

EFEITO DO pH NA ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO CUPROSO SOBRE CDTRODOS

CARLIANA MELLO SOUZA¹; JÚLIA VIANA DA CUNHA²; WLADIMIR
HERNANDEZ FLORES³; ANDRÉ GÜNDEL⁴

¹Universidade Federal do Pampa - carlianamello@gmail.com

²Universidade Federal do Pampa - juliaavcunha@gmail.com

³Universidade Federal do Pampa - wladimir.unipampa@gmail.com

⁴Universidade Federal do Pampa - gundel@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O óxido cuproso (Cu_2O) é descrito como um material naturalmente semicondutor do tipo-p, 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; 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; LI, 2019).

Em geral, as orientações cristalográficas (100), (111) e (200) são as mais encontradas na formação do Cu_2O . No entanto, padrões de difratometrias de raios X (DRX), como os vistos no trabalho de YANG (2017), mostram que, entre os três picos principais, o pico (100) é sempre visivelmente menor que os outros dois, enquanto as intensidades dos picos (111) e (200) variam dependendo das condições aplicadas.

O valor do pH durante a eletrodeposição é um dos fatores que afeta de forma significativa a composição da estrutura do filme. Em função do controle do pH é possível controlar também a concentração do portador de carga majoritário do óxido cuproso, onde a predominância é de portadores do tipo-p, mas que com determinadas alterações de pH pode apresentar portadores do tipo-n (PELEGRINI, 2010).

A síntetização de filmes finos de Cu_2O por eletrodeposição, utilizando diferentes valores de pH do eletrólito e a análise do efeito da mudança desse parâmetro sobre a estrutura dos filmes são os objetivos desta pesquisa. Propõe-se 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) em sua estrutura. 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 de

aproximadamente 10 nm de espessura e com orientação cristalográfica preferencial na direção (111).

2. 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, as amostras foram cortadas em dimensões aproximadas de 5 mm x 10 mm, e a área de deposição foi limitada com verniz.

As soluções eletrolíticas precursoras utilizadas foram preparadas conforme método de YANG; PRITZKER; 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 valores de aproximadamente 9, 10 e 12.

O potencial de deposição foi definido em função de voltamogramas cíclicos que indicaram que a região de potenciais entre - 0,20 e - 0,30 V contribui para o crescimento do Cu_2O .

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.-

A eletrodeposição dos filmes, nos diferentes pHs, foi realizada com a aplicação de potencial de - 0,28 V, durante o período de 300 s e temperatura do eletrólito em 60°C.

Os filmes eletrodepositados foram submetidos à difração de raios X, por meio de um Difrátômetro de raios X Rigaku - Modelo Última IV, para identificação dos diferentes arranjos atômicos existentes no material depositado.

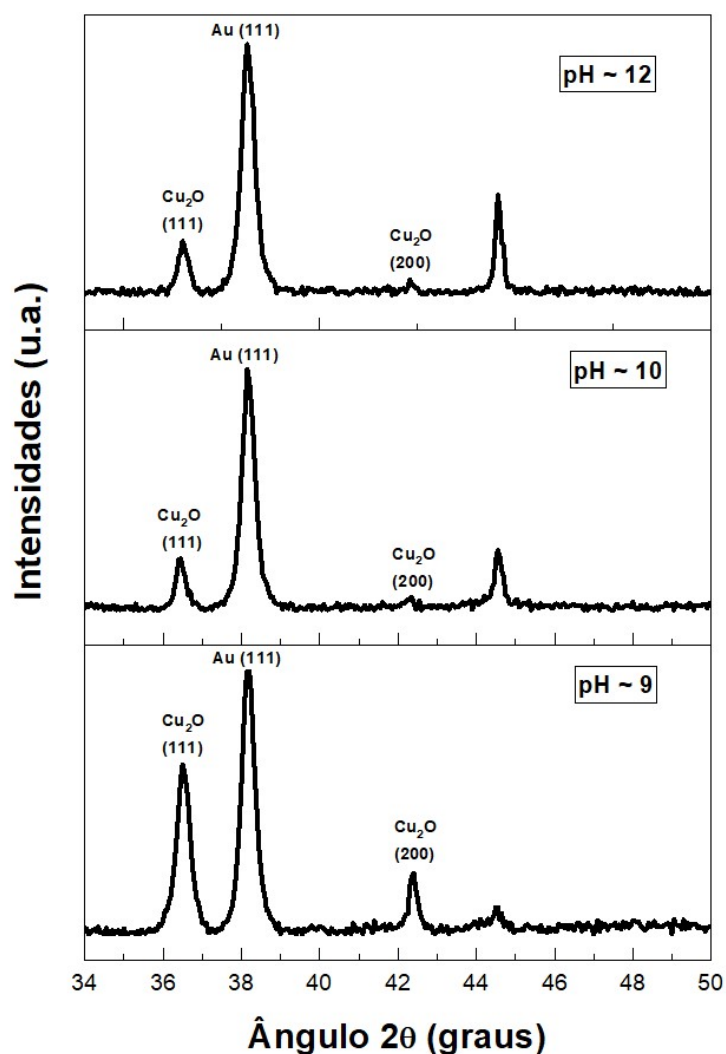
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta os resultados de DRX obtidos para os depósitos realizados com variação de pH.

Considerando-se os picos mais intensos para cada amostra, percebe-se que o Cu_2O foi formado, e que as orientações de crescimento dos grãos são as típicas para filmes de Cu_2O e variam conforme o valor do pH utilizado na solução. Para valor de pH ~ 9, o filme apresentou preferência de crescimento dos grãos nas orientações (111) e (200), visualizadas em 36,50° e 42,40°, respectivamente. Já para os valores mais altos de pH, de aproximadamente 10 e 12, verificou-se uma transição, com predomínio de grãos com orientação (111) e picos (200) pouco significativos.

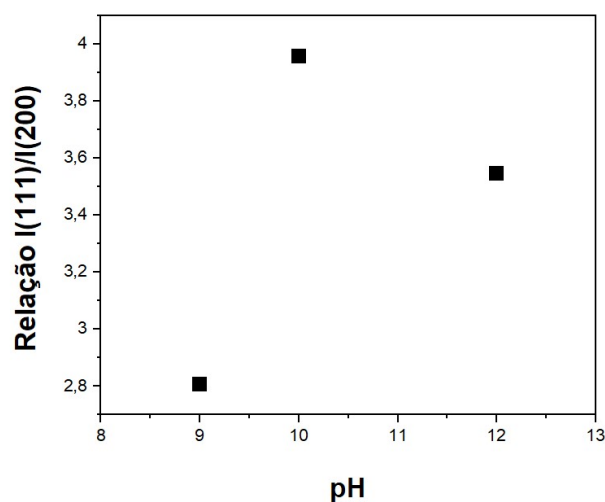
Observa-se ainda, para todas as amostras um pico centrado em aproximadamente 38,20°, relativo à orientação do substrato Au (111). Não se verificou o crescimento de outros óxidos de cobre ou cobre metálico.

Figura 1 - Difratomogramas de raios X para filmes depositados em diferentes pHs



O efeito do pH da solução na orientação de crescimento dos filmes de Cu_2O pode ser verificado por meio do gráfico apresentado na Figura 2, que mostra a relação entre as intensidades dos picos de difração na orientação (111) e as intensidades dos picos de difração na orientação (200) em função do pH.

Figura 2 - Relação entre as intensidades dos picos de DRX (111) e (200) em função do pH



Observa-se a predominância de crescimento de grãos com orientação (111), com o aumento do pH para valores próximos a 10 e 12, tendo em vista mínima intensidade do pico (200) nestes parâmetros. Esses resultados são compatíveis com outros já relatados, como os de YANG; PRITZKER; LI (2019) e estão relacionados com a densidade de átomos de oxigênio nos planos (111) e (200).

Além disso, conforme YANG (2017), o crescimento preferencial (111), indica a formação de grãos no formato cúbico. Imagens preliminares, obtidas por microscopias de força atômica (AFM), confirmaram tal afirmação para as amostras depositadas em pHs próximos a 10 e 12.

A influência do pH no tipo de semicondutor formado também deverá ser verificada, por meio da realização de medidas fotoeletroquímicas nos filmes.

4. CONCLUSÕES

As análises realizadas são satisfatórias em cima do objetivo proposto. Os filmes preparados se mostraram de boa qualidade e os resultados indicaram que a orientação de crescimento do óxido é influenciada pelo pH da solução, e, concordando com estudos anteriores, se concluiu que a orientação preferida dos cristais é a (111) em valores mais altos de pH. Essa preferência está relacionada com a densidade de átomos de oxigênio no respectivo plano. Ainda, filmes de Cu_2O com orientação preferencial (111), podem proporcionar melhoria de desempenho em células solares. Portanto, os filmes eletrodepositados sobre CDtrodos são promissores para o uso em camadas de absorção de energia de placas formadas por células solares.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

BRANDT et al. Electrodeposition of Cu_2O : growth, properties, and applications. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 21, n. 7, p. 1999-2020, 2017.

HSSI et al. Growth and characterization of Cu_2O for solar cells applications. **AIP Conference Proceedings**, v. 2056, p. 2-8, 2018.

SANTOS et al. Gold leaf: From gilding to the fabrication of disposable, wearable and low- cost electrodes. **Talanta**, v. 179, p. 507-511, 2018.

TRAN et al. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ heterojunction thin-film solar cells: the effect of electrodeposition condition and thickness of Cu_2O . **Thin Solid Films**, v. 661, n. 04, p. 132-136, 2018.

YANG, Y. **Electrodeposition of p-Type Cuprous Oxide and its Application in Oxide Solar Cells**. 2017. 177f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Curso de pós-graduação em Engenharia Química. Universidade de Waterloo.

YANG; PRITZKER; LI. Electrodeposited p-type Cu_2O thin films at high pH for all-oxide solar cells with improved performance. **Thin Solid Films**, p. 42-53, 2019.