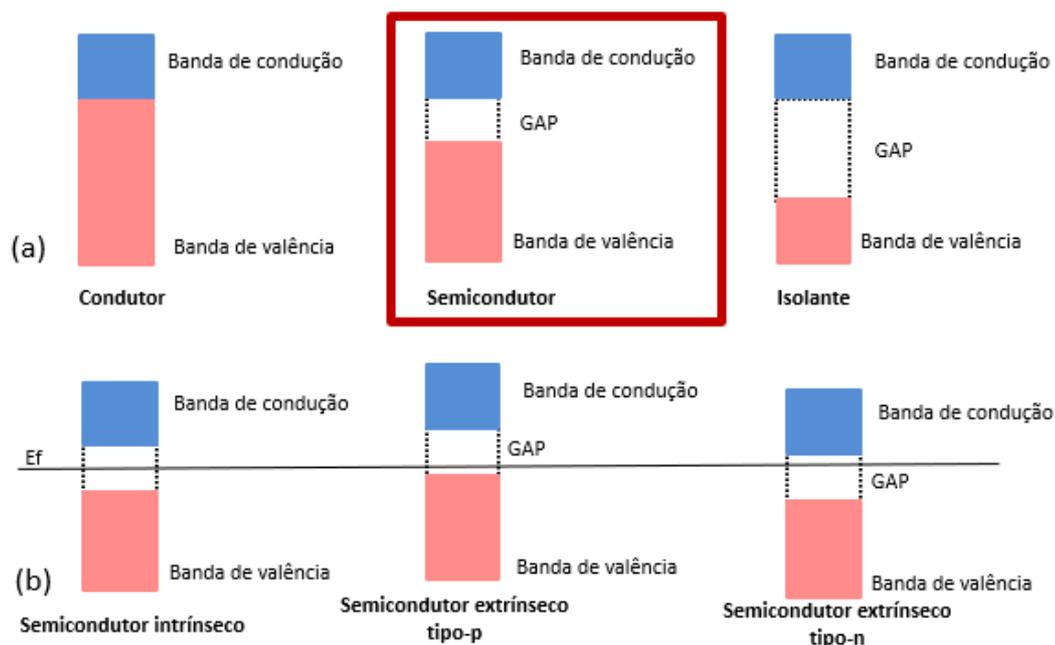
impurezas que são adicionadas em sua rede cristalina, e podem ser do tipo-p (positivo) e do tipo-n (negativo), dependendo da valência do átomo utilizado na dopagem. Esta característica relaciona-se aos portadores majoritários existentes no cristal, elétrons para o tipo-n e lacunas para o tipo-p (SILVA, 2010).

Para semicondutores, devido à presença de um *band gap* e diferentes tipos, deve-se considerar o efeito do caráter semicondutor nas reações eletroquímicas. Para reações de deposição catódica, semicondutores do tipo-n serão mais provavelmente depositados, uma vez que o transporte de elétrons está envolvido, e o oposto para a deposição anódica (LINCOT, 2005).

Em uma célula fotovoltaica (FV), é de fundamental importância para seu funcionamento, a junção p-n que é construída a partir de uma única placa semicondutora dopada de tal forma que apresente condutividades diferentes, em um lado tem-se um semicondutor tipo-n e do outro um tipo-p, ou seja, de um lado há excesso de elétrons e do outro de lacunas (POORTMANS; ARKHIPOV, 2006).

Considerando as camadas n e p fisicamente separadas antes da junção, teríamos o E_F próximo da banda de condução no lado n e próximo a banda de valência no lado p. Quando em contato ocorre uma difusão de elétrons do lado n para o p e de lacunas para o lado n. Esse fenômeno dá origem a uma região formada pelas impurezas ionizadas, doadoras no lado n e aceitadoras no lado p, denominada região de carga espacial (BEZERRA, 2012).

Figura 1: Diagramas de bandas de energia. (a) representação do *band gap* (BG) e (b) localização do nível de Fermi (E_F)

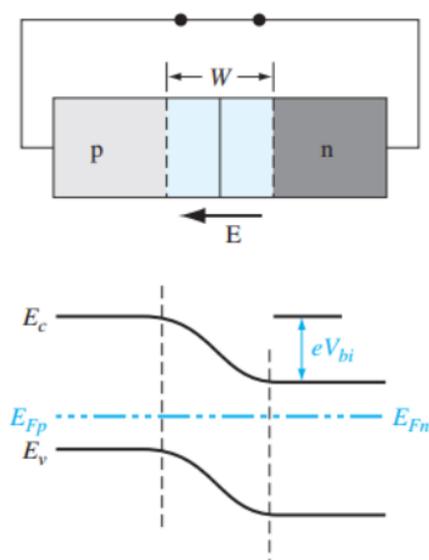


Fonte: Autora (2023)

A região de carga espacial, também denominada região de trânsito ou zona de depleção, consiste na região próxima da junção onde há cargas não compensadas. O campo elétrico gerado nesta zona devido a diferença de potencial entre os lados p e n, induz uma corrente de deriva que impede a passagem dos portadores majoritários do lado p (lacunas) para o lado n, e dos portadores majoritários do lado n (elétrons) para o lado p (MARKVART; CASTAÑER, 2009).

A Figura 2 mostra um exemplo de diagrama de uma junção p-n. Na condição de equilíbrio, o E_F é constante no dispositivo e a barreira de potencial retém o fluxo de vacâncias e elétrons entre as regiões. Ao redor da junção, na região de depleção, os níveis de energia das E_c e E_v se curvam devido ao campo interno.

Figura 2: Diagrama de banda de energia para junções p-n



Fonte: Adaptado de MUKAI (2022).

Na junção p-n das células solares, a camada p absorve a maior parte da radiação incidente, e a partir daí libera elétrons que são difundidos para a junção, após a absorção da luz, em seguida esses portadores são empurrados para o lado n devido a atuação do campo intrínseco. A energia elétrica proveniente do processo é então recolhida pelos contatos metálicos da célula (BEZERRA, 2012).

2.3. Óxidos Condutores Transparentes (TCO)

Um óxido condutor transparente (TCO) é um material semiconductor que apresenta em sua banda de condução alta concentração de elétrons livres. Esta característica permite a absorção de radiação eletromagnética na região do visível e infravermelho do espectro eletromagnético (SABINO, 2007).

Os óxidos condutores transparentes nanoestruturados têm atraído atenção considerável devido às suas importantes propriedades e possível aplicação em dispositivos eletrônicos, como células solares (TSENG, 2019).

Um bom TCO deve possuir duas características essenciais, uma elevada transmitância óptica (maior que 80%) na região do espectro visível e uma baixa

resistividade elétrica (menor ou igual a $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) (CHOPRA et al. 2000), além de exibirem boa estabilidade química e reprodutibilidade (SILVA, 2010).

Filmes finos de TCO podem ser caracterizados como semicondutores do tipo-p ou do tipo-n, dependendo do seu processo de fabricação. Os principais exemplos de óxidos metálicos transparentes e condutores são os óxido de índio dopado com estanho ($\text{In}_2\text{O}_3\text{Sn}$), conhecido como ITO (BELLE *et al*, apud SABINO, 2007), o óxido de estanho (SnO_2), o óxido de estanho dopado com flúor ($\text{Sn}_2\text{O:F}$) e o Óxido de zinco (ZnO).

Dentre os óxidos metálicos, o ZnO destaca-se por suas propriedades ópticas e elétricas, sua estabilidade química e mecânica e abundância na natureza, além de serem sintetizados em grandes áreas sobre uma significativa variedade de substratos (ASMAR *et al*, 2005) por meio de diversas técnicas de deposição (GU *et al*, 1997); incluindo a eletrodeposição, a qual vem a permitir o melhor controle das características semicondutores na produção deste óxido (LINCOT, 2005).

2.4. Óxido de zinco (ZnO)

Nos últimos anos, as nanoestruturas de ZnO têm atraído atenções devido à facilidade de síntese por diversas técnicas e suas características físico químicas únicas com potencial para diversas aplicações (BHARAT, 2019).

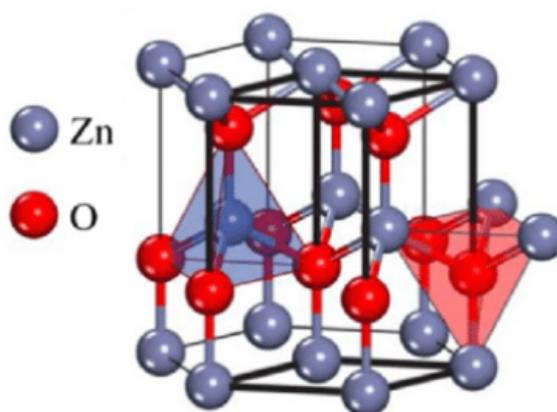
O ZnO é um material semicondutor, com condutividade elétrica natural do tipo-n, um *band gap* em torno de 3,37 eV e uma grande energia de ligação excitônica de 60 meV. (CHOI et al., 2017). Possui capacidade de exibir fotocatalise em meio básico, ácido e neutro e alta mobilidade de elétrons (BHARAT, 2019).

É um sólido que cristaliza com uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita e seu ponto de fusão é aproximadamente 1975 °C, segundo Pearton *et al*. (2005).

A Figura 3 apresenta o esquema de uma estrutura de ZnO tipo wurtzita. Esta estrutura é fundamental na formação de defeitos e no mecanismo de difusão, gerando desvios na composição estequiométrica. O defeito mais comum do ZnO é o metal nos sítios intersticiais, fato que o caracteriza como semicondutor do tipo-n. É importante ressaltar que esse tipo de defeito tem a mais rápida taxa de difusão entre os defeitos naturais, além de influenciar as propriedades elétricas dos materiais (BEZERRA, 2012).

As propriedades semicondutoras do ZnO são associadas a imperfeições na sua rede cristalina, tais como: átomos de zinco e oxigênio em posição intersticial, deformações devido a tensões superficiais, a presença de lacunas ou a substituição de um átomo de zinco ou oxigênio por um átomo maior ou menor (SABINO, 2007).

Figura 3: Esquema de uma estrutura de ZnO tipo wurtzita. As esferas em cinza representam átomos de zinco, enquanto as esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio



Fonte: Samadi, *et al* (2019)

O filme fino de ZnO transparente e condutor com morfologias nanoestruturadas é um campo extensamente pesquisado para potenciais aplicações tecnológicas, especialmente para uso em vários dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, como dispositivos de ondas acústicas de superfície, aplicações de detecção de gás, revestimento transparente e aplicações de células solares (OTIENO *et al.*, 2020).

Numerosas técnicas de crescimento têm sido usadas para produzir ZnO, incluindo deposição química de vapor (CVD), oxidação térmica, deposição de laser pulsado, spray pirólise e pulverização catódica (CHOI *et al.*, 2017). A desvantagem do uso de tais técnicas são o alto custo dos equipamentos, baixa produção de material, demora e complexidade de operação (WELLINGS *et al.*, 2008).

A maioria dessas técnicas requer um ambiente controlado, o que torna o processamento complicado e caro. Um dos métodos promissores para a deposição de filmes é a deposição eletroquímica. (MARTYNOVA, 2019).

Bezerra (2012) destaca a tecnologia de filmes finos semicondutores, aplicado a óxidos metálicos, especificamente o ZnO, obtido por meio da técnica de eletrodeposição, devido ao fato de apresentar as seguintes características: transparência na região do visível do espectro eletromagnético, baixa resistividade elétrica, alta estabilidade química e abundância na natureza (fator que confere a matéria-prima um custo relativamente baixo). Essas características conferem ao filme sua aplicabilidade como contato frontal em células solares.

As propriedades das nanopartículas puras de ZnO podem ser ajustadas por dopagem e adaptação dos parâmetros de processamento associado ao processo de síntese tornando-o viável para diversas aplicações. (BHARAT, 2019).

2.4.1. Óxido de zinco dopado com alumínio (AZO)

Recentemente, as nanoestruturas de ZnO têm sido uma área de pesquisa ativa por causa de suas interessantes propriedades físico-químicas e viabilidade em optoeletrônica que podem ser ajustadas e melhoradas por processos de dopagem (BHARAT, 2019).

De acordo com Rabell (2022), para melhorar as propriedades ópticas, elétricas e estruturais do ZnO, é necessário um melhor transportador de carga, o que poderia ser alcançado com a incorporação de um elemento do Grupo III A, como o Al. Diversas publicações indicam que a dopagem de ZnO com elementos do Grupo III, como B, Al ou In aumenta a condutividade do tipo-n.

Tseng *et al* (2019) relata que as nanoestruturas de AZO são consideradas superiores às de ZnO na fabricação de células solares devido à maior concentração e melhor mobilidade do transportador de cargas (elétrons) no AZO.

De acordo com Martynova *et al* (2019), filmes de AZO são considerados a alternativa mais promissora ao caro ITO à base de Índio para materiais de óxidos condutores transparentes para células solares.

Segundo Baka *et al.* (2014), o aspecto mais importante e intrigante para cientistas de materiais é a exigência de uma técnica de crescimento eficiente para nanoestruturas de ZnO com morfologia controlável. Isso requer uma ênfase na compreensão da dopagem com Al no padrão de seu crescimento, juntamente com sua influência nas propriedades ópticas das nanoestruturas de ZnO.

2.5. Eletrodeposição

A eletrodeposição química é um processo de transferência de átomos carregados eletricamente para a superfície de um substrato, por meio de uma corrente elétrica. Foi descoberta por Luigi V. Brugnatelli, que em 1805 eletrodepositou ouro na superfície de um substrato metálico, através de uma solução que continha ouro dissolvido e utilizando uma bateria (PASA; MUNFORD, 2006).

A técnica consiste em um processo que ocorre na interface entre um material condutor e uma solução condutora iônica (eletrólito), mediante a aplicação de um potencial elétrico. Isto provoca a redução de determinadas espécies químicas presentes na solução iônica sobre o eletrodo de trabalho (BEZERRA, 2012; BRETT, 1996; BARD, e FAULKNER, 2001).

O aparato que constitui a técnica é conhecido como célula eletroquímica, que é composta por, pelo menos, dois eletrodos e por um eletrólito ou solução eletrolítica.

Os eletrodos têm a função de servir como superfície de acúmulo e de transferência de cargas. O eletrólito, por outra parte, funciona como a principal fonte fornecedora destes íons, além de servir também como meio através do qual os íons se movimentam de um eletrodo para o outro, na forma de corrente elétrica (ARAÚJO, 2015).

A técnica é simples, econômica e oferece recursos exclusivos, como escalabilidade, facilidade de implementação e controle preciso da espessura e morfologia do filme (MARTYNOVA, 2019).

Uma das vantagens da eletrodeposição é o fácil controle dos modos de nucleação e crescimento pelo fino ajuste do potencial de deposição e da solução química (GÜNDEL, 2002).

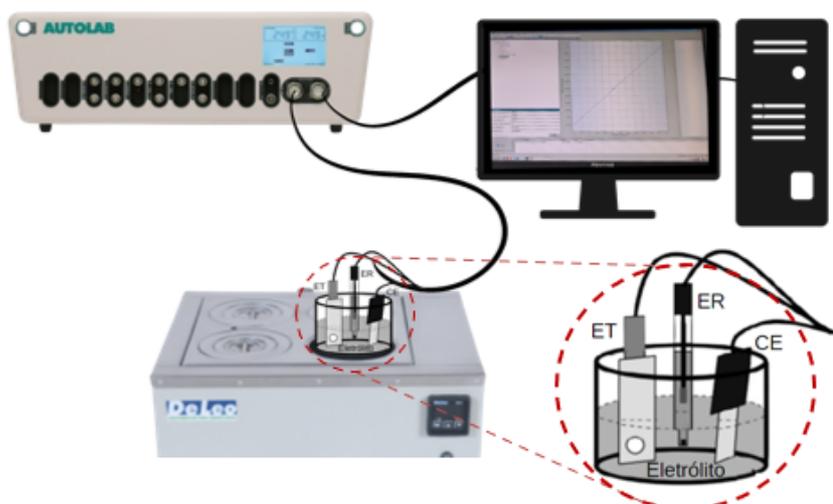
Esta técnica, realizada no modo potencioestático, permite a aplicação de um potencial exato de redução no eletrodo de trabalho (ET), garantindo deposições controladas. Para realização deste tipo de eletrodeposição necessita-se de um potencioestato e um esquema experimental que utilize três eletrodos.

O potencioestato tem como função regular o potencial do ET com relação ao ER. O CE permite fazer circular pelo circuito a corrente elétrica necessária para manter a diferença de potencial desejada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

O eletrodo que suporta a amostra que receberá deposição é o ET, o qual é ligado ao pólo negativo do potenciostato, também chamado de cátodo. O eletrodo ligado ao potencial positivo do aparelho é o contra eletrodo (CE). Esse eletrodo é o ânodo, ele é inerte, geralmente de platina. O potencial elétrico aplicado pelo potenciostato entre o ET e o CE é monitorado pelo terceiro eletrodo, o eletrodo de referência (ER). O monitoramento ocorre medindo o potencial entre o ET e o ER (INNOCENTE, 2017).

A Figura 4 apresenta o esquema da técnica potenciostática com três eletrodos. Os eletrodos representados são: eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER) e contra eletrodo (CE).

Figura 4: Esquema da técnica potenciostática com três eletrodos



Fonte: Autora (2023)

2.5.1. Voltametria Cíclica

Uma das técnicas utilizadas no estudo da eletroquímica é a voltametria cíclica. Nesta técnica, a corrente eletroquímica é medida enquanto a voltagem é varrida em ambas as direções, geralmente sendo uma função linear com o tempo (GÜNDEL, 2002).

A técnica consiste na obtenção de informações das propriedades elétricas mensuráveis (corrente, potencial e carga) a partir do registro de curvas corrente-potencial, de uma espécie química durante sua eletrólise em um sistema eletroquímico (BEZERRA, 2012).

A resposta em corrente do eletrodo de trabalho permite obter informações sobre os processos eletroquímicos que ocorrem durante a deposição e/ou dissolução. Essas informações se traduzem em picos de corrente que podem ser positivos (anódicos) ou negativos (catódicos). A curva de corrente contra voltagem obtida é chamada de voltamograma (GÜNDEL, 2002).

Dentro dos estudos eletroquímicos, a voltametria é uma técnica largamente utilizada. A análise de sistemas eletroquímicos desconhecidos inicia-se por ensaios voltamétricos cíclicos, que permitem a avaliação da presença de espécies eletroativas no eletrólito ou na superfície do eletrodo (BEZERRA, 2012).

Neste tipo de ensaio é imposta uma elevada variação de potencial periódico ao sistema. Enquanto o potencial é varrido, entre os valores estabelecidos, ocorre um monitoramento da corrente. Quando o ciclo é finalizado obtêm-se um voltamograma.

A realização deste tipo de experimento exige a utilização de um potenciostato (dispositivo automatizado que varre uma faixa de potencial continuamente e registra a corrente), uma célula eletroquímica e um computador previamente configurado para executar o registro das propriedades elétricas (corrente versus potencial).

2.5.2. Deposição de filmes finos de ZnO e AZO

A eletrodeposição de semicondutores surgiu com o trabalho de Kröger *et al.* em 1978, sobre deposição catódica de telureto de cádmio (CdTe). Este trabalho representou um feito pioneiro na área, pois, até então, a eletrodeposição era restringida à deposição de metais (SCHARIFKER, 1983; VARMA, 1991; WINAND, 1994). Este feito impulsionou o meio acadêmico no intuito de ampliar a utilização desta técnica para obtenção de outros calcogenetos semicondutores, tais como: telureto de zinco (ZnTe), seleneto de zinco (ZnSe), seleneto de cádmio (CdSe), sulfeto de zinco (ZnS), telureto de cádmio (CdTe), sulfeto de cádmio (CdS), sulfeto de cobre (CuS), seleneto de índio (In₂Se₃), disseleneto de cobre e índio (CuInSe₂), entre outros (HODES, 1996; LINCOT, 1998; LIMA, 2010).

É encontrado na literatura (LINCOT, 2005) que na reação de eletrodeposição catódica de filmes finos de ZnO, o potencial de reação é maior que aqueles encontrados nos calcogenetos. Isto acontece devido à maior energia livre de formação dos compostos, que reforça o efeito do sub potencial de deposição, sendo

a janela para crescimento autorregulado de 1,64 V / NHE para ZnO, enquanto para os calcogenetos há variações entre 0,50 à 0,73 V /NHE. Este fato implica na obtenção de camadas uniformes e compactas de filmes altamente aderentes, proporcionando alta qualidade ao ZnO eletrodepositado.

As camadas eletrodepositadas apresentam crescimento epitaxial, ou seja, de maneira ordenada sobre o substrato, e a morfologia das estruturas cristalinas podem variar de microcolunas cristalinas a filmes contínuos, dependendo dos parâmetros de deposição, tais como: a ativação do substrato, composição do banho eletrolítico e tempo de deposição (LINCOT, 2005).

De acordo com Lincot (2005), o ZnO liderou um desenvolvimento impetuoso na eletrodeposição de óxidos a partir de 1996. Segundo ele, a eletrodeposição parece muito bem adequada para óxidos pois a maioria deles são materiais semicondutores e são compostos altamente iônicos, o que se espera que seja um critério favorável. A eletrodeposição de ZnO, permite vários formatos de substrato e controle da espessura dos filmes. Esta técnica também evita o uso de sistemas de vácuo permitindo o crescimento em condições normais de laboratório (WELLINGS *et al.*, 2008)

Os principais parâmetros eletroquímicos que norteiam a eletrodeposição do ZnO como filme fino semicondutor para aplicação células solares são: a composição do banho eletrolítico, o pH inicial da solução eletrolítica, a temperatura, o potencial e o tempo de deposição dos filmes, o tipo de substrato utilizado e o uso de aditivos ou tratamento térmico (BEZERRA, 2012).

Gu *et al.* (1997) relata que o comportamento catódico da corrente é altamente dependente do pH inicial do eletrólito. Provavelmente, este fato esteja relacionado à instabilidade de íons Zn^{2+} em solução básica, tendendo a formar hidróxidos e/ou óxidos não-estequiométricos e espécies iônicas complexas.

De acordo com Bezerra (2012), uma característica da técnica de eletrodeposição, é que a maioria dos experimentos realizados é conduzida a baixas temperaturas, mais especificamente na faixa de 62 a 95 °C. Os filmes são preparados classicamente a 70 – 80 °C (LINCOT, 2005).

Em alguns casos, tem-se a necessidade de tratamentos térmicos, posterior à obtenção do filme fino eletrodepositado em temperaturas superiores a 300 °C. Há muitos trabalhos relacionados com esta investigação mais restrita, todavia,

verifica-se que esses trabalhos fornecem pouca contribuição para o entendimento do mecanismo de eletrodeposição do semiconductor de ZnO mais eficiente, embora indiquem a melhoria de algumas características. Contudo, quanto melhor for a etapa de deposição menor será a exigência de tratamento térmico (LINCOT, 2005)

Com relação aos potenciais de deposição catódica, é notado que estes variam de -0,7 a -1,4 V/NHE, sendo que os filmes preparados a potenciais mais positivos apresentam fotoluminescência, enquanto que nos filmes preparados a potenciais mais negativos a banda de emissão na região do ultravioleta desaparece, como sugerido por Lincot (2005).

Em estudos de deposição eletroquímica de ZnO com aplicações em células fotovoltaicas, os parâmetros de deposição, especificamente, o potencial, influem marcantemente na morfologia do filme depositado (LIANG, 2011).

A utilização da dopagem e tratamento térmico de filmes eletrodepositados tem por finalidade a melhoria das propriedades ópticas e eletrônicas, tais como transmitância óptica, luminescência e condutividade (GU et al., 1997).

2.5.3. Diagrama de Pourbaix para o ZnO em solução aquosa

Na oxidação ou redução de uma substância em meio aquoso, o produto gerado, comumente não é um único composto, mas uma série de espécies em solução, cujas condições como o potencial e o pH determinam qual espécie será predominante, ou termodinamicamente favorável (PASSOS, 2020). O diagrama de Pourbaix relaciona o potencial de eletrodo com o pH da solução.

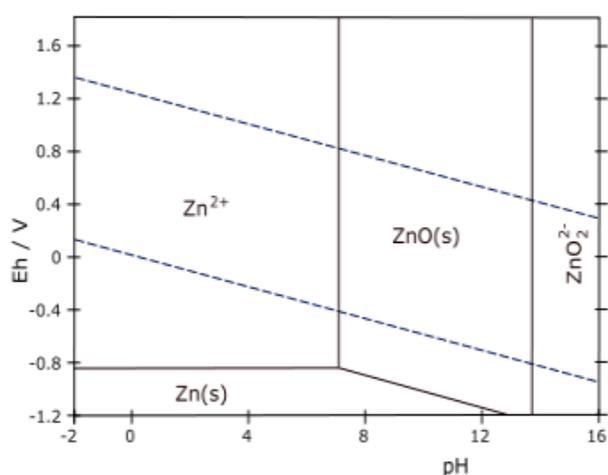
A Figura 5 exibe o diagrama de Pourbaix para o zinco em solução aquosa, onde o eixo vertical apresenta os valores de potencial e o eixo horizontal exibe os valores de pH. A partir deste é possível delimitar áreas que correspondem à estabilidade termodinâmica dos diferentes compostos formados. Este diagrama foi obtido para temperatura de 25° C, é provável que haja alteração em temperaturas mais elevadas.

De acordo com Bezerra (2012) estas áreas são classificadas em zonas de imunidade, de corrosão e/ou dissolução e de passivação. Nas zonas de imunidade as reações são termodinamicamente desfavorecidas, ou seja, a corrosão é nula, e o metal apresenta um comportamento inerte. Nas zonas de corrosão as reações são possíveis, com conseqüente dissolução do metal, onde as formas metálicas mais

estáveis são as iônicas. Na zona de passivação, as reações conduzem a formação de óxidos (ou hidróxidos) metálicos, estáveis e protetores.

As linhas que delimitam as várias regiões de estabilidade traduzem os equilíbrios químicos e eletroquímicos que podem existir entre o metal e o eletrólito. De modo que, as linhas horizontais representam reações que não dependem do pH e as linhas verticais as reações não eletroquímicas, ou seja, que não dependem do potencial do eletrodo. As linhas inclinadas correspondem às reações eletroquímicas que dependem do pH. A linha tracejada superior corresponde ao equilíbrio da reação de redução do oxigênio e a linha inferior à reação de redução do hidrogênio (MYLAND, 1994).

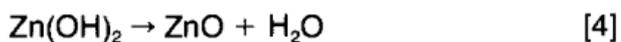
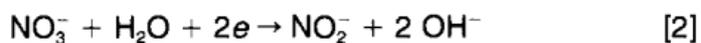
Figura 5: Diagrama de Pourbaix para Zn em Solução Aquosa



Fonte: Bezerra, 2012

2.5.4. Processo de eletrodeposição do ZnO

Conforme descrito por Baka *et al.* (2014), o processo de eletrodeposição do ZnO é bem conhecido; primeiro, a redução dos íons nitrato produz íons nitrito e hidróxido no cátodo. Isto foi seguido pela interação de Zn com íons hidróxido formando hidróxido de zinco. Após a desidratação desses hidróxidos, o ZnO é formado como produto final. Este mecanismo de eletrodeposição é simplesmente descrito a seguir (IZAKI; OMI, 1996):



Com a presença de íons de Al^{3+} na solução, íons OH^- também reage com íons de Al^{3+} para formar Al_2O_3 , que incorpora Al em ZnO e, assim, dopa o filme ZnO:Al.

Tseng et al (2019), que estudou o efeito do aumento do teor de alumínio sobre o ZnO, descreveu em seu estudo que a relação entre a concentração de Al nas nanoestruturas depositadas e nos banhos precisa ser correlacionada entre si. A eletrodeposição realizada em banhos sequenciais contendo $[\text{Zn}^{2+}]$ constante, mas concentrações diferentes de íons $[\text{Al}^{3+}]$ seria útil para compreender este sistema.

A Morfologia de superfície, estrutura cristalina, composição e propriedade elétrica das nanoestruturas de AZO dependentes de diferentes banhos e condições operacionais são essenciais para serem examinados e comparados. (TSENG, 2019).

Segundo Bezerra (2012), o levantamento acerca do mecanismo de deposição de filme fino de ZnO e AZO mostra que as diferentes metodologias utilizadas pelos pesquisadores, consiste na investigação do efeito de um parâmetro simples enquanto os outros eram fixados. Os valores fixados variam de um artigo a outro bem como as técnicas de caracterização, fazendo com que os resultados sejam difíceis de serem comparados.

2.5.5. Estimativa das espessuras dos filmes

De acordo com Gündel (2002), uma das vantagens da técnica de eletrodeposição é a possibilidade da dissolução após a deposição. A partir da dissolução, é possível ter uma medida da espessura do filme depositado, através de uma técnica chamada de “*stripping*”, que consiste em integrar o pico de dissolução, ou seja, a corrente que flui através do eletrodo em função do tempo.

Empregando a lei de Faraday, a espessura d , em μm , é dada pela expressão

$$d = tMjR / 96500 n$$

onde:

t é o tempo de deposição (s),

M é a massa molar (g/mol),

j é a densidade de corrente (mA.cm²),

R é a eficiência de corrente,

n a valência e a massa volumétrica (g/cm³).

2.5.6. Eletrodo de trabalho - substrato para eletrodeposição

A eletrodeposição de filmes finos de ZnO já foi depositada em diferentes substratos, dentre eles folhas de zinco policristalino (LIANG, 2011), vidro revestido com óxido de estanho dopado com flúor (FTO) (BAKA, 2014), vidro de óxido de estanho e índio (TSENG, 2019), Cu (GU *et al.*, 1997, LIU *et al.*, 2003), platina (Pt) (YOSHIDA *et al.*, 2004; YAMIN *et al.*, 2010), prata (Ag) (TANG *et al.*, 2008; BAKIN *et al.*, 2008), e a membrana de alumínio anódico (LI *et al.*, 2007, REN *et al.*, 2008), Au (STEVEN *et al.*, 2006; LAURENT *et al.*, 2008; SUN *et al.*, 2010).

Estruturas de colunas hexagonais de ZnO bem alinhadas e bem perpendiculares à superfície foram obtidas com sucesso em substrato Au em solvente aquoso de eletrólito (SUN, 2010), porém são substratos considerados com custo elevado. A utilização de camada de ouro como substrato, envolve técnicas complexas para sua formação, elevando o tempo e os custos do processo (SOUZA, 2021).

Neste Trabalho foi utilizado uma alternativa de baixo custo, com a camada de Au já depositada e pronta para ser utilizada como substrato, surgiu no estudo de Angnes *et al.* (2000), que criou eletrodos de ouro a partir de discos compactos graváveis de fácil obtenção, conhecido como CDtrodo.

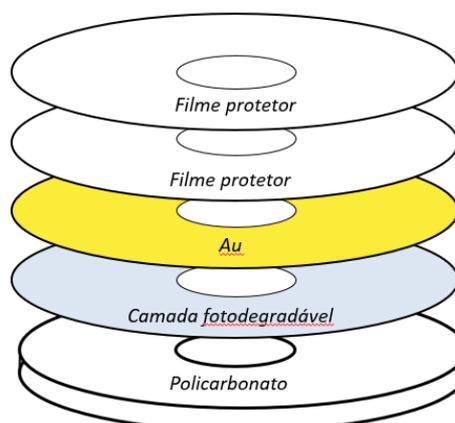
2.5.6.1. CDtrodo

Angnes *et al.* (2000), relataram um método inédito e simples para a fabricação de eletrodos de ouro utilizando discos compactos graváveis (CD-Rs) como fonte de ouro. A construção desses elementos foi possível, tendo em vista que CD-Rs

possuem em sua composição uma película de ouro ou prata. Os eletrodos provenientes desses discos foram nomeados CDtrodos.

A camada de ouro em um CD-R pode ser visualizada na Figura 6 que apresenta a sua constituição.

Figura 6: Constituição de um CD-R



Fonte: adaptado de Richter (2001)

A composição retratada na Figura 6 é descrita por uma base de policarbonato, que é caracterizada por conter milhares de trilhas, dispostas em círculos concêntricos e com distância aproximada de 1 μm . Sobre essa base é fixada uma camada orgânica fotossensível (cianina, ftalocianina ou azo compostos), onde ocorre o processo de gravação. Acima dessa superfície é depositada, pelo processo de pulverização catódica (*sputtering*), uma fina camada de material refletor, que por sua vez é recoberto por um ou dois filmes poliméricos protetores (LOWINSOHN et al., 2006).

O primeiro filme polimérico serve para a proteção do material refletor; o segundo, quando existe, serve para proteção do logotipo da empresa e/ou outras informações ao consumidor. A camada refletora pode ser constituída por um fino filme de ouro ou prata, cuja espessura varia entre 50 e 100 nm e a superfície possui área total em torno de 100 cm^2 (RICHTER, 2001).

Para a produção dos eletrodos de ouro é necessário realizar a remoção das camadas protetoras, para que o filme metálico seja exposto. A exposição da camada de ouro pode ser alcançada após ataque químico às camadas poliméricas. A utilização satisfatória de ácido nítrico (HNO_3) foi primeiramente relatada por Angnes et al. (2000), e mais recentemente por Foguel et al. (2016) e Souza. (2021).

3. METODOLOGIA

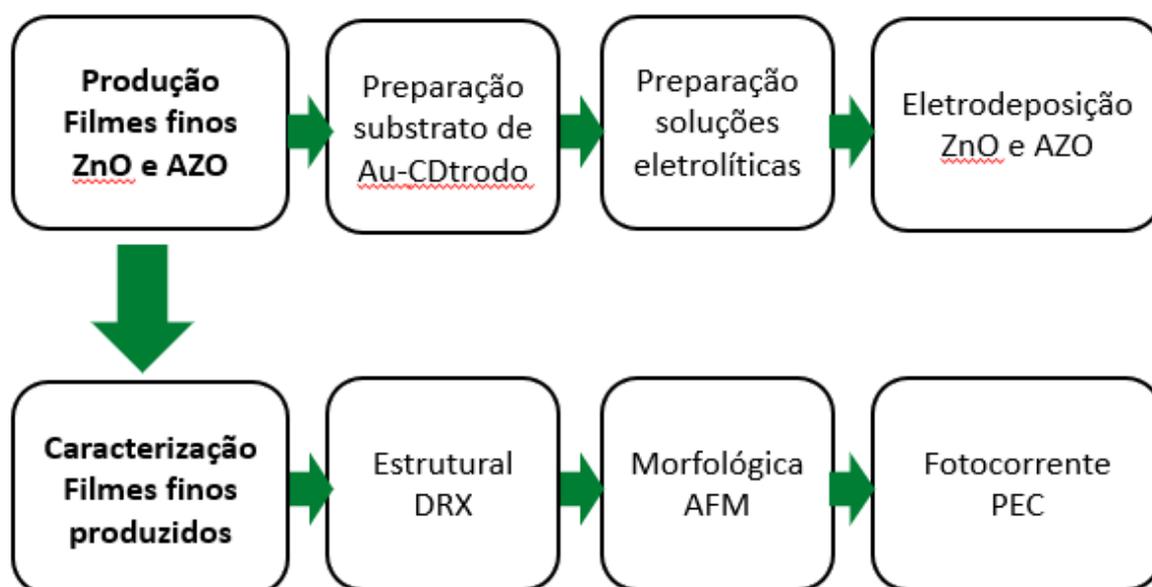
Neste estudo foram eletrodepositados filmes finos de ZnO com variações de temperatura, tempo e potencial de deposição e testadas duas soluções de nitrato de Zn e Al, com variações na concentração de Al, para análise dos resultados destas variáveis na morfologia, microestrutura e resposta fotoeletroquímica dos filmes.

Para obtenção dos resultados foram compreendidas duas principais etapas: a produção dos filmes de ZnO e AZO e a caracterização dos filmes produzidos.

Na primeira etapa foi realizada a preparação dos substratos, das soluções eletrolíticas e a síntese dos filmes.

Na segunda etapa, as amostras foram caracterizadas por meio das seguintes técnicas: microscopia de força atômica (AFM), difratometria de raios X (DRX) e medidas fotoeletroquímicas (PEC). A Figura 7, apresenta um esquema dos processos metodológicos realizados.

Figura 7: Metodologia do trabalho



Fonte: Autora(2023)

Os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Raios X, Laboratório de Microscopia de Força Atômica e Laboratório de Magnetismo e Materiais Nanoestruturados da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), no campus Bagé.

3.1. Produção dos Filmes

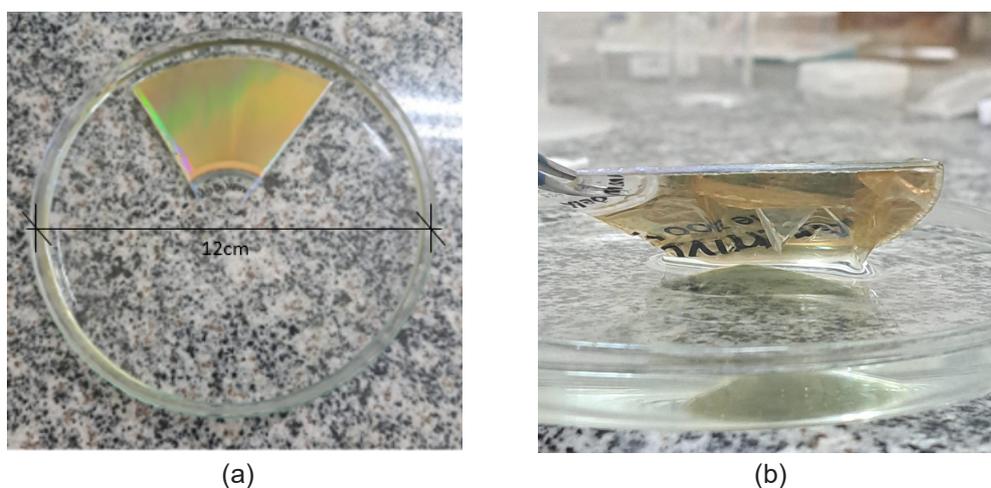
Neste item estão apresentados os processos realizados, que resultaram na preparação de filmes finos de ZnO e testes de dopagem com Al, por eletrodeposição.

3.1.1. Preparação do substrato de ouro (Au)

Para deposição dos filmes, foram utilizados como substratos, CDtrodos de Au com orientação cristalográfica preferencial (111), abordados no item 2.5.6.1 deste trabalho.

A obtenção dos CDtrodos foi dada por meio da remoção das camadas poliméricas de CD-Rs comerciais (Marca Delkin Modelo Archival Gold). Foram realizados 4 ensaios de ataque químico com solução concentrada de ácido nítrico (58%) em temperatura ambiente: 40 min (1º ensaio), 32 min (2º ensaio) e 15 min (3º e 4º ensaios), semelhante ao executado por Angnes *et al.* (2000), Foguel *et al.* (2016), Santos *et al.* (2018), entre outros. Na Figura 8 (a), é mostrado um pedaço do CD imerso em ácido nítrico com as camadas poliméricas voltadas para baixo. Na Figura 8 (b), observa-se o início da remoção destas camadas, finalizada manualmente com o auxílio de uma pinça. Após a completa remoção, o CD com o ouro exposto é lavado e seco com fluxo de gás.

Figura 8: Remoção das camadas poliméricas dos CDtrodos. (a) CD-R imerso em ácido nítrico e (b) Camadas poliméricas soltando do CD-R.

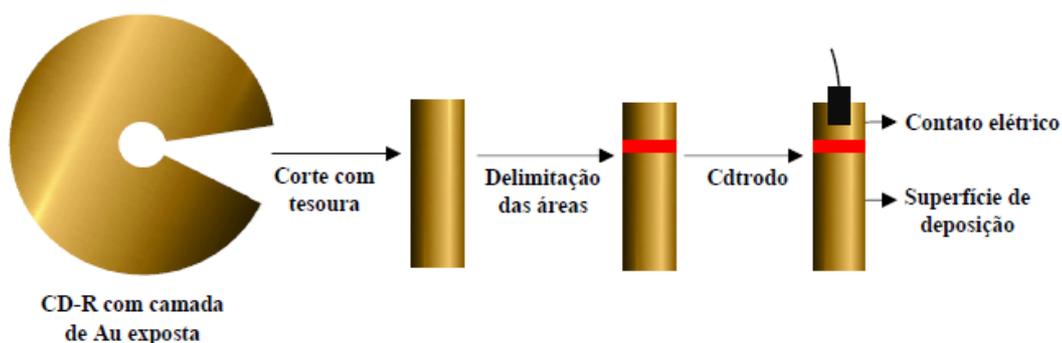


Optamos pelo conjunto dos 3º e 4º ensaios, que apresentaram os melhores resultados, tendo sido removido totalmente as camadas poliméricas, conforme medidas AFM que serão apresentadas no item 4.1.1.

Com o filme de Au exposto, as amostras foram cortadas em dimensões de aproximadamente 5 mm x 15 mm, e a área de deposição dos filmes delimitada com verniz, com área aproximada de 0,5 cm² (Figuras 9 e 10).

A Figura 9 apresenta um esquema representativo da construção dos CDtrodos.

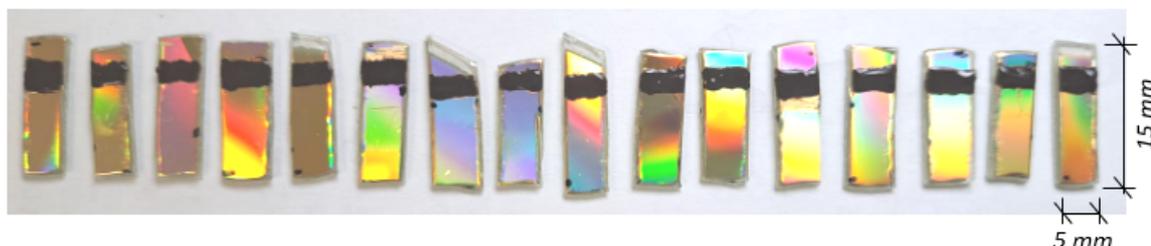
Figura 9: Esquema de preparação de CDtrodos



Fonte: Adaptado de Souza, 2021

A Figura 10 exibe um conjunto de substratos preparados, com a camada de ouro exposta em dimensões de aproximadamente 5 mm x 15 mm, onde na parte inferior se observa a área para deposição com aproximadamente 0,5cm², delimitada com verniz e na parte superior a área para contato elétrico do eletrodo.

Figura 10: Conjunto de CDtrodos com camada de Au exposta



Fonte: Autora (2023)

3.1.2. Preparação das Soluções Eletrolíticas

As soluções eletrolíticas testadas foram escolhidas a partir de um estudo de referenciais da literatura, em que os autores, Liang (2011) e Baka, *et al.* (2014), encontraram resultados satisfatórios na obtenção dos filmes de ZnO e AZO, objeto deste estudo, porém depositados em substratos de folhas de zinco policristalinos e vidro revestidos com óxido de estanho dopado com flúor, respectivamente.

Para o preparo das soluções, primeiramente foram manipuladas duas bases aquosas precursoras de Zn com concentrações de 0,02 M de $Zn(NO_3)_2$ para a solução S1 e 0,1 M de $Zn(NO_3)_2$ para a solução S2.

A partir dessas soluções com quantidades de $Zn(NO_3)_2$ mantidas constantes, foram exploradas diferentes concentrações de $Al(NO_3)_3$, tanto para solução S1 como para solução S2, de acordo com a Tabela 1.

A base com nitrato de zinco da solução S1 foi dividida em diferentes frascos em que foram adicionados 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mM $Al(NO_3)_3$. Nos frascos fracionados a partir da base da solução S2 foram incorporados 0,05, 0,1, 0,5 e 5,0 mM $Al(NO_3)_3$. O pH das soluções foi mantido constante em ~ 5 .

Tabela 1: tabela dos eletrólitos com diferentes concentrações de $Al(NO_3)_3$, a partir das soluções S1 e S2 com quantidades de $Zn(NO_3)_2$ mantidas constantes.

Soluções	$Zn(NO_3)_2$ (M)	$Al(NO_3)_3$ (mM)
S1	0,02	0,0
	0,02	0,5
	0,02	1,0
	0,02	1,5
	0,02	2,0
S2	0,1	0,0
	0,1	0,05
	0,1	0,1
	0,1	0,5
	0,1	5,0

Fonte: Autora (2023)

3.1.3. Eletrodeposição

O processo de eletrodeposição foi conduzido através do aparato experimental mostrado na Figura 11. A técnica adotada foi a potenciostática com três eletrodos, consistindo de fio de prata como eletrodo de quase referência (ER), fio de platina como contra eletrodo (CE) e o CDtrodo de ouro como eletrodo de trabalho (ET). O CE e ER foram fixados e imersos em um béquer, com aproximadamente 50 ml de solução. O ET foi posicionado, com o auxílio de contato metálico, também no interior do béquer, em configuração triangular com o CE e o ER. Logo, os três eletrodos foram conectados ao potenciostato (Autolab, modelo 302N), compondo assim a célula eletroquímica. Os eletrodos serviram como superfície de acúmulo e transferência de cargas e o eletrólito como fonte de íons e por onde eles se moviam.

Todos os potenciais utilizados neste trabalho são referentes ao fio de prata. O controle e aquisição dos dados e parâmetros de eletrodeposição foram realizados pelo aplicativo Nova 1.9.

Figura 11: Aparato experimental para deposição eletroquímica dos filmes finos de ZnO e AZO



Fonte: Autora (2023)

3.1.3.1. Voltametrias Cíclicas (CVs)

Antes da deposição dos filmes, foi realizada uma varredura de potencial, com o objetivo de obter informações sobre a corrente ocorrida durante as reações. Esse procedimento é denominado voltametria cíclica e é utilizado para monitorar as reações eletroquímicas que ocorrem no eletrodo de trabalho.

O intervalo de potencial utilizado ao longo do processo foi de 0,2 à -1,4 V. As varreduras foram realizadas a uma taxa de 50 mV/s.

Os picos de corrente obtidos nas CVs permitiram a identificação dos potenciais de deposição (corrente catódica) do ZnO e AZO assim como da região de equilíbrio (não ocorre dissolução nem deposição).

3.1.3.2. Deposição dos filmes de ZnO e AZO

Após a observação das CVs e do diagrama de Pourbaix, foi delimitada a faixa de potencial entre -0,75 V e -1,20 V para a deposição dos filmes. Os eletrólitos dos filmes obtidos na solução S1 foram mantidos a uma temperatura de 80 °C em banho-maria, enquanto a temperatura do banho dos filmes produzidos na solução S2 foi de 70 °C. A deposição dos filmes foi realizada em períodos constantes de 30 s e 300 s.

Ao término da deposição, os filmes foram retirados da célula eletroquímica e lavados com água ultrapura, obtidas de um sistema Milli-Q, para remoção de resíduos do eletrólito e secos com fluxo de gás.

3.1.3.3. Transientes de Corrente

Na eletrodeposição potencioestática, na qual se promove as reações de oxi-redução mantendo constante a diferença de potencial elétrico entre o ET e o ER, enquanto se registra os valores de corrente elétrica entre o ET e o CE, a curva que representa o comportamento da corrente de deposição em função do tempo é denominada transiente de corrente, cujos gráficos foram obtidos através do aplicativo Nova 1.9. A partir dos transientes de corrente é possível observar os processos de eletrodeposição em função do tempo e também permitem estimar a massa depositada.

As espessuras dos filmes depositados foram estimadas através da integração dos transientes de correntes obtidos durante a produção dos filmes conforme

descrito no item 2.5.5 deste trabalho. Esta integral fornece a carga elétrica depositada durante o processo de eletrodeposição. Através da lei de Faraday, esta carga pode ser convertida em espessura (INNOCENTE, 2017).

3.2. Técnicas de Caracterização

Na segunda etapa do trabalho, os filmes produzidos foram caracterizados por diferentes técnicas para obtenção de resultados da morfologia, estrutura cristalina e resposta fotoeletroquímica dos filmes. Nas seções seguintes, esses procedimentos são brevemente descritos.

3.2.1. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada na caracterização morfológica das amostras. Essa técnica permite a visualização de imagens superficiais dos depósitos com alta resolução, da ordem de nanômetros, em três dimensões. Além disso, não requer métodos específicos de preparação da amostra.

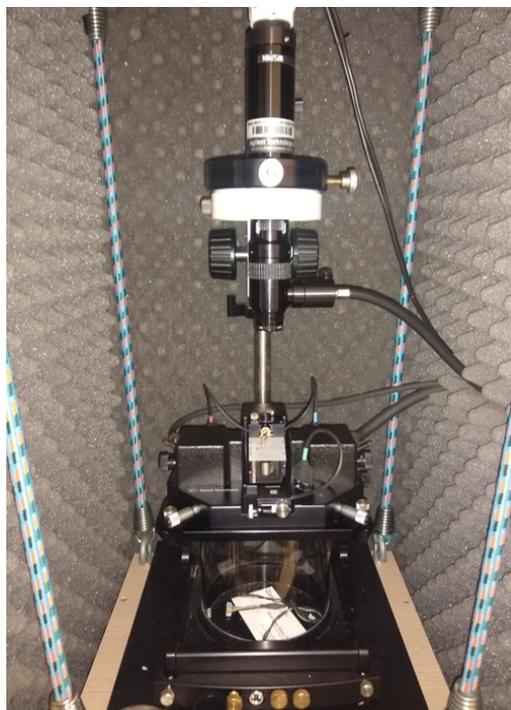
De acordo com (SOUZA, 2021), as características do AFM se devem ao seu princípio de funcionamento, que consiste na varredura da superfície da amostra por uma ponta (cantilever), geralmente piramidal, com alguns micrômetros de comprimento e extremamente fina. Essa ponta é fixada em um suporte móvel, no qual incide um feixe de laser que é refletido e então detectado por um fotodiodo de quadrante, que funciona como um detector da posição do feixe refletido. Esta sequência ocorre instantaneamente enquanto a ponta varre a amostra.

O controle do deslocamento da ponta sobre a superfície é realizado por cerâmicas piezoelétricas que promovem o deslocamento da ponta nas três direções independentes (x, y, z), a partir da aplicação de potenciais elétricos.

As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, com a utilização de um microscópio de força atômica Agilent, modelo 5500, no modo não contato, com pontas de alta resolução SSS-NCL (Nanosensors, constante de força 48 N/m, frequência de ressonância 154 kHz). A Figura 12 mostra o microscópio usado.

A captura das imagens foi feita pelo aplicativo PicoView 1.14.4 (Molecular Imaging Corporation) e as análises ocorreram por meio do aplicativo Gwyddion 2.61.

Figura 12: Microscópio de força atômica Agilent, modelo 5500



Fonte: Autora (2023)

3.2.2. Difractometria de Raios X (DRX)

A caracterização estrutural foi feita através de medidas de difração de raios X. Essas medidas foram realizadas com equipamento da marca Rigaku, modelo Ultima IV. Uma imagem do equipamento é mostrada na Figura 13.

Figura 13: Difratorômetro de raios X, Rigaku - Ultima IV

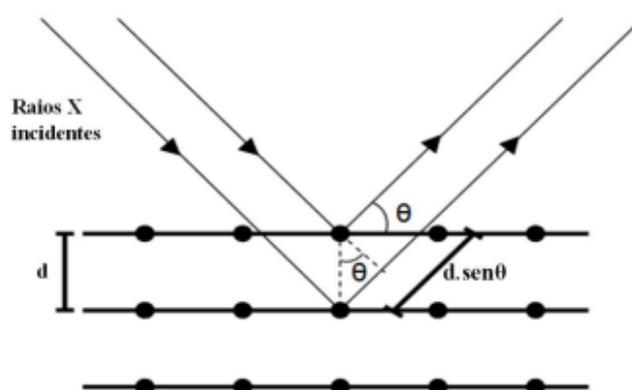


Fonte: Autora (2023)

Esta técnica consiste na interação de ondas eletromagnéticas com o arranjo atômico ordenado da matéria, e tem como objetivo revelar as características do arranjo atômico do cristal. Informações quanto à estrutura cristalina, tais como orientação cristalográfica, tipo de célula unitária e parâmetro de rede, são obtidos a partir da análise do difratograma do cristal (PELEGRINI, 2010).

Os raios X possuem comprimento de onda entre 0,01 e 100 Å, da ordem da distância interatômica encontrada em redes cristalinas. Portanto, a interação desta radiação eletromagnética com o arranjo atômico ordenado da matéria acaba por gerar padrões de interferência (BRANDT, 2013). Após a interação com a matéria, somente os raios X que tiverem sido espalhados em determinado ângulo terão uma interferência construtiva, ou seja, a difração. A Figura 14 representa um esquema da difração de raios X em uma rede cristalina, onde se observa os raios X incidentes e os difratados.

Figura 14: Esquema de difração de Raios X em rede cristalina



Extraído de Souza, 2021

A identificação da estrutura cristalina é realizada pela comparação dos difratogramas obtidos com os dados de fichas padrão JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards), permitindo verificar se outros compostos são formados durante a síntese.

O tamanho dos cristalitos podem ser estimados a partir de um difratograma de raios X, utilizando a equação de Scherrer, dada por:

$$D = Ks. \lambda / \beta. \cos\theta$$

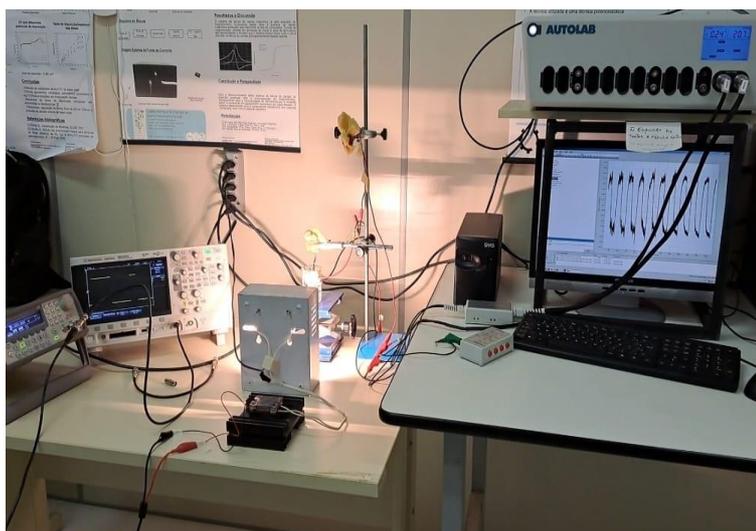
sendo D o diâmetro médio das partículas, λ o comprimento de onda dos raios X, β a largura a meia altura do pico de difração escolhido, K_s a constante de Scherrer (relativo a forma externa do cristal e a orientação relativa do vetor de espalhamento) e θ o ângulo de difração (MIRANDA, 2017).

O diâmetro dos cristalitos e a indexação dos picos de difração foi realizada com o aplicativo PDXL (Rigaku).

3.2.3. Medidas Fotoeletroquímicas

A análise fotoeletroquímica dos filmes produzidos foi realizada utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab modelo 302N, para geração de corrente, conectado a uma célula eletroquímica de três eletrodos. O aparato experimental utilizado para essas medidas é mostrado na Figura 15.

Figura 15: Aparato experimental utilizado para medidas fotoeletroquímicas

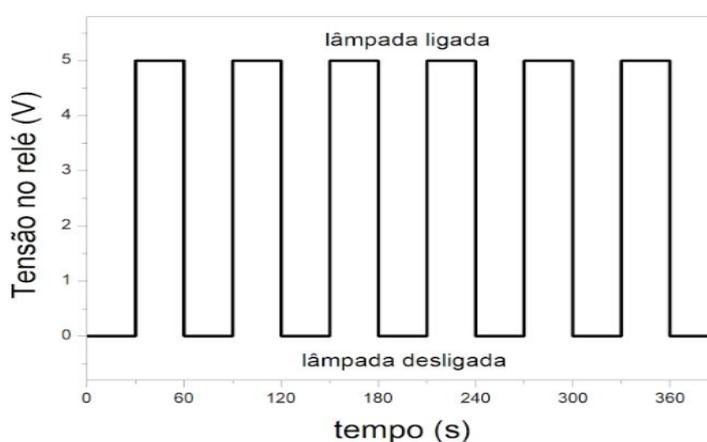


Fonte: Elaborado pela autora

Como ET foram usados os filmes de ZnO e AZO produzidos e como CE e ER, os mesmos empregados anteriormente na eletrodeposição, sendo um fio de platina e um fio de prata, respectivamente. Uma solução aquosa de 0,5 M de NaCl foi usada como eletrólito (YANG, 2015). O filme em estudo, foi exposto à luz emitida por uma lâmpada halógena de 500 W. A função da lâmpada é simular a incidência de luz solar sobre os filmes em estudo.

O acionamento periódico desta lâmpada, no experimento, foi dado por um gerador de ondas que emite pulsos programáveis e controla um relé de estado sólido que liga e desliga a lâmpada, conforme é mostrado na Figura 16.

Figura 16: Pulsos gerados no acionamento da lâmpada para medidas PEC



Fonte: Autora (2023)

O processo foi conduzido por 20 minutos, totalizando 20 ciclos, cada ciclo composto por 30 s de luz ligada e 30 s de luz desligada. Durante o procedimento o eletrólito foi mantido à temperatura ambiente onde foram aplicados potenciais de -0,2 V e -0,3 V entre a amostra e o CE. O pH da solução foi mantido em ~ 7 . A visualização dos resultados de fotocorrente em função do tempo foram realizados através do aplicativo Nova 1.9. As medidas resultantes do procedimento estão representadas em gráficos que mostram os valores de fotocorrente gerada em função do tempo. A análise desses gráficos permitiram a identificação do tipo de semicondutores formados (tipo-p ou tipo-n).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste Capítulo serão apresentados os resultados obtidos da caracterização morfológica e estrutural do substrato, de amostras de filmes de ZnO puro e de ensaios de dopagem de filmes de AZO, bem como suas respostas fotoeletroquímicas e discutidos em relação à comparação com os resultados encontrados na literatura.

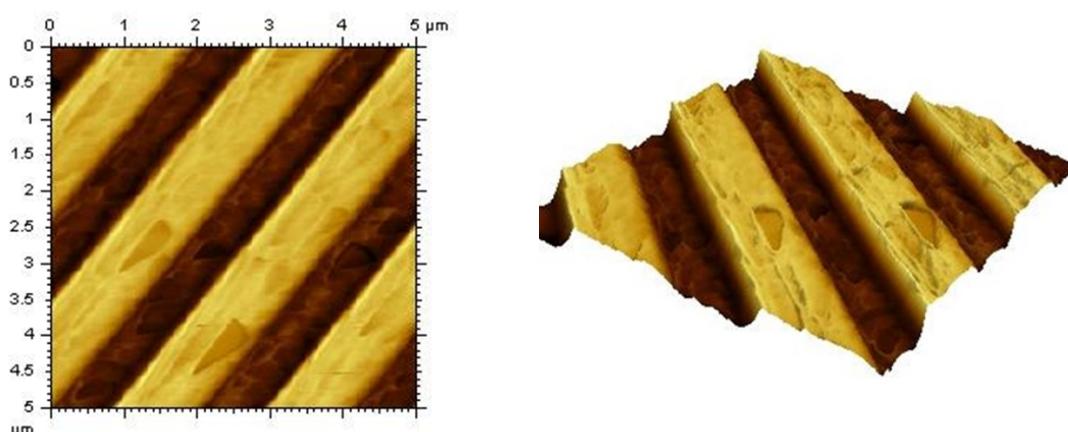
4.1. Caracterização do Substrato (CDtrodo)

Antes das deposições dos filmes, os substratos foram caracterizados por AFM e DRX. O objetivo principal foi observar a morfologia da superfície e obter a orientação cristalográfica preferencial do filme de Au, para posterior comparação com as imagens e difratogramas dos filmes depositados.

4.1.1. AFM

A Figura 17 apresenta imagens AFM, com dimensões de 5 μm x 5 μm , do substrato utilizado (em duas dimensões, à esquerda e em três dimensões, à direita). Observa-se as trilhas do CDtrodo (partes mais claras), com larguras da ordem de 1,5 μm . Não foram observados vestígios de material polimérico nos substratos do 3º e 4º ensaio realizado, cujo ataque químico foi abordado no item 3.1.1.

Figura 17: Imagens de AFM do CDtrodo com camada de Au exposta, em duas dimensões (à esquerda) e três dimensões (à direita)

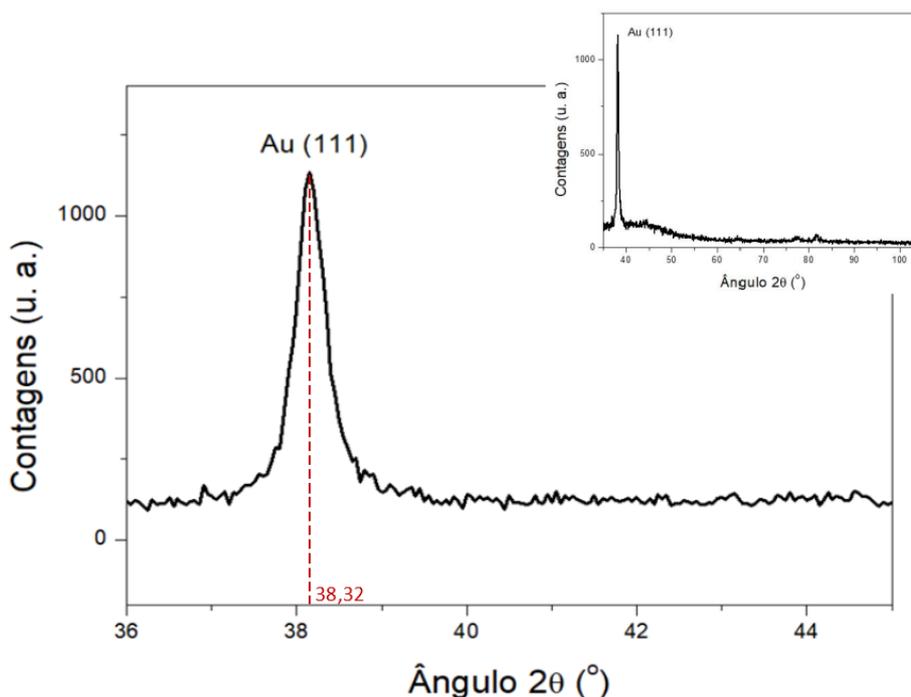


Fonte: Autora (2023)

4.1.2. DRX

Na Figura 18 é apresentado um difratograma obtido, entre os ângulos de varredura de 36° e 45° . Observa-se o pico do ouro, com orientação cristalográfica preferencial (111), centrado em $38,32^\circ$, conforme ficha JCPDS65-2870. Foram realizadas varreduras em outros ângulos e não foram observadas outras orientações significativas. Também não foram observados outros elementos ou impurezas.

Figura 18: Difratograma do substrato - CDtrodo



Fonte: Autora (2023)

4.2. Filmes de ZnO

4.2.1. Voltametria Cíclica

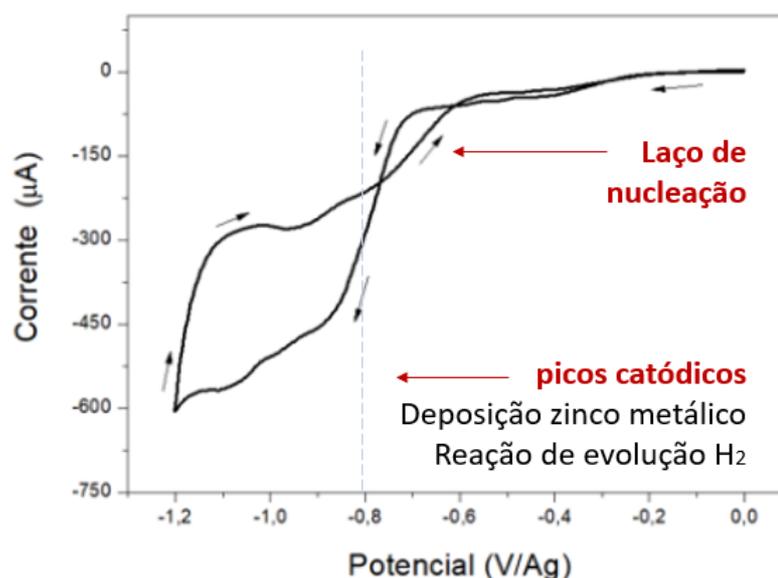
O comportamento eletroquímico do ZnO foi estudado através de voltametrias cíclicas, no intuito de observar as reações envolvidas no processo para consequente otimização do potencial de deposição.

Na Figura 19 é mostrado um voltamograma, cuja varredura de potencial foi feita conforme indicação das setas entre 0 e $-1,2$ V, com taxa de 50 mV/s. Observa-se que, para baixos valores de potenciais catódicos, a corrente aumenta lentamente e em aproximadamente $-0,75$ V, cresce rapidamente. Após este

potencial, a corrente continua crescendo, entretanto com taxa menor. Nesta região é observado dois picos catódicos, provavelmente devido a deposição do zinco metálico e reação de evolução do hidrogênio (H₂) (SOFIANOS, 2021).

Os potenciais de deposição adotados, a partir dos CVs, variaram entre -0,75 V e -1,2 V.

Figura 19: Voltamograma de eletrólito da solução S2 (0,1 M Zn), com varredura de potencial entre 0 e -1,2 V e taxa de 50 mV/s.



Fonte: Elaborado pela autora

4.2.2. Transientes de Corrente

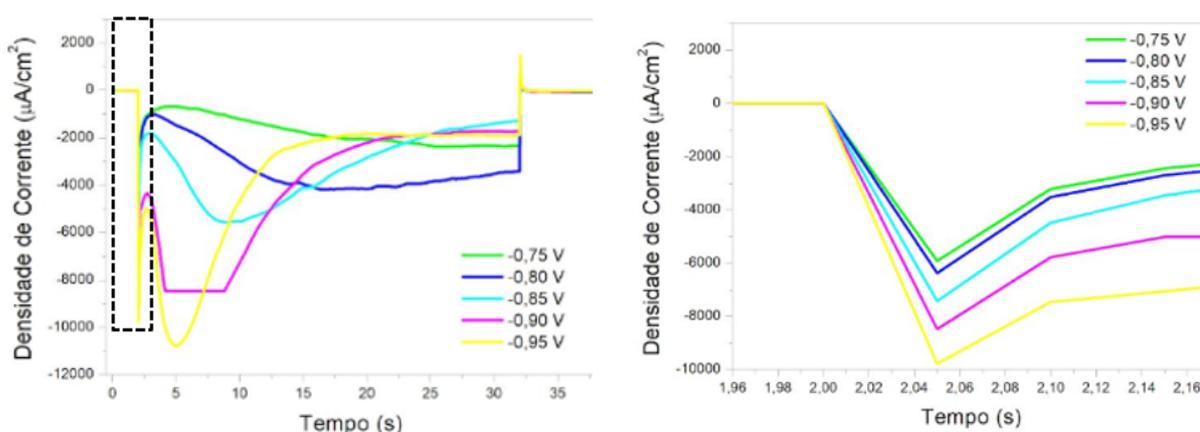
Os transientes de corrente mostram o comportamento da corrente elétrica em função do tempo de deposição dos filmes e podem fornecer evidências sobre os processos de deposição envolvidos. Os dados foram registrados durante a deposição de cada filme e permitiram também estimar as espessuras do material depositado.

Na Figura 20 é apresentado os transientes de corrente de filmes de ZnO do conjunto de amostras depositados em potenciais de -0,75 V, -0,80 V, -0,85 V, -0,90 V e -0,95 V durante 30 s em solução S2. No gráfico à esquerda, observa-se claramente três regiões distintas, para todos os potenciais de deposição. Na primeira região, o valor da corrente aumenta abruptamente nos primeiros segundos de

deposição e está relacionado com o carregamento da dupla camada. Após, a corrente continua aumentando até certo limite. Na última região, a corrente elétrica reduz e estabiliza, de acordo com a equação de Cottrell (HENNI, 2015).

No gráfico à direita, observa-se esta situação, sendo dependente do potencial aplicado, como esperado.

Figura 20: A esquerda, transientes de corrente de ZnO depositados em potenciais de -0,75 V, -0,80 V, -0,85 V, -0,90 V e -0,95 V durante 30 s em solução S2 e a direita ampliação da região inicial.



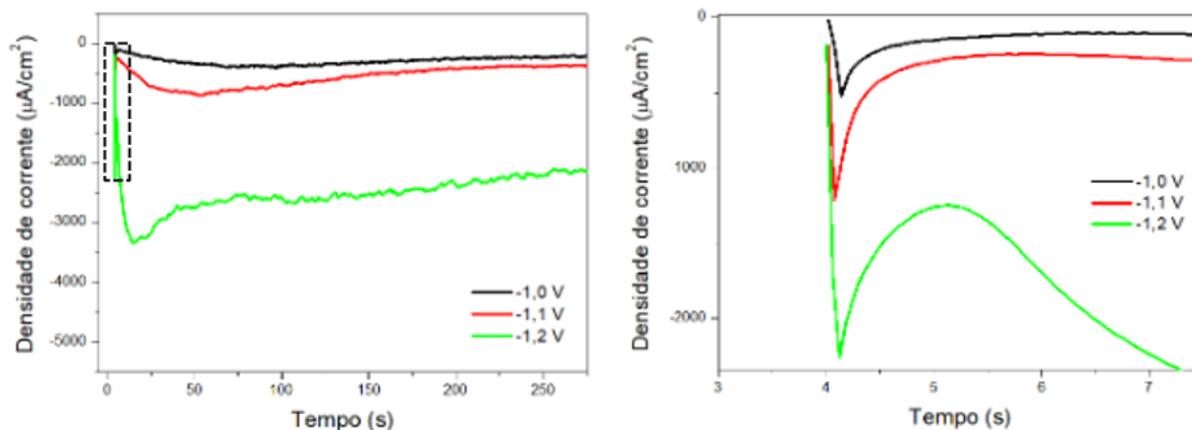
Fonte: Autora (2023)

Na Figura 21 é apresentado os transientes de corrente de filmes de ZnO do conjunto de amostras depositados em potenciais de -1,0 V, -1,1 V e -1,2 V, durante 300 s em solução S1. Observa-se comportamento semelhante ao relatado para as amostras depositadas em solução S2.

Na imagem à direita observa-se os picos iniciais de corrente nos estágios iniciais de deposição e como observado nas amostras apresentadas anteriormente, ocorre um aumento de corrente com o aumento de potencial de deposição.

As espessuras dos filmes foram estimadas através da lei de Faraday, considerando eficiência de 100 %, resultando em 176,7, 335,1 e 1521,6 nm para os potenciais -1,0 V, -1,1 V e -1,2 V, respectivamente.

Figura 21: A esquerda, transientes de corrente de ZnO depositados em potenciais de -1,0 V, -1,1 V, -1,2 V, durante 300 s em solução S1 e a direita, ampliação dos respectivos picos iniciais de corrente de deposição.



Fonte: Autora (2023)

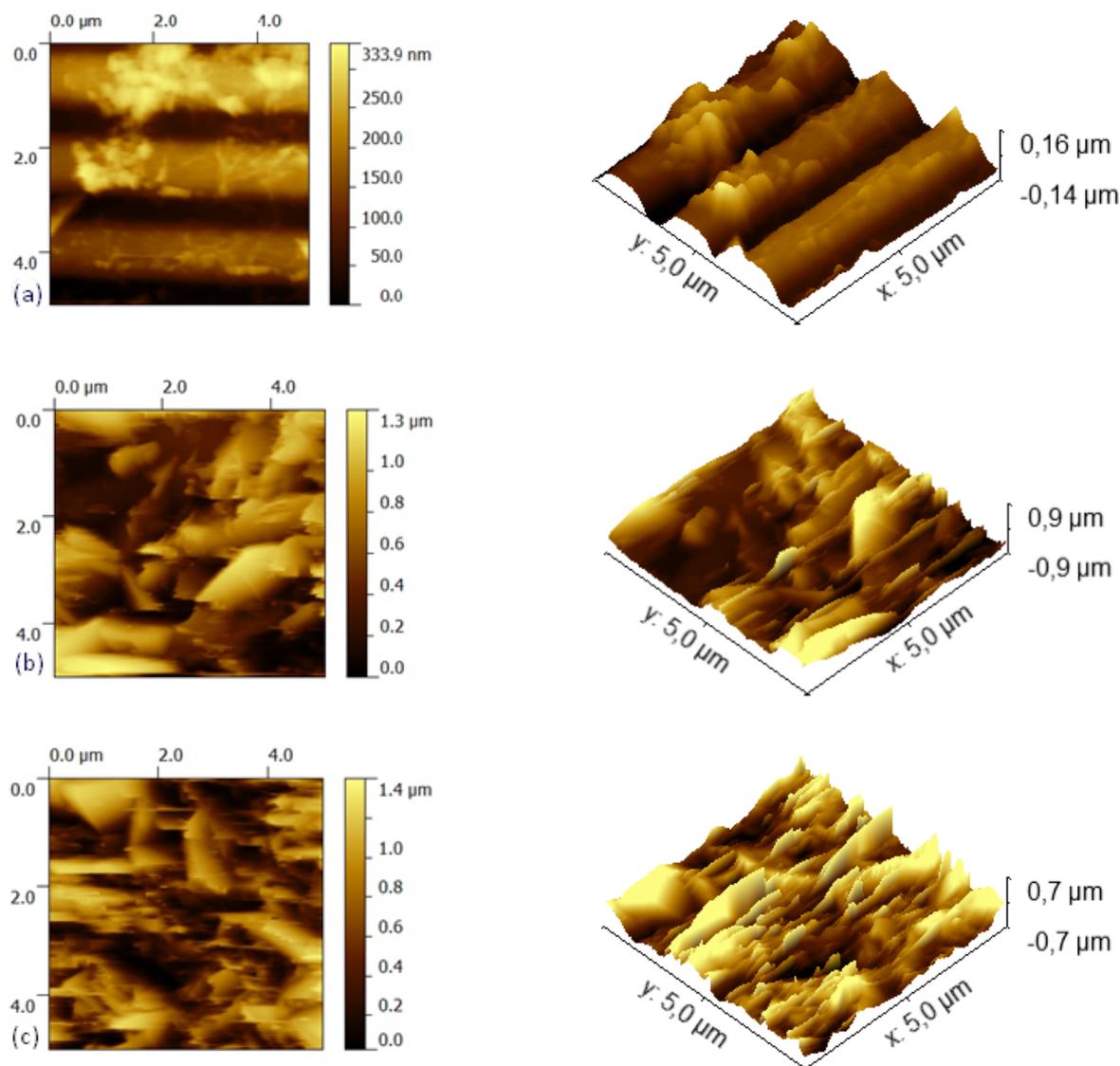
Percebe-se um padrão no comportamento do material depositado, cuja intensidade da corrente de deposição cresce à medida que se aumenta o potencial aplicado, implicando no aumento da espessura dos filmes depositados.

Esse comportamento do material é esperado (LIANG, 2011), permitindo o controle da espessura dos filmes durante o processo de eletrodeposição.

4.2.3. AFM

A Figura 22 exibe imagens de microscopia de força atômica. À esquerda podemos observar as imagens 2D do conjunto de amostras depositadas em potenciais de (a) -0,75 V, (b) -0,85 V, (c) -0,95 V, durante 30 s em solução S2 (0,1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) e à direita suas respectivas imagens 3D.

Figura 22: Imagens de AFM de ZnO depositado no CDtrodo em potenciais de (a) -0,75 V, (b) -0,85 V, (c) -0,95 V, durante 30 s, em duas dimensões (à esquerda) e três dimensões (à direita).



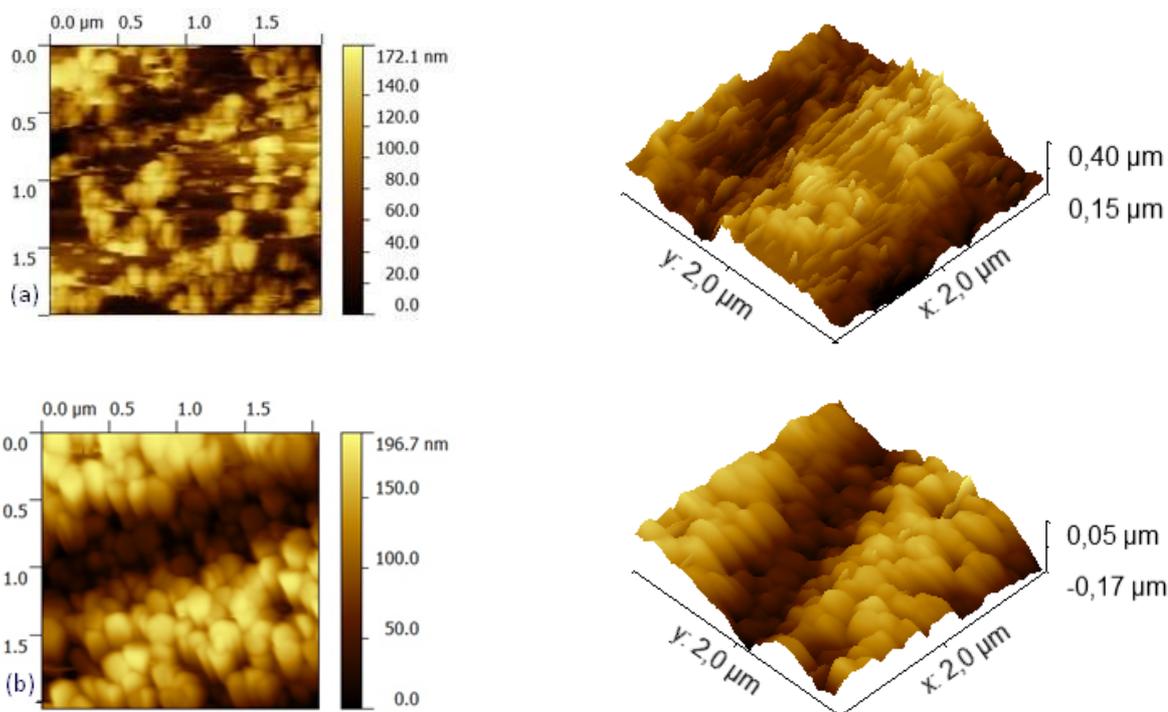
Fonte: Autora (2023)

Através destas imagens, obtidas por AFM, é possível observar que para potenciais mais elevados houve maior deposição de material no substrato. A rugosidade do filme aumentou de 53,41 nm, em potencial de -0,75 V, para 203,4 nm, em potencial de -0,85 V e 178,5 nm em potencial de -0,95 V.

Na Figura 22 (a) é possível observar o início da nucleação do material sobre o substrato, ocupando apenas parte da superfície da trilha do CD. Este conjunto de amostras apresentou uma morfologia de microcolúnas com boa aderência ao substrato de Au.

Na Figura 23 é apresentado imagens de AFM de amostras depositadas em potencial fixo de -1,0 V e variação no tempo de deposição, sendo: (a) 30 s e (b) 300 s, em solução S1 (0,02M $Zn(NO_3)_2$).

Figura 23: Imagens AFM de ZnO puro depositados no CDtrodo em potencial $-1,0\text{ V}$ durante (a) 30 s e (b) 300 s em solução S1, em duas dimensões à esquerda e três dimensões à direita.



Fonte: Autora (2023)

As imagens da Figura 23 evidenciam que, além do potencial como demonstrado anteriormente, o tempo de deposição também interferiu no crescimento do material.

A morfologia do material depositado por 30 s passou de microcolunas e grãos esféricos com dimensões de 110 nm para grãos esféricos e alongados com tamanho médio de 180 nm nas deposições por 300 s, ambas com boa aderência ao substrato.

Observou-se também que a rugosidade do material depositado no mesmo potencial de $-1,0\text{ V}$ manteve a mesma ordem de grandeza, passando de 46,9 nm em 30 s, para 43,46 nm em 300 s de eletrodeposição porém para o tempo maior a cobertura do substrato foi mais uniforme, demonstrando mais uma vez a flexibilidade da técnica no controle do crescimento dos filmes, a partir da variação dos parâmetros de deposição.

Convém mencionar que os filmes produzidos em tempos menores permitem o estudo dos estágios iniciais de crescimento do material, mas que para aplicações é

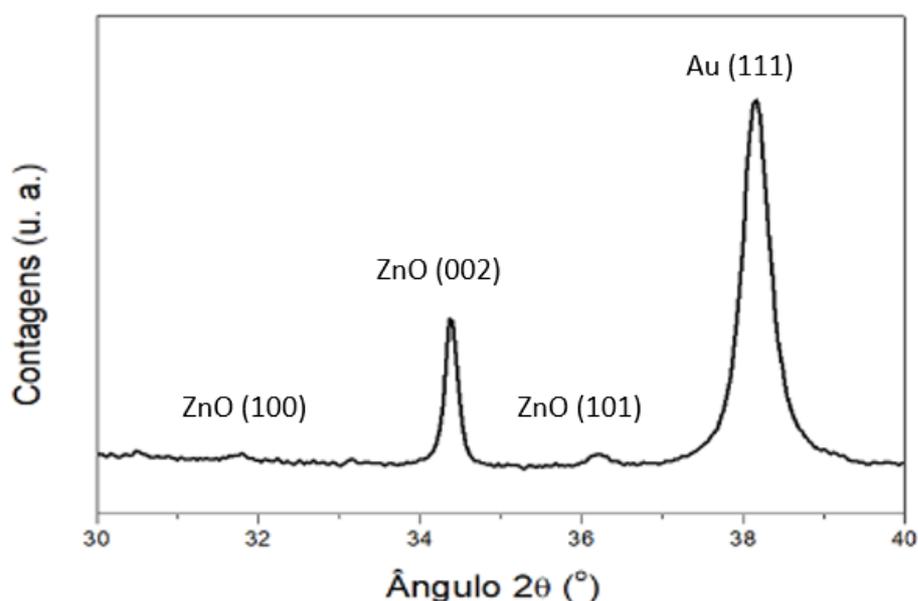
desejável que os filmes não exibam furos, portanto que sejam depositados com cobertura uniforme no tempo maior.

4.2.4. DRX

Antes do início dos testes com as soluções contendo alumínio, foram depositados filmes puros de ZnO (Figuras 24 e 25), para usá-los como padrão e comparação com os filmes dopados.

A Figura 24 mostra o difratograma de um filme depositado em potencial de -1,0 V por 300 s em solução S1. Observa-se picos de difração bem definidos nos ângulos $31,7^\circ$, $34,4^\circ$ e $36,2^\circ$, correspondendo às orientações cristalográficas (100), (002) e (101) do ZnO. Observa-se que a orientação preferencial é (002). O resultado está de acordo com a fase hexagonal de wurtzita do ZnO (ficha JCPDS70-8070). Convém mencionar que o pico de difração (111) do substrato é utilizado como referência em ângulo.

Figura 24: Difratograma de filme de ZnO puro depositado em potencial -1,0 V por 300 s em solução S1



Fonte: Autora (2023)

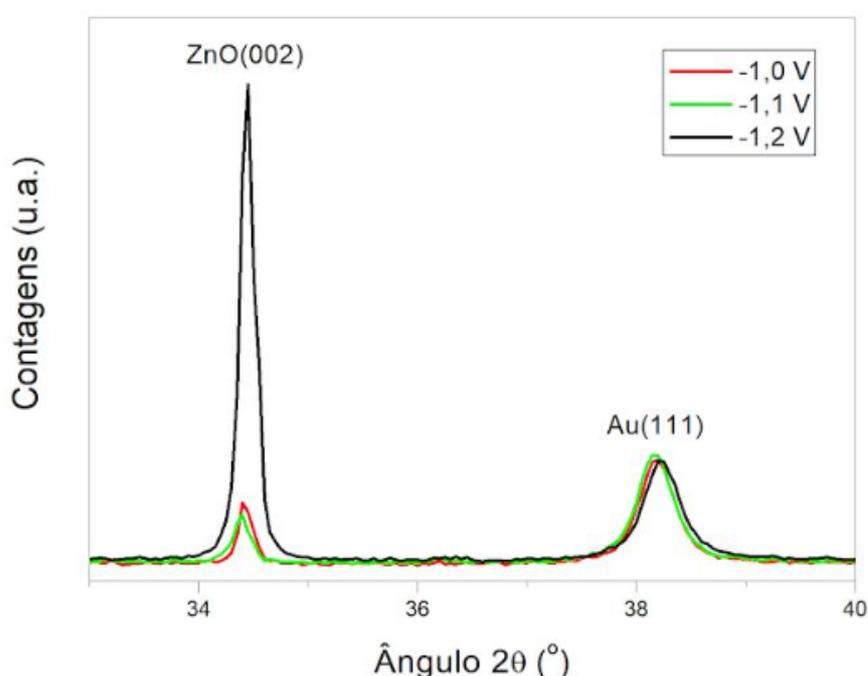
Na Figura 25, é mostrado DRX de três amostras depositadas em potenciais -1,0 V, -1,1 V e -1,2 V com tempo de deposição de 300 s em solução S1.

Observa-se que para os potenciais -1,0 V e -1,1 V, praticamente não há alteração da intensidade do pico (002). Para -1,2 V, a intensidade aumenta devido

ao aumento da espessura do filme, conforme pode ser percebido no transiente da Figura 21. Observa-se que a intensidade do pico de difração do ouro praticamente permaneceu constante.

O diâmetro dos cristalitos dos filmes, calculados através da equação de Scherrer, foi de 83,6, 62,6 e 79,1 nm para os potenciais de deposição de -1,0, -1,1 e -1,2 V, respectivamente. Os diâmetros encontrados são compatíveis com os tamanhos de grãos obtidos por AFM.

Figura 25: Difratograma de filme de ZnO puro depositado em potenciais -1,0 V , -1,1 V e -1,2 V por 300 s em solução S1



Fonte: Autora (2023)

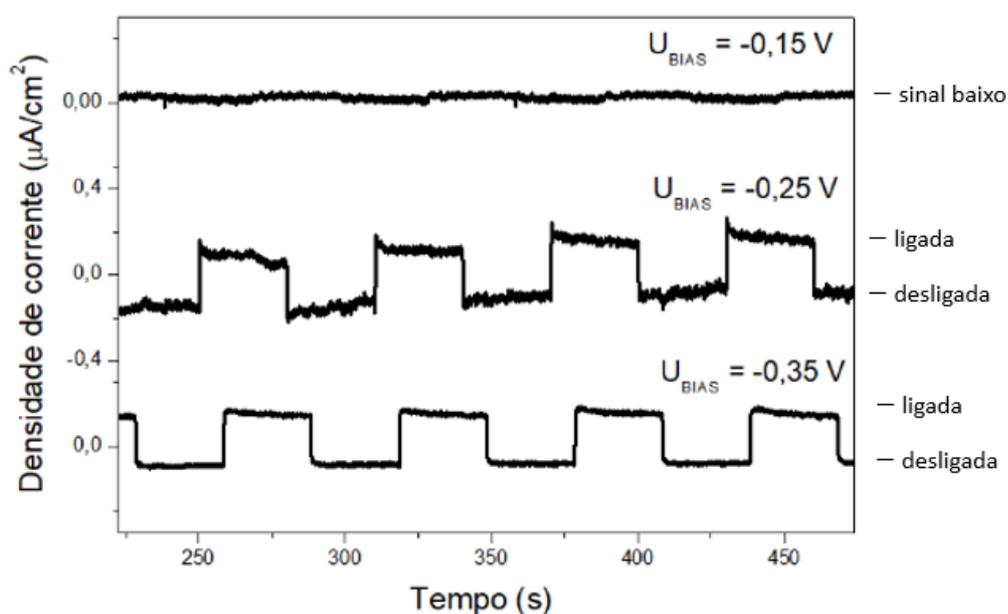
4.2.5. Medidas Fotoeletroquímicas

A partir dos resultados obtidos na etapa de caracterização estrutural, as amostras produzidas na solução S1 foram submetidas ao ensaio fotoeletroquímico, com o intuito de observar o caráter semicondutor do filme de ZnO depositado.

Na Figura 26 são apresentados os resultados obtidos para amostras de filme de ZnO depositados em -1,1 V por 300 s , para três potenciais de bias (-0,15 V, -0,25 V e -0,35 V). Observa-se para os potenciais de bias -0,25 V e -0,35 V, que quando a lâmpada é ligada, a fotocorrente aumenta e quando desligada, diminui.

Esse comportamento é esperado para filmes semicondutores do tipo-n (YANG, 2015). Para o potencial $-0,15\text{ V}$ não houve resposta fotoeletroquímica. Observa-se ainda que o sinal da fotocorrente permaneceu constante durante o ensaio, indicando a estabilidade dos filmes. O potencial de bias pode ser ajustado para a obtenção de maiores fotocorrentes.

Figura 26: Gráfico da fotocorrente em função do tempo para três potenciais de bias ($-0,15\text{ V}$, $-0,25\text{ V}$ e $-0,35\text{ V}$)



Fonte: Autora (2023)

4.3. Filmes de ZnO dopados com Al (AZO)

4.3.1. Ensaio de dopagem a partir da solução S1

4.3.1.1. Transientes de corrente

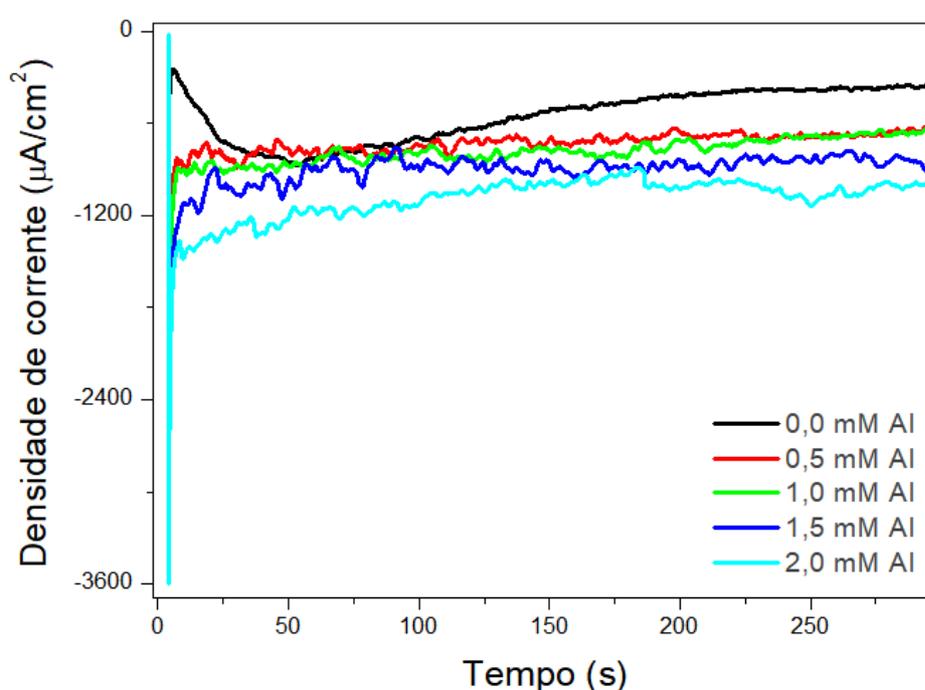
Na Figura 27 são apresentados os transientes das amostras depositadas em potencial de $-1,1\text{ V}$ por 300 s , em eletrólitos com concentração de alumínio de $0,5$, $1,0$, $1,5$ e $2,0\text{ mM}$, a partir da solução S1.

Em todas as amostras podemos observar o pico inicial relacionado com a nucleação e crescimento do material. Após este estágio inicial, a corrente de deposição torna-se praticamente estável até o final da deposição, como foi relatado anteriormente na análise dos transientes do ZnO puro.

Com relação a intensidade da corrente de deposição, observa-se que a amostra depositada em concentração mais alta de Al teve maior valor.

As espessuras dos filmes foram estimadas através da lei de Faraday, considerando eficiência de 100 %, resultando em 335, 445, 480 e 553 e 667 nm para os eletrólitos com concentrações 0,0, 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mM Al, respectivamente.

Figura 27: Transientes de corrente das amostras produzidas em potencial -1,1 V por 300 s, com concentrações 0,0, 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mM Al a partir da solução S1



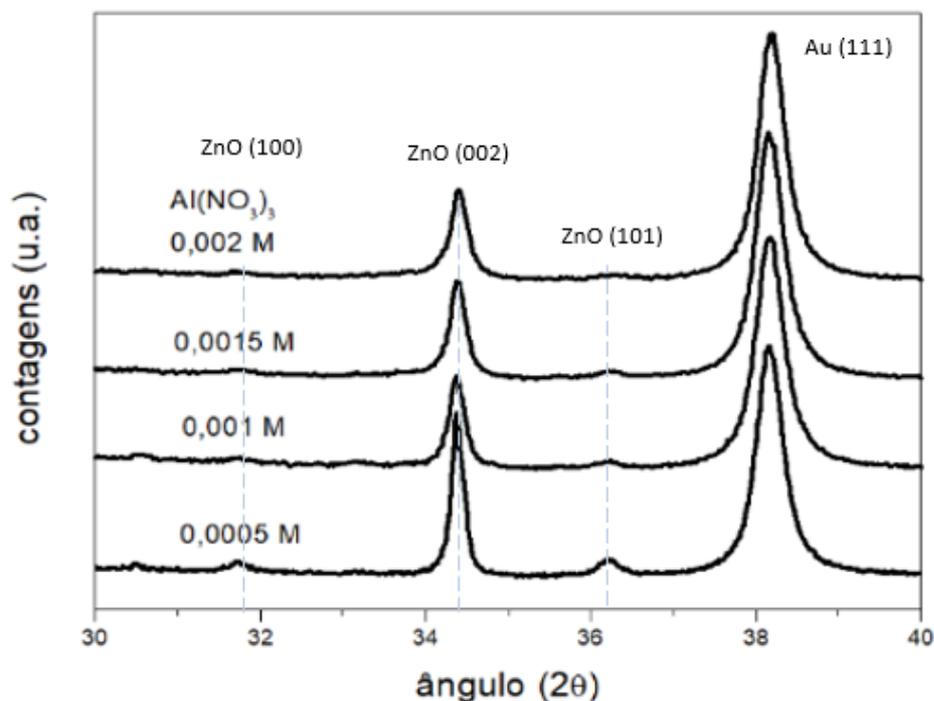
Fonte: Autora (2023)

4.3.1.2. DRX

A Figura 28 mostra os difratogramas para os filmes de AZO eletrodepositados a partir da Solução S1, com concentrações de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mM de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ em potencial de -1,1 V por 300 s. Os difratogramas apresentam os picos de difração característicos do ZnO correspondendo às orientações (100), (002) e (101), conforme esperado (ficha JCPDS70-8070).

Percebe-se que com o aumento da concentração de Al, os picos de difração do ZnO diminuem de intensidade, o que é esperado de acordo com Rabell, 2022. Observa-se que o pico relativo ao substrato de ouro, centrado em $38,32^\circ$, praticamente se mantém com a mesma intensidade.

Figura 28: Difratogramas dos filmes de AZO sintetizados a partir do eletrólito da solução S1 contendo 0,02M de $Zn(NO_3)_2$ e diferentes concentrações de $Al(NO_3)_3$, em potencial de -1,1 V por 300 s.



Fonte: Elaborado pela autora

A Figura 29 apresenta em detalhe os picos das reflexões de Bragg (002), das amostras dos filmes de AZO depositadas nas concentrações de 1,0 e 2,0 mM de $Al(NO_3)_3$, exibidas anteriormente e de ZnO puro (0,0 mM).

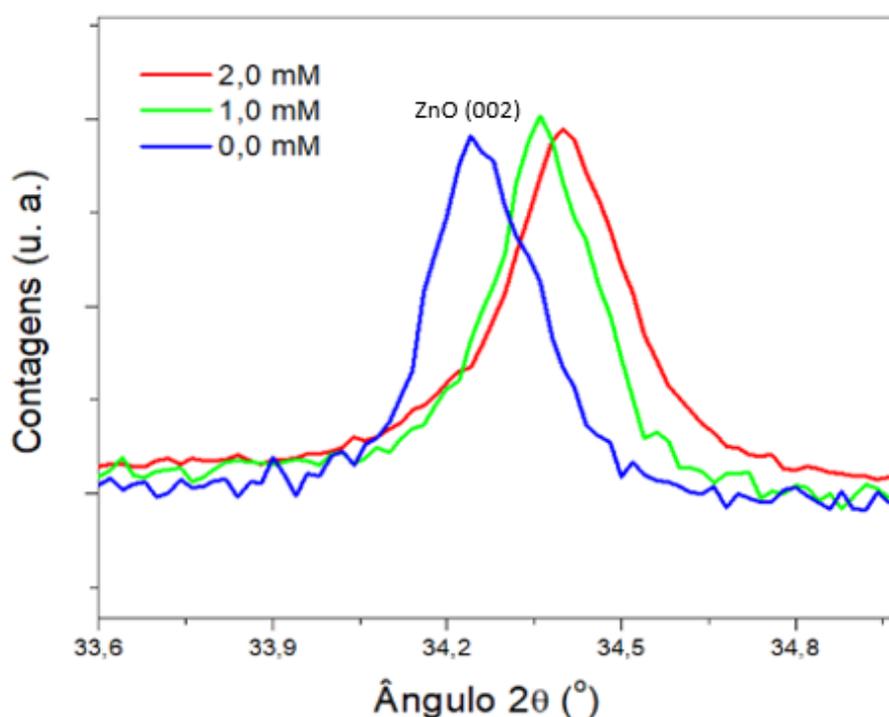
Observa-se um deslocamento do pico de difração (002), da ordem de miligráus, para os filmes dopados. Isto decorre devido a incorporação de Al na estrutura cristalina do ZnO, estando de acordo com Liang, 2011, que relatou que a posição angular das reflexões de Bragg do ZnO varia para ângulos mais altos com o aumento da concentração de $Al(NO_3)_3$.

É possível observar também que o pico se desloca para a direita à medida que a concentração de alumínio aumenta. Isso ocorre pois o raio do Al^{3+} , de 54 pm, é ligeiramente menor que o raio do Zn^{2+} (74 pm). Portanto a incorporação de íons de Al na rede de ZnO deve resultar numa contração do parâmetro de rede do ZnO e consequentemente alteração do ângulo de difração.

Desta forma, é possível afirmar, conjuntamente com as medidas fotoeletroquímicas que são apresentadas a seguir, que estes filmes de ZnO foram dopados com Al.

Nas outras duas orientações cristalográficas, (100) e (101), não foram observados deslocamentos significativos.

Figura 29: Detalhes dos difratogramas na orientação cristalográfica (002)



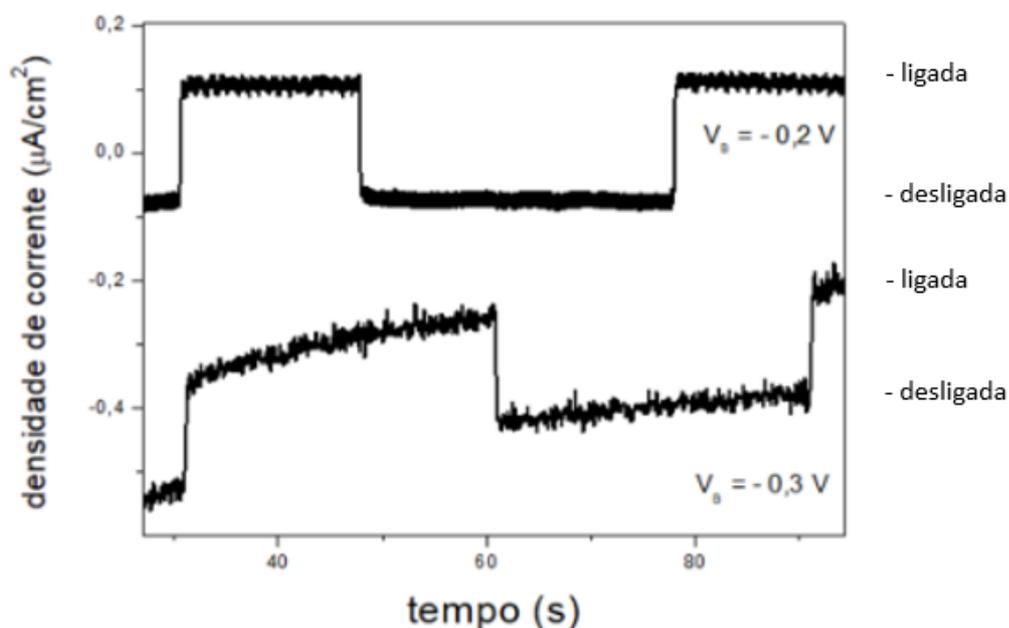
Fonte: Autora (2023)

4.3.1.3. Medidas Fotoeletroquímicas

A partir dos resultados obtidos na etapa de caracterização estrutural, as amostras produzidas foram submetidas ao ensaio fotoeletroquímico, com o intuito de observar o caráter semicondutor dos filmes de AZO depositados.

A Figura 30 apresenta os resultados obtidos para a amostra de filme de AZO, para dois potenciais de bias (-0,2 V e -0,3 V). Observa-se para ambos os potenciais, que quando a luz é ligada, a fotocorrente aumenta e quando desligada, diminui, confirmando que o material formado é um semicondutor do tipo-n, conforme esperado, de acordo com YANG, 2015.

Figura 30: Gráfico da fotocorrente em função do tempo para dois potenciais de bias (-0,2 e -0,3 V)



Fonte: Autora (2023)

4.3.2. Ensaios de dopagem a partir da solução S2

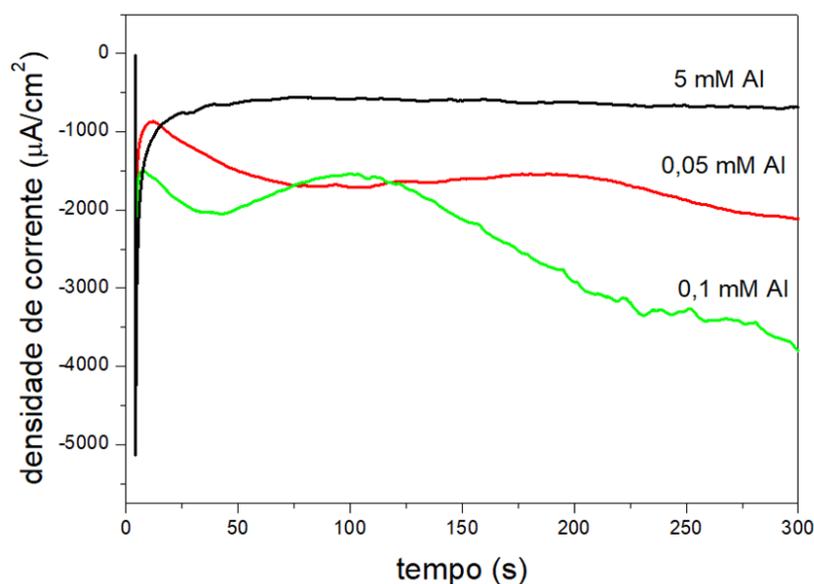
4.3.2.1. Transientes de Corrente

Na Figura 31, são apresentados os transientes de corrente relativos aos filmes depositados em potencial de -1,0 V por 300 s, a partir da solução S2, com concentração de Al de 0,05 mM, 0,10 mM e 5,0 mM.

Da mesma forma que a solução S1, também foram observados os picos de nucleação nos estágios iniciais de crescimento. Por outro lado, para as amostras com concentração de alumínio de 0,05 mM e 0,10 mM, a corrente de deposição não estabilizou e seguiu crescendo durante o processo de deposição. Para a concentração mais elevada de Al, o comportamento foi mais estável.

As espessuras dos filmes da solução S2 foram estimadas em 20,8, 26,3 e 7,2 nm para os eletrólitos com concentrações 0,05, 0,1 e 5 mM, respectivamente.

Figura 31: Transientes de corrente das amostras produzidas na solução S2, com potencial $-1,0$ V por 300 s.



Fonte: Autora (2023)

4.3.2.2. DRX

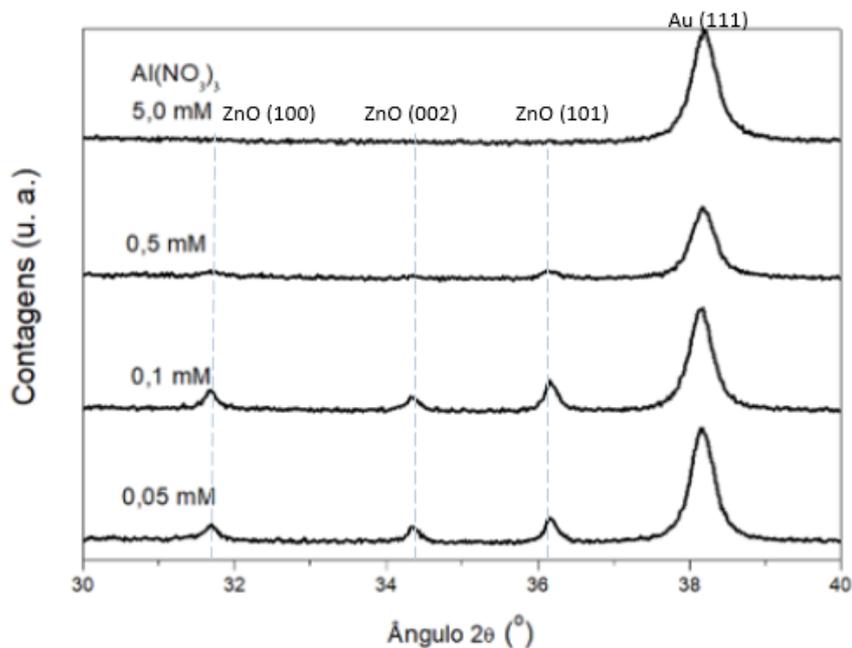
A Figura 32 mostra difratogramas de raios X para os filmes de AZO eletrodepositados com a solução S2, produzidos a temperatura de 70° C, potencial de $-1,0$ V, tempo de deposição de 300 s e concentrações de Al 0,05, 0,1, 0,5 e 5 mM de $(\text{AlNO}_3)_3$.

É possível observar através dos gráficos que os filmes sintetizados nos eletrólitos com concentrações mais baixas de Al, 0,05 mM e 0,1 mM, apresentam os três picos característicos do ZnO, confirmando a presença de material depositado.

Na amostra sintetizada no eletrólito com concentração de 0,5 mM de Al, percebe-se uma significativa diminuição do sinal do material depositado. Já na amostra produzida no eletrólito com concentração de 5 mM de Al não há sinal de material depositado embora se observe visualmente que há um filme esbranquiçado depositado sobre o Au, típico de alguns filmes de ZnO produzidos.

Observa-se novamente que o pico do substrato de ouro permanece praticamente com a mesma intensidade.

Figura 32: Difractogramas dos filmes sintetizados a partir do eletrólito da solução S2 contendo 0,1M de $Zn(NO_3)_2$ e diferentes concentrações de $Al(NO_3)_3$, em potencial de -1,0 V por 300 s.



Fonte: Autora (2023)

Com relação à incorporação de Al nos filmes, não foi observado deslocamento dos picos de difração entre as amostras. Desta forma, não foi possível identificar a dopagem do ZnO com Al.

Em relação a degradação dos picos de difração do ZnO, provavelmente ocorreu uma transição do material cristalino para amorfo à medida que o alumínio foi sendo incorporado, para concentrações superiores a 0,5mM Al nesta solução de 0,1 M de $Zn(NO_3)_2$

Foram realizados alguns testes de tratamento térmico nestas amostras na tentativa de cristalizá-las. A temperatura máxima possível foi de 150 °C devido ao policarbonato do substrato não suportar temperaturas superiores. Nesta faixa não foi observada a cristalização dos filmes.

Devido aos resultados, esse conjunto de amostras não foi submetido a ensaios fotoeletroquímicos mas levantaram a importância de maiores informações do processo de transição cristalino-amorfo deste material.

4.3.2.3. Transição Cristalino para Amorfo

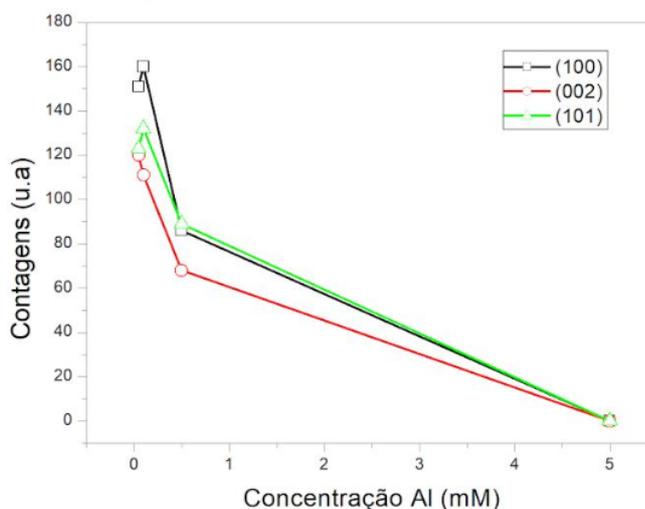
Em Tseng, et al (2019), filmes finos de AZO depositados em banho de $AlCl_3$ em altas concentrações exibiram baixa cristalinidade e intervalo de banda proibida mais altos, levantando a questão de que o limite da faixa de concentração de dopagem por alumínio permitido nas nanoestruturas de AZO é significativo, porém pouco discutido.

É relatado em Martynova, et al (2019), que para eletrólitos com concentrações de Al^{3+} de 0,3 mM, é observada a formação de uma camada superior de Al_2O_3 amorfo, na eletrodeposição de AZO utilizando eletrólitos de nitrato de zinco-alumínio.

Nos estudos de Hou (2013), com o aumento da concentração de dopagem de Al, os picos de difração diminuíram fortemente, resultando em filmes de AZO com orientação dominante (100). A intensidade do pico de difração (100) atingiu um máximo em 2,06%, e então diminuiu na maior concentração de Al, acima de 3%. Sugeriu que a diminuição dos picos em maior concentração de Al pode ser explicada pela existência de Al_2O_3 amorfo nas camadas de dopagem que destroem a qualidade do cristal durante o crescimento dos filmes de AZO.

Na Figura 33 é apresentado o gráfico da intensidade máxima dos picos de difração das amostras dos ensaios de dopagem sintetizados a partir do eletrólito da solução S2, em função da concentração de alumínio, para representar a provável transição do material cristalino para amorfo. Se observa que as intensidades dos picos de difração (100), (002), e (101) do ZnO, diminuem nas amostras com concentração de 0,5 mM Al e desaparecem totalmente em concentração mais elevada (5 mM).

Figura 33: Gráfico de transição cristalino para amorfo



Fonte: Autora (2023)

Tseng, et al (2019) levanta algumas possíveis explicações relacionadas com a concentração de nitrato de alumínio e diminuição da cristalinidade do material em deposição eletroquímica de AZO:

- A. Al muito diluído para formar um produto de deposição com sinal de Al detectável;
- B. Possível codeposição de íons Al com íons Zn, formando uma rede wurtzita distorcida de ZnO;
- C. Formação de fase amorfa dos compostos de Al, que é indetectável.

De acordo com Zanatta (2011), sólidos amorfos são materiais que apresentam um alto grau de desordem. Assim como os sólidos cristalinos, dependendo de suas propriedades, os sólidos amorfos podem ser classificados em várias categorias. Os semicondutores amorfos, por exemplo, podem ser definidos como "materiais de estrutura desordenada que apresentam propriedades semicondutoras". Sob o ponto de vista teórico, os semicondutores amorfos representam um desafio e, ao mesmo tempo, uma fonte de novas informações.

Quanto aos interesses comerciais, os últimos anos têm sido caracterizados pela busca de materiais com novas propriedades e/ou atributos não presentes em outros. Neste contexto, os semicondutores amorfos apresentam consideráveis atrativos, dentre os quais: envolvem uma tecnologia bastante conveniente em termos econômicos.

5. CONCLUSÕES

Em relação ao substrato, além de facilmente obtido e de relativo baixo custo, observa-se que o CDtrodo possui área efetiva de deposição maior que a de um filme plano, devido às suas trilhas micrométricas. Os filmes apresentaram boa aderência ao CDtrodo de Au, sendo este, uma boa alternativa de eletrodo de trabalho para as deposições eletroquímicas do ZnO.

Observou-se nas amostras de filmes de ZnO puros de ambas soluções - S1=0,02 M, de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, mantidos em temperatura de 80°C e S2 = 0,1 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, mantidos em temperatura de 70°C, um padrão no comportamento do material depositado de acordo com os parâmetros de potencial e tempo de deposição.

Em relação à faixa de potencial aplicado nas eletrodeposições (- 0,75 V à -1,20 V), observou-se que quanto maior o potencial, maior é a corrente de deposição e conseqüentemente a espessura estimada dos filmes.

Em relação ao tempo de deposição, observou-se que 30 s é um período curto para que o material possa crescer e cobrir o substrato, preenchendo o espaço uniformemente e 300 s é um período adequado.

Os filmes de ZnO puro eletrodepositados na solução S1, ou seja, com base aquosa precursoras de Zn com concentrações de 0,02 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, depositados em temperatura de 80°C, com tempo de deposição de 300 s e potenciais de deposição de -1 V e -1,1 V, foram os mais satisfatórios, considerando a uniformidade e boa aderência ao substrato. As imagens de AFM apresentaram grãos esféricos alongados da ordem de nanômetros, com bom cobrimento e adesão ao substrato e os resultados DRX apresentaram os três picos de difração nas orientações (100), (002) e (101), característicos do ZnO. Os filmes depositados em -1,1 V apresentaram resposta fotoeletroquímica para os potenciais de bias -0,25 V e -0,35 V, confirmando que os filmes obtidos são semicondutores do tipo-n.

Já as amostras de filmes de ZnO puro, sintetizadas a solução S2, ou seja, com base aquosa precursoras de Zn com concentrações de 0,1 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, depositados em potencial de -1 V em temperatura de 70°C e tempo de deposição de 300 s, não obtiveram os resultados esperados, apresentaram baixa estabilidade e os ensaios de dopagem não mostraram evidência da incorporação do Al na rede do ZnO.

Em relação aos ensaios de dopagem, os filmes de AZO depositados nos eletrólitos a partir da solução S1 também apresentaram as melhores respostas. Os resultados DRX apresentaram os três picos de difração do ZnO e ficou evidente o deslocamento deles em pequenos ângulos com a adição de alumínio, confirmando a incorporação do alumínio na rede cristalina do óxido de zinco.

Os resultados mostraram que com o aumento de concentração de Al, ocorreu maior corrente de deposição e conseqüentemente aumento da espessura estimada dos filmes.

Os filmes dopados neste conjunto de amostras, perderam em qualidade cristalina a partir da concentração de 1 mM de Al, que é percebido pela diminuição da intensidade das reflexões de Bragg nas direções (100), (002) e (101).

Os resultados das medidas PEC, confirmaram a obtenção de um material semiconductor do tipo-n, com boa estabilidade, a partir das medidas de fotocorrente para os potenciais de bias -0,2 V e -0,3 V.

Os ensaios de dopagem a partir da solução S2 não mostraram evidências do alumínio na rede cristalina do ZnO. Além disso, a incorporação do Al em concentrações maiores nos eletrólitos, reduziram a intensidade dos picos de difração do ZnO, a ponto de anulá-los, formando provavelmente um filme amorfo. A estrutura dos filmes alterou de fase cristalina (wurtzita) para amorfa ao exceder a concentração de 0,5 mM Al nesta solução.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras destacamos um estudo mais aprofundado da incorporação do alumínio no óxido de zinco e seus efeitos na resposta fotoeletroquímica e um estudo mais detalhado da transição cristalino-amorfo. Outros trabalhos podem ser focados no estudo do efeito da temperatura e pH das soluções na qualidade dos filmes de ZnO e AZO.

REFERÊNCIAS

- ANGNES, Lúcio *et al.* Gold electrodes from recordable CDs. **Analytical Chemistry**, v.72, p. 5503-5506, 2000.
- ARAGONES, Albert C. *et al.* Study and improvement of aluminium doped ZnO thin films: Limits and advantages. **Electrochimica Acta**, v.109, p.117-124, 2013.
- ARAÚJO JUNIOR, Jurandi Neves. **Obtenção e caracterização de filmes de Ni e tricamadas de Ni/Cu/Ni produzidos por eletrodeposição**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.
- ASMAR, R. Al *et al.* Effect of annealing on the electrical and optical properties of electron beam evaporated ZnO thin films. **Thin Solid Films**, v. 473, p.49-53, 2005.
- BAKA, O. *et al.* Effect of Al concentrations on the electrodeposition and properties of transparent Al-doped ZnO thin films. **Journal of Material Science: Materials in Electronics**, 25, p. 1761–1769, 2014.
- BAKIN, A. *et al.* ZnO Nanostructures and Thin Layers for Device Applications. **ECS Transactions**, v. 16, n.12, p. 107-115, 2008.
- BHARAT, T. C. *et al.* Synthesis of Doped Zinc Oxide Nanoparticles: A Review. **Science Direct**, v. 11, p. 767-775, 2019.
- BARD, Allen; FAULKNER, Larry. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**. Nova York: Jonh Wiley and Sons, 2001.
- BRANDT, M. *et al.* Inside Back Cover: Nanostructures and thin films of transparent conductive oxides studied by perturbed angular correlations. **basic solid state physics**, v. 250, p. 661-887, 2013.
- BEZERRA, Israel Freitas. **Eletrodeposição de Filme Fino de ZnO para aplicação em células solares**. 2012. 141 f. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Ciências Físicas Aplicadas) - Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2012.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Anuário Estatístico de Energia Elétrica**. 2021.
- BRETT, Ana Maria Oliveira; BRETT, Christopher. **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**. Coimbra: Almedina, 1996.
- CHOI, Moonkang *et al.* Mechanical and electrical characterization of PVDF-ZnO hybrid structure for application to nanogenerator. **Nano Energy**, v. 33, p. 462-468, 2017.
- DIAS, Claudio André Chagas Martins. **Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio e boro**. 2005 Dissertação

(Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro, 2005.

FOGUEL, Marcos V. *et al.* Comparison of Gold-R types as electrochemical device and as platform for biosensors. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 4, p. 650-662, 2016.

FRAAS, Lewis M. **History of solar cell development: low-cost solar electric power.** Ed. Springer International Publishing Switzerland, 2014.

GANESAN, Kumaran *et al.* Photoelectrocatalytic degradation of vesicant agent using Eu/ZnO/pPy nanocomposite. **Environmental pollution**. v. 246, p. 491-500, 2019.

GU, Z.H. *et al.* A study of the electrochemical synthesis of ZnO thin films. **Journal of Chemistry**, v. 75, p. 1439, 1997.

GÜNDEL, André. **Estudo das propriedades magnéticas e estruturais de filmes ultrafinos de Fe, Co e Ni/Au (111) produzidos por eletrodeposição.** 2002. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

HENNI, A. *et al.* Effect of potential on the early stages of nucleation and properties of the electrochemically synthesized ZnO nanorods. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 31, p. 380–385, 2015.

HOANG, Samanta. **The environmental history of solar photovoltaic cells.** Wellesley College Digital Scholarship and Archive, 2017.

HODES, Gary; GOLAN, Yuval; RUBINSTEIN, Israel. Electrodeposited quantum dots. 3. Interfacial factors controlling the morphology, size, and epitaxy. **J. Phys. Chem**, n. 100, v. 6, p. 2220–2228, 1996.

HOU, Qiongqiong; MENG, Fanjie; SUN, Jiaming. Electrical and optical properties of Al-doped ZnO and Zn Al₂O₄ films prepared by atomic layer deposition. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, n.144, 2013.

IBGE. **Redes e Fluxos do Território - Logística de Energia 2015.** Rio de Janeiro. 2016.

INNOCENTE, Paulo Roberto. **Fotocatodos de Cu₂O.** 2017. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Catarina. Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Florianópolis, 2017.

IZAKI, M.; OMI, T. Electrolyte Optimization for Cathodic Growth of Zinc Oxide Films. **Journal of the electrochemical society**, v. 143, n. 3, 1996.

JÄGER, K. *et al.* **Solar energy: fundamentals, technology, and systems.** Cambridge: Delft University of Technology, 2014.

LAURENT, K. *et al.* Structural and optical properties of electrodeposited ZnO films. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 617-621, 2008.

LI, G-R *et al.* Electrochemical synthesis of orientation-ordered ZnO nanorod bundles. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 863-868, 2007.

LI, L. *et al.* Direct Electrodeposition of ZnO Nanotube Arrays in Anodic Alumina Membranes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 111, p. 728-7291, 2007.

LIANG, Y. C. Microstructure and optical properties of electrodeposited Al-doped ZnO nanosheets. **Ceramics International**, v. 38 p. 119–124, 2011.

LIMA, Francisco Anderson de Sousa. **Eletrodeposição de filmes finos de CdTe para aplicação em células solares fotovoltaicas**. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Ciências Físicas Aplicadas) - Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza-CE, 2010.

LINCOT, D. Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 3, 1998.

LINCOT, D. Electrodeposition of semiconductors. **Thin Solid Films**, v. 487, p. 40-48, 2005.

LINCOT, D. Temperature effects on ZnO electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 2239-2248, 2005.

LIU, C. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, 2005.

LOWINSOHN, D. *et al.* Disposable gold electrodes with reproducible area using recordable CDs and toner masks. **Electroanalysis**, v. 18, n. 1, p. 89-94, 2006.

MA, T.; LI, Z.; ZHAO, J. Photovoltaic panel integrated with phase change materials (FVPCM): technology overview and materials selection. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 116, p. 1 - 16, 2019.

MARKVART, T.; CASTAÑER, L. Solar Cells Materials, Manufacturing of Nucleation, Structure, and Performance. **Thin Solid Films**, v. 517, p.2125-2131, 2009.

MARTYNOVA, N. *et al.* Electrochemical Coprecipitation of Zinc and Aluminum in Aqueous Electrolytes for ZnO and AZO Coverage Deposition. **International Journal of Photoenergy**, v. 2019, 2019.

MIRANDA, Marcus Aurélio Ribeiro. **O limite de aplicação da equação de Scherrer. 2017b**. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Ceará. Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2017.

MYLAND, J.C., OLDHAM, K.B., Quasireversible linear potential sweep voltammetry: an analytic solution for rational alpha. **Anal. Chem.** v. 66, n. 11, p. 1866–1872, 1994.

MUKAI, Karla Nayumi. **Síntese e caracterização de homojunções p-n baseadas em filmes finos de aerogéis de ZnO-Na/ZnO-Al.** 2022. Pós-Graduação (Engenharia Elétrica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2022.

NEAMEN, Donald A. **Semiconductor physics and devices: basic principles.** A McGraw-Hill Companies, Inc. 3^a ed. 2003.

OTIENO, F. Annealing effect on the structural and optical behavior of ZnO:Eu³⁺ thin film grown using RF magnetron sputtering technique and application to dye sensitized solar cells. **Scientific Reports**, v. 10, n. 8557, 2020.

PASA, André Avelino; MUNFORD, M. Luiz. Electrodeposition. **Encyclopedia of Chemical Processing**, v. 10, p. 821-832, 2006.

PASSOS, Sérgio Gonçalves Batista. **Síntese eletroquímica e modificações de pontos quânticos de calcogenetos de zinco aquoso em célula de cavidade.** 2020. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2020.

PEARTON, S. J. *et al.* Recent progress in processing and properties of ZnO. **Progress in Materials Science**, v. 50, p.293-340, 2005.

PELEGRINI, Marus V.; PEREYRA, Inés. Characterization of AlN films deposited by r.f. reactive sputtering aiming MEMS applications. **Current topics in solid state physics**, v. 7, 2010.

POORTMANS, Jef; ARKHIPOV, Vladimir. **Thin film Solar Cells Fabrication, characterization and applications.** Chichester, Jonh Wiley and Sons. 2006.

RABELL, Gilbert.Ortiz *et al.* Photoelectrochemical (PEC) analysis of ZnO/Al photoelectrodes and its photocatalytic activity for hydrogen production. **ScienceDirect**, 2022.

RAZYKOV, T.M., *et al.* Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. **Solar Energy**, v. 85, p. 1580-1608, 2011.

REN, X. *et al.* Fabrication of ZnO nanotubes with ultrathin wall by electrodeposition method. **Materials Letters**, v. 62, p. 3114-3116, 2008.

RICHTER, Eduardo Mathias. **Desenvolvimento e aplicações de eletrodos de ouro confeccionados a partir de discos compactos graváveis (CD-Rs).** Dissertação (Mestrado em Química Analítica). 2001 - Universidade de São Paulo, 2003.

RICHTER, Eduardo Mathias. **Desenvolvimento de novos sensores a partir de CD-Rs para análise voltamétrica de métodos de eletroforese capilar para**

monitoramento de íons em águas. 2004. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade de São Paulo, 2004.

SABINO, Milena Emerenciano Luz. **Desenvolvimento de filmes finos de óxidos condutores e transparentes de ZnO para aplicação em células solares.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - REDEMAT. Ouro Preto - MG, 2007.

SALES, M.V. **A questão energética na atualidade.** Educação. Disponível em: <http://educacao.globo.com/artigo/questao-energetica-na-atualidade.html>. Acesso em: 28 mai. 2022.

SAMADI, Morasae *et al.* Design and tailoring of one-dimensional ZnO nanomaterials for photocatalytic degradation of organic dyes: a review. **Research on Chemical Intermediates**, v. 45(4), 2019.

SCHARIFKER, B; HILLS, G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. **Electrochimica Acta**. v. 28, n.7, p.879-889, 1982.

SCHARIFKER, B; HILLS, MOSTANY, J.; SERRUYA, A. On the spatial distribution of nuclei on electrodes surfaces. **Electrochimica Acta**. v. 37, n.13, p. 2503-2510, 1992.

SILVA, Luciane Janice Venturine. **Produção e caracterização de filmes finos de ZnO.** 2010. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

SILVA, Jonatas Rodrigues. **Uma sequência de ensino investigativa para a abordagem do efeito fotovoltaico.** 2020. 130 f. Dissertação (Mestrado Nacional Profissional em Ensino de Física) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2020.

SOFIANOS, Maria Veronica *et al.* Diverse morphologies of zinc oxide nanoparticles and their electrocatalytic performance in hydrogen production. **Journal of Energy Chemistry**, v. 56, p. 162-170, 2021.

SOUZA, Carliana Mello. **Eletrodeposição de filmes finos de óxido cuproso sobre Cdrodos de ouro.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2021.

STEVEN, J. *et al.* Epitaxial electrodeposition of ZnO on Au(111) from alkaline solution: exploiting amphoterism in Zn(II). **Langmuir**, v. 22, p. 10535-10539, 2006.

SUN, Sheng - Nan *et al.* Morphology and photoluminescence study of electrodeposited ZnO films. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 989 - 989, 2010.

TANG, Yiwen. *et al.* Electrodeposition of ZnO nanotube arrays on TCO glass substrates. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 289-292, 2008.

TSENG, Y. T. *et al.* Concentration effect of aluminum nitrate on the CrystallineAmorphous transition between Al-doped ZnO nanorods and

nanostructures prepared by electrochemical deposition. **Electrochimica Acta**, v. 308, p. 350-362, 2019.

VARMA, Ravi; SELMAN, J. R.. **Techniques for characterization of Electrodes and electrochemical processes**. John Wiley & Sons Inc, 1991.

WELLINGS, J.S. *et al.* Growth and characterisation of electrodeposited ZnO thin films. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 3893-3898, 2008.

WINAND, R. Electrodeposition of metals and alloys - new results and perspectives. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 8, p. 1091-1105, 1994.

WILSON, De Paula Teixeira. **Análise do ciclo de vida de componentes de painel fotovoltaico: estudo do berço-ao-portão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - UNIMEP, Santa Bárbara d'Oeste, 2021.

YANG, Ying *et al.* Photoelectrochemical stability improvement of cuprous oxide (Cu₂O) thin films in aqueous solution. **International Journal of Energy Research**, v. 40, p. 112-123, 2015.

YOSHIDA, T. *et al.* Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths. **Thin Solid Films**, v. 451-452, p. 166-169, 2004.

YAMIN, L. W. *et al.* Fabrication of ZnO micro- and nano-structures by electrodeposition using nanoporous and lithography defined templates. **Materials Science and Engineering**. v. 170, p. 107-112, 2010.

ZANATTA, Antônio Ricardo; **Filmes condutores amorfos a base de Si**. Tese de livre docência (Instituto de Física) - São Paulo, 2011.