

ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO CUPROSO SOBRE CDTRÓDOS PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS SOLARES

Carliana Mello Souza¹, André Gündel²

¹ Acadêmica de pós-graduação, Universidade Federal do Pampa - Unipampa, carlianamello@gmail.com

² Dr., Universidade Federal do Pampa - Unipampa

57

O óxido cuproso (Cu_2O) é um material abundante, não tóxico e que tem sido amplamente considerado para o uso em células solares, pois possui constituintes de baixo custo e alto potencial de eficiência na conversão de energia do sol. Neste estudo, foram produzidos filmes finos de Cu_2O , por meio da técnica de eletrodeposição, que consiste no crescimento de determinado material, sobre um substrato sólido, através de reações eletroquímicas. O substrato utilizado se denomina CDtrodo, e foi obtido partir de discos compactos graváveis que possuem uma fina camada de ouro em sua composição. Os parâmetros de síntese e deposição foram definidos com base em relatos já publicados e experimentos realizados em laboratório. Para caracterização dos filmes produzidos, foram realizadas investigações da morfologia das camadas, por meio de imagens de microscopia de força atômica, da estrutura cristalina, mediante a técnica de difratometria de raios X, e para definição do tipo de semicondutor formado, realizaram-se medidas fotoeletroquímicas. Os resultados obtidos mostraram a formação de filmes finos de Cu_2O de boa qualidade, com orientação preferencial dos cristais nas direções (111) e (200), dependentes das condições de deposição. As medidas fotoeletroquímicas revelaram a presença de portadores de carga do tipo-p no filme analisado. Dessa maneira, é possível considerar os filmes de Cu_2O produzidos, para o uso em células solares formadas por junções de semicondutores do tipo p-n e fabricadas com custos reduzidos.

Palavras-chave: Eletrodeposição; Óxido cuproso; Filmes de Cu_2O ; Filmes finos.

INTRODUÇÃO

O óxido cuproso (Cu_2O) é descrito como um material naturalmente semicondutor do tipo-p, que em certas condições pode se transformar em semicondutor do tipo-n, com alto coeficiente de absorção óptica e *gap* de energia direta de aproximadamente 2 eV. Além disso, o Cu_2O possui elementos constituintes de baixo custo, abundantes e não tóxicos (BRANDT *et al.*, 2017). Essas propriedades o tornam um candidato bastante promissor para a composição de células solares com custos reduzidos. Diversos estudos nestas áreas são relatados nas últimas décadas, como os de Yang, Pritzker e Li (2019) e Hssi *et al.* (2019).

Para a síntese de filmes de Cu_2O , muitas técnicas são geralmente usadas, como pulverização catódica, eletrodeposição, evaporação térmica e outras. Dentre essas, a eletrodeposição é um dos métodos de crescimento de filmes mais populares, devido a sua simplicidade e custos reduzidos, quando comparada a outras técnicas. Tal método é definido como um processo eletroquímico que consiste na transferência de átomos carregados eletricamente para a superfície de um substrato, por meio de uma corrente elétrica (TRAN *et al.*, 2018).

Além disso, a eletrodeposição possibilita o ajuste da morfologia e da orientação cristalográfica do Cu_2O produzido, por meio do controle das condições de deposição, como potencial e corrente aplicados, temperatura, pH e composição da solução eletrolítica (YANG, PRITZKER e LI, 2019).

A fabricação e a caracterização de filmes finos de Cu_2O por eletrodeposição são os propósitos desta pesquisa. O processo foi realizado com a utilização de substratos obtidos a partir de discos compactos graváveis (CD-Rs), de fácil obtenção e acessíveis economicamente, os quais possuem uma camada de ouro (Au) ou prata (Ag) em sua composição. O substrato produzido se denomina CDtrodo, e sua primeira utilização foi relatada por Angnes *et al.* (2000). No presente estudo, o CDtrodo empregado é constituído por camada de Au, com orientação cristalográfica preferencial na direção (111) e milhares de trilhas dispostas em círculos concêntricos com larguras aproximadas de 1 μm .

Para verificação da possibilidade de aplicação em células solares, foram investigadas as propriedades estruturais, morfológicas e fotoeletroquímicas dos filmes fabricados.

METODOLOGIA

A eletrodeposição dos filmes de Cu_2O foi realizada sobre CDtrodos. Esses foram obtidos por meio da remoção das camadas poliméricas de um CD-R com ataque químico de solução concentrada de ácido nítrico, semelhante ao

executado por Santos *et al.* (2018) e outros. Com a camada de Au exposta, foram cortadas três amostras com dimensões aproximadas de 5 mm x 10 mm, e a área de deposição foi limitada com verniz.

A solução eletrolítica precursora utilizada foi preparada conforme método de Yang, Pritzker e Li (2019) e outros. Os seguintes reagentes foram dissolvidos em água ultra pura: 0,4 M de sulfato de cobre (CuSO_4), 3 M de ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) e hidróxido de sódio (NaOH) para ajuste de pH em valor de aproximadamente 9.

Para identificação dos potenciais elétricos onde ocorrem as reações de formação do Cu_2O , foram elaboradas voltametrias cíclicas (CV), com intervalo de potenciais na faixa de 0,5 a - 0,3 V. Em posse desses parâmetros, se realizou a eletrodeposição dos filmes. O processo foi conduzido através de uma célula eletroquímica de três eletrodos conectada a um potenciostato. Foi utilizado como eletrodo de referência (ER) um fio de prata, como contraeletrodo (CE) um fio de platina e como eletrodo de trabalho (ET) o CDtrodo. Os eletrodos foram imersos na solução eletrolítica e acoplados a um potenciostato Autolab, modelo 302N, compondo assim uma célula eletroquímica.

A eletrodeposição foi realizada nas três amostras, com aplicação de potenciais de - 0,20, - 0,24 e - 0,28V, durante o período de 300 s e temperatura temperatura do eletrólito em 60°C.

A caracterização dos filmes eletrodepositados foi executada morfológicamente por meio de Microscópio de Força Atômica Agilent - Modelo 5500 (AFM) e estruturalmente através de Difrátômetro de raios X Rigaku - Modelo Última IV (DRX). Além disso, foram feitas medidas fotoeletroquímicas (PEC), conforme método de Yang *et al.* (2015), que consiste na exposição de uma amostra de Cu_2O à uma luz periódica (30 s com luz e 30 s sem luz) emitida por meio de uma lâmpada halógena de 500 W, que simula a incidência solar sobre o filme. Com estas medidas foi possível verificar o tipo de semicondutor formado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um voltamograma típico para as três amostras eletrodepositadas é apresentado na Figura 1(a). O CV indica que a região de potenciais entre - 0,10 e - 0,30 V contribui para o crescimento do Cu_2O . A formação do filme nessa faixa ocorre em virtude da redução de Cu^{2+} para Cu^+ , seguida pela precipitação de Cu^+ para Cu_2O .

Já os transientes de corrente elétrica resultantes, que mostram o comportamento da corrente durante o processo de eletrodeposição, são retratados na Figura 1(b), nos seus primeiros 100 s. Neles, percebe-se que de modo geral, as três amostras apresentam correntes mais elevadas nos estágios iniciais de deposição, onde atingem o pico de nucleação, de onde a corrente decresce e se torna praticamente constante.

As imagens de AFM obtidas na caracterização morfológica dos filmes de Cu_2O produzidos são mostradas na Figura 2. Observou-se, para o filme depositado em potencial de - 0,28 V, a provável formação de grãos cúbicos alongados, com dimensões próximas de 300 x 100 nm, distribuídos sobre as trilhas do substrato. Já nas amostras depositadas em - 0,20 e - 0,24 V, verificou-se o possível crescimento de grãos octaédricos, com dimensões médias de aproximadamente 200 nm.

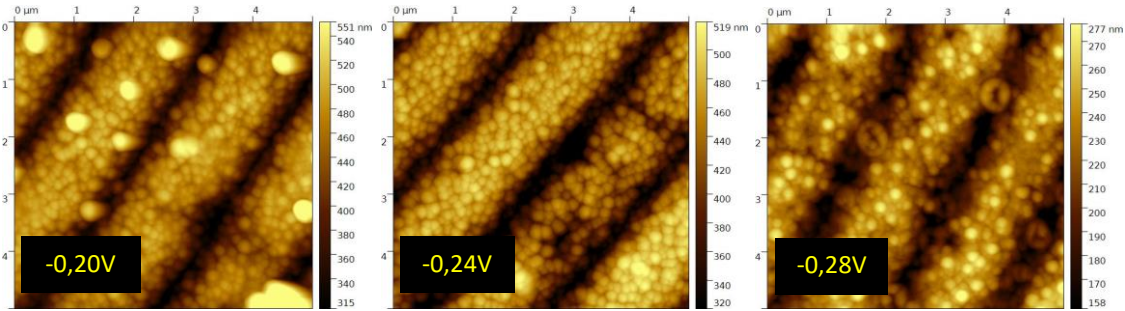
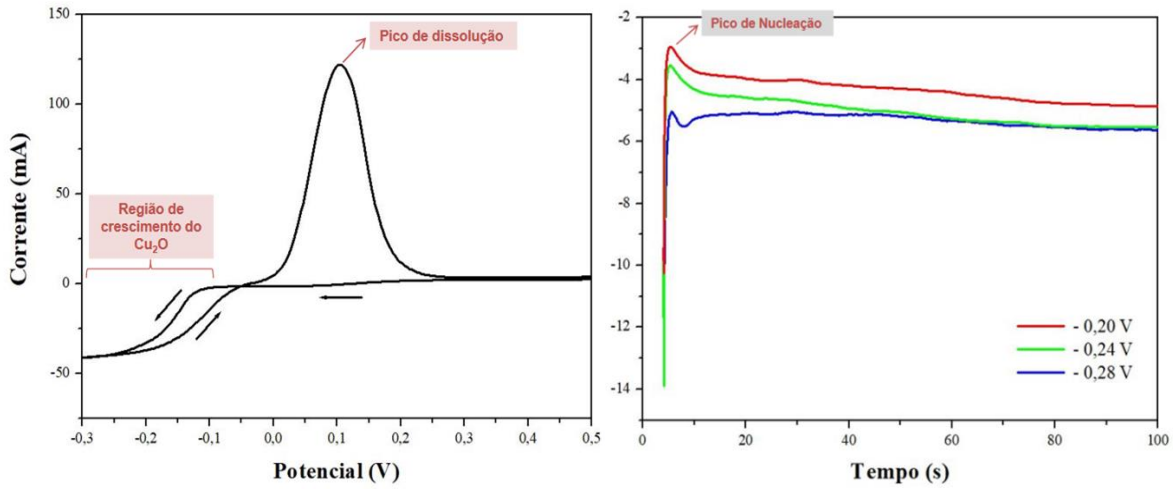


Figura 2 - Imagens de AFM de amostras eletrodepositadas em diferentes potenciais

Os difratogramas que mostram a caracterização estrutural dos filmes por raios X são apresentados na Figura 3. Analisando-se os picos mais intensos para cada amostra, percebe-se que Cu_2O foi formado, apresentando preferência para o crescimento dos grãos nas orientações (111) e (200), típicas de filmes de Cu_2O . Além disso, verificou-se que as intensidades dos picos (111) e (200) variam dependendo dos potenciais aplicados.

Comparando o resultado encontrado com os de *Yang et. al* (2015) e outros, concluiu-se que o filme formado apresenta condutividade do tipo-p, tendo em vista corrente catódica nos períodos iluminados. O caráter de semicondutor do tipo-p, pode ser atribuído à formação de vacâncias de Cu ou de O durante a eletrodeposição.

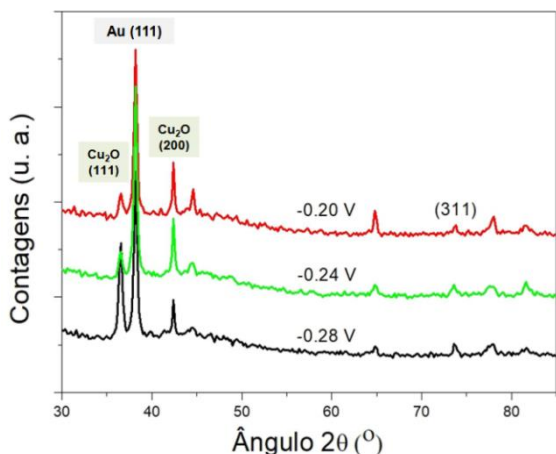


Figura 3 - Difractogramas de raios X para as três amostras eletrodepositadas

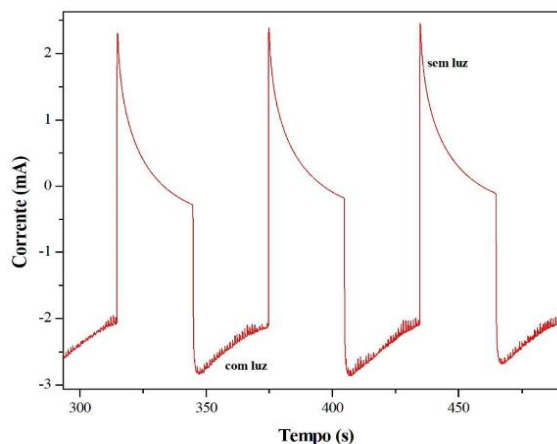


Figura 4 - Medidas fotoeletroquímicas para amostra depositada em - 0,20 V

CONCLUSÃO

As análises realizadas são satisfatórias em cima do objetivo proposto. Os filmes preparados se mostraram de boa qualidade, com estruturas cristalinas variadas, dependentes das condições de deposição. Os resultados indicaram que a orientação cristalina preferencial pode ser controlada através do potencial de deposição e que o filme analisado fotoeletroquimicamente é um semicondutor do tipo-p, fator importante para aplicações em células solares formadas por junções p-n.

REFERÊNCIAS

ANGNES et al. Gold electrodes from recordable CDs. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 21, p. 5503-5506, 2000.

BRANDT et al. Electrodeposition of Cu₂O: growth, properties, and applications. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 21, n. 7, p. 1999-2020, 2017.

HSSI et al. Growth and characterization of Cu₂O for solar cells applications. **AIP Conference Proceedings**, v. 2056, p. 2-8, 2018.

TRAN, Man Hieu et al. Cu₂O/ZnO heterojunction thin-film solar cells: the effect of electrodeposition condition and thickness of Cu₂O. **Thin Solid Films**, v. 661, n. 04, p. 132-136, 2018.

YANG 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.

63

YANG; PRITZKER; LI. Electrodeposited p-type Cu₂O thin films at high pH for all-oxide solar cells with improved performance. **Thin Solid Films**, p. 42-53, 2019.