



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA**  
**GRUPO DE ELETROQUÍMICA**

**Ligas de zinco de interesse tecnológico: estudo do**  
**revestimento anticorrosivo ZnAl e da**  
**eletrodeposição do semicondutor ZnTe**

**Paulo Sérgio Gomes da Silva**

**FORTALEZA - CEARÁ**

**2006**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Ana Cristina A. Ursulino Melo CRB-3/572

S5821 Silva, Paulo Sérgio Gomes da  
Ligas de zinco de interesse tecnológico: estudos do revestimento anticorrosivo ZnAl e da eletroposição do semicondutor Znte / Paulo Sérgio Gomes da Silva , 2005.  
115f. il., color. enc.

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto  
Tese (Doutorado em Química Inorgânica - Universidade Federal do Ceará , Fortaleza, 2005.

1.Zinco 2. Corrosão 3. Semicondutor 4.Eletroquímica  
5.Energia solar I. Lima Neto, Pedro de (orient.) II.Título

CDD 546

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA  
GRUPO DE ELETROQUÍMICA

**Ligas de zinco de interesse tecnológico:**  
**estudo do revestimento anticorrosivo ZnAl e da**  
**eletrodeposição do semicondutor ZnTe**

**TESE DE DOUTORADO**

**Paulo Sérgio Gomes da Silva**

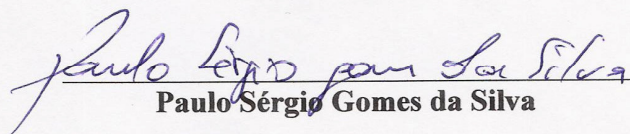
Tese de doutorado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito para obtenção do título de Doutor em Química Inorgânica

**Orientador:** Pedro de Lima Neto

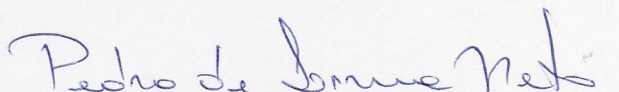
FORTALEZA - CEARÁ

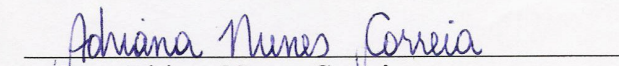
2006

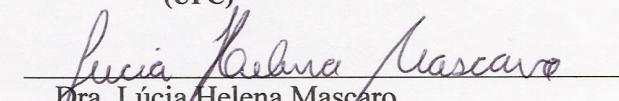
Esta Tese foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

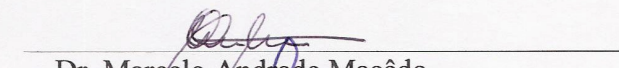
  
Paulo Sérgio Gomes da Silva

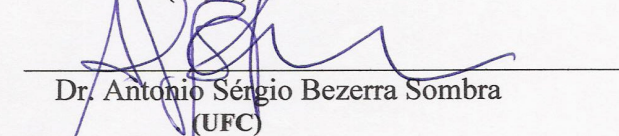
Tese aprovada em: 14/03/2006

  
Dr. Pedro de Lima Neto  
(Orientador-UFC)

  
Dra. Adriana Nunes Correia  
(UFC)

  
Dra. Lúcia Helena Mascaro  
(UFSCar)

  
Dr. Marcelo Andrade Macêdo  
(UFSE)

  
Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra  
(UFC)

A Deus pela minha existência.

À minha esposa Cláudia e aos meus filhos Vítor e Taís, pela compreensão e  
companheirismo nas tantas ausências em função deste trabalho.

Aos meus pais Francisco e Maria Clea, a quem agradeço tudo o que sou.

A todos meus irmãos por tantas ajudas e apoio incondicional.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Dr. Pedro de Lima Neto pela orientação e interesse com que acompanhou este trabalho.

À professora Dr. Adriana Nunes Correia pelo apoio e revisão contextual deste trabalho.

Ao professor Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu pela liberação do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFC.

Ao professor Dr. Marcos Antônio Araújo Silva pela liberação irrestrita do Laboratório de Filmes Finos do Departamento de Física da UFC.

Ao professor Dr. José Alexander de King Freitas e Ricardo R. P. dos Santos pela liberação do Laboratório de Microscopia Atômica do Departamento de Física da UFC.

Ao professor Dr. Lúcio Wanderley Vasconcelos pelo apoio e revisão contextual deste trabalho.

Ao professor Dr. Walney da Silva Araújo pela contribuição na realização de parte deste trabalho.

Aos membros do Grupo de Eletroquímica (GE) do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da UFC: Ionete, Cosmelina, Regilany, Regina, Gecílio, Marcelo Parente, Rafael Portela, Adriana Oliveira, Marcelo Façanha, Bruno, Fábio Jr., Juliana, Gustavo, Célia, Sanderlir, Janaína, Josenir, Alexandra, Alexander e Roger, pelo companheirismo e boa convivência no laboratório, grupo ao qual eu pertencço.

Em especial aos amigos do GE: Gecílio, Marcelo Parente e Rafael Portela pelas tantas ajudas e discussão deste trabalho.

Aos bolsistas do LACAM: Waydson, Flávio Herculano, Nélio, Jean, Marcelo, Claudioberto, Yarly, Éder, Daércio e John Winston pela contribuição na realização de parte deste trabalho e à boa amizade.

Aos amigos do Laboratório de Filmes Finos: Leonardo José, Isaías e Joana, pela contribuição na realização de parte deste trabalho e à boa amizade.

Ao professor Dr. José Francisco Julião e a Mário Bastos, técnico responsável pelo laboratório da NATUCELL.

À FAE (Ferragens e Aparelhos Elétricos) que nos cedeu o laboratório de para os testes de *salt spray*.

À CSN (Companhia Siderúrgica Nacional) que nos cedeu as amostras para realização da primeira parte deste trabalho.

Aos amigos Marcelo Antônio, Dilton e Israel pela convivência e boa amizade.

Aos colegas do Curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Ao CENTEC, em especial ao diretor da unidade-Sobral: Sílvio Carlos e ao coordenador do curso de Tecnologia de Alimentos Raimundo Maciel, pela liberação e compreensão em função da conclusão deste trabalho.

Ao amigo e secretário do curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica, José Orlando, pelo bom atendimento e presteza.



## SUMÁRIO

RESUMO .....	xi
ABSTRACT .....	xiii
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO I.....	4
Estudo do Comportamento Eletroquímico do Revestimento Zn-55Al.....	5
1.1 – Introdução.....	5
1.2 - Estado da Arte.....	8
1.3 – Objetivos.....	11
1.4 – Procedimento Experimental.....	12
1.4.1 – Amostras.....	12
1.4.2 - Caracterização dos revestimentos .....	12
1.4.3 - Célula Eletroquímica .....	13
1.4.4 - A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	14
1.4.5 - Curvas de Polarização .....	15
1.4 6 – Ensaio de corrosão por perda de massa .....	15
1.5 - Resultados e Discussão .....	16
1.5.1 - Caracterização .....	16
1.5.2 – Ensaio de Corrosão .....	19
1.5.2.1 – Curvas de Polarização.....	19
1.5.2.2 – Evolução do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão .....	20
1.5.2.3 – Espectroscopia de impedância Eletroquímica (EIE) .....	21
1.5.2.4 – Morfologia do galvalume após os ensaios de corrosão acelerados.....	24
1.5.3 – Ensaio de corrosão atmosférica.....	26
1.5.3.1 – Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) .....	27
1.5.3.2 – Evolução do potencial de circuito aberto com o tempo de exposição em atmosfera marinha .....	27
1.5.3.3 – Morfologia após os ensaios de corrosão em atmosfera marinha...28	
1.5.4 – Ensaio de corrosão por perda de massa .....	30

1.6 – Conclusões .....	32
CAPÍTULO II.....	33
Preparo e caracterização de filmes finos transparente condutores de SnO <sub>2</sub> :F sobre vidro comum .....	34
2.1 – Introdução.....	34
2.2 – Revisão Bibliográfica .....	36
2.3 – Objetivo .....	38
2.4 – Procedimento experimental para obtenção de vidro condutor.....	38
2.4.1 – Preparo do substrato de vidro comum.....	39
2.4.2 – Preparo da solução precursora para obtenção do TCO .....	39
2.4.3 – A Técnica de <i>spray pyrolysis</i> .....	39
2.4.4 – Preparação do vidro condutor (TCO).....	39
2.4.5 – Caracterização do TCO .....	40
2.5 - Resultados e discussão.....	41
2.5.1 - Obtenção de TCO .....	41
2.5.2 - Medidas eletroquímicas e estabilidade química do TCO.....	43
2.5.3 - Caracterização física e química do TCO .....	45
2.5.4 – Medida de transmissão óptica do TCO.....	47
2.6 - Conclusões.....	48
CAPÍTULO III.....	50
Estudo voltamétrico do zinco (Zn) e telúrio (Te), obtenção e caracterização de filmes espessos semicondutores de ZnTe sobre substrato de vidro condutor.....	51
3.1 – Introdução.....	51
3.1.1 - Técnica eletroquímica .....	55
3.1.2 – Semicondutores.....	58
3.2 – Revisão Bibliográfica .....	66
3.3 – Objetivos.....	70
3.3.1 – Objetivo Geral.....	70
3.3.2 – Objetivos Específicos .....	70
3.4 - Metodologia de eletrodeposição de ZnTe .....	70

3.4.1 – Reagentes e soluções .....	70
3.4.2 - Preparo do substrato para eletrodeposição de ZnTe .....	71
3.4.3 - Processo de eletrodeposição .....	71
3.4.4 – Célula eletroquímica .....	72
3.5 - Resultados e discussão.....	73
3.5.1 - Obtenção do filme ZnTe .....	74
3.5.2 - Caracterização física e química dos filmes Zn, Te e ZnTe sobre TCO.....	76
3.5.3 – Identificação das fases por raios-X.....	88
3.5.4 – Caracterização Óptica .....	89
6.0 - Conclusões.....	91
7.0 - Perspectivas .....	92
8.0 – Referências Bibliográficas .....	93

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 (a) - Microestrutura do revestimento galvalume onde observa-se o aspecto de mosaico brilhante <sup>5</sup> .....	6
Figura 1.1 (b) - Microestrutura do revestimento galvalume onde observa-se os dendritos ramificados de Al e a região interdendrítica <sup>5</sup> .....	7
Figura 1.1 (c) – Microestrutura da secção transversal do revestimento galvalume os dendrito de alumínio ( <b>A</b> ), as regiões ricas em zinco ( <b>B</b> ) e uma pequena dispersão de partículas de silício ( <b>C</b> ) <sup>5</sup> .....	7
Figura 1.2 - Diagrama esquemático da secção transversal enfatizando as três regiões <b>A, B e C</b> <sup>5</sup> .....	8
Figura 1.3 - Diagrama esquemático da célula eletroquímica utilizada.....	13
Figura 1.4 - Diagrama esquemático do sistema experimental utilizado.....	14
Figura 1.5 - Esquema da amostra preparada para exposição na câmara de <i>salt spray</i> .....	16
Figura 1.6 (a) – MEV - Morfologia superficial do Zn-55Al como recebido.....	17
Figura 1.6 (b) - MEV - Morfologia em secção transversal do Zn-55Al como recebido.....	17
Figura 1.7 - Difratoograma de raios-X do revestimento Zn-55Al como recebido .....	18
Figura 1.8 - Espectro de EDX do Zn-55Al como recebido.....	19
Figura 1.9 - Curvas de polarização em meio de sulfato-1 e cloreto-2 ( <b>a</b> ) do revestimento Zn-55Al e do ( <b>b</b> ) revestimento Zn, corrigida para escala do EPH.....	20
Figura 1.10 - Evolução do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão em meio de (1) sulfato $10^{-2}$ M e (2) cloreto $10^{-2}$ M.....	21
Figura 1.11(a) - Evolução dos diagramas de impedância com o tempo de imersão em meio de cloreto $10^{-2}$ M. ....	22
Figura 1.11(b) - Evolução dos diagramas de impedância com o tempo de imersão em meio de cloreto $10^{-2}$ M no primeiro dia de imersão. ....	22
Figura 1.12(a) - Evolução dos diagramas de impedância com o tempo de imersão em meio de sulfato $10^{-2}$ M.....	23

Figura 1.12(b) - Evolução dos diagramas de impedância com o tempo de imersão em meio de sulfato $10^{-2}$ M no primeiro dia de imersão. ....	23
Figura 1.13 - Evolução da resistência de polarização ( $R_p$ ) do Zn-55Al em meio de sulfato e cloreto $10^{-2}$ M. ....	24
Figura 1.14(a) - MEV - Morfologia superficial do Zn-55Al após os testes de imersão.....	25
Figura 1.14(b) – MEV - Morfologia em secção transversal do Zn-55Al após os testes de imersão. ....	25
Figura 1.15 - Evolução dos diagramas de impedância com o tempo de exposição em atmosfera marinha. ....	27
Figura 1.16 - Evolução do potencial de circuito aberto com o tempo de exposição em atmosfera marinha. ....	28
Figura 1.17(a) – MEV - Morfologia superficial do Zn-55Al em exposição de atmosfera marinha, destacando o ataque localizado nas regiões interdendríticas após 14 meses. ....	29
Figura 1.17(b) – MEV - Morfologia em secção trasnsversal do Zn-55Al em exposição de atmosfera marinha após 36 meses. ....	29
Figura 1.18 – Gráfico comparativo da variação de perda de massa para as amostras ZnFe, Zn e Zn-55Al em triplicata, mostrando os valores médios e relativos de perda de massa. ....	31
Figura 1.19 – MEV - Morfologia superficial típica das amostras (a) ZnFe, (b) Zn e (c) Zn-55Al com um aumento de 1000x, antes dos ensaios de perda de massa.....	31
Figura 2.1 - Diagrama esquemático do sistema de <i>spray pyrolysis</i> .....	38
Figura 2.2 - Diagrama de blocos do esquema para obtenção das medidas de transmitância. ....	40
Figura 2.3 - Voltametria cíclica para a superfície do TCO a 10 mV/s em $H_2SO_4$ 1,0 M.....	44
Figura 2.4 – MEV - Morfologia superficial para o TCO obtido. ....	45
Figura 2.5 - Análise por EDX para o TCO. ....	46

Figura 2.6 - Morfologia superficial para o TCO ( $36 \Omega/\square$ ) obtida por AFM. (a) superfície do vidro comum, (b) camada de $\text{SnO}_2$ depositada sobre o vidro comum, (c) ampliação 2D (plana) e (d) ampliação 3D (tridimensional) de (b).....	47
Figura 2.7 - Espectro de transmitância do TCO .....	48
Figura 3.1 - Representação esquemática de uma célula fotovoltaica.....	53
Figura 3.2 - Voltamograma ilustrando características de eletrólitos típicos para a deposição de metais em substrato semiconductor <sup>38</sup> .....	56
Figura 3.3 - Diagrama de Pourbaix do $\text{ZnTe}^{41}$ .....	58
Figura 3.4 - Condutividade típica para os sólidos <sup>35</sup> .....	59
Figura 3.5 - Diagrama ilustrando os orbitais atômicos 3s e 3p do Si, os híbridos $sp^3$ , os orbitais moleculares ligantes e antiligantes e a formação da BV e a BC <sup>47</sup> .....	62
Figura 3.6 - Diagrama ilustrando os orbitais atômicos ns e np do As, os híbridos $sp^3$ , os orbitais moleculares ligantes e antiligantes e a formação da BV e a BC <sup>46 47</sup> .....	63
Figura 3.7 - Ilustração de uma célula unitária de Si com representação das ligações químicas e a dimensão do parâmetro de rede (a) <sup>47</sup> .....	63
Figura 3.8 - Valores de banda proibida ( $E_g$ ) e de parâmetros de rede de vários semicondutores e de suas ligas <sup>46</sup> .....	64
Figura 3.9 - Posição do nível de Fermi em materiais intrínseco, tipo N e tipo P, usando como referência o nível de Fermi intrínseco <sup>47</sup> .....	66
Figura 3.10 - Desenho esquemático do sistema eletroquímico usado para a eletrodeposição dos filmes. (a) célula eletroquímica de três eletrodos, (b) potenciostato, (c) microcomputador e (d) chapa aquecedora com agitador magnético.....	72
Figura 3.11 - Diagrama esquemático da célula eletroquímica utilizada na eletrodeposição dos filmes $\text{ZnTe}$ e nos ensaios eletroquímicos. ....	73
Figura 3.12 - Voltametria cíclica de Zn e Te sobre TCO a 10 mV/s a temperatura ambiente. ....	74
Figura 3.13 - Ampliação da voltametria cíclica de Zn e Te a 10 mV/s em temperatura ambiente, na região de interesse de formação de $\text{ZnTe}$ .....	76

Figuras 3.14 – MEV - Morfologia superficial de Zn e Te sobre TCO para eletrodepósito obtido em dois estágios. ....	77
Figura 3.15 - Análise por EDX de Zn e Te sobre TCO para eletrodepósito obtido em dois estágios.....	78
Figura 3.16 - Voltamograma cíclico para a eletrodeposição de ZnTe em pH (2,0; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 e 5,5) a 10 mV/s e temperatura 60°C com agitação sobre TCO.....	82
Figura 3.17 - Variação das correntes de eletrodeposição de ZnTe com o potencial na presença da radiação visível (claro).....	83
Figura 3.18 Variação das correntes de eletrodeposição de ZnTe com o potencial na ausência da radiação visível. ....	84
Figura 3.19 – MEV - Morfologia superficial de Te sobre TCO. ....	85
Figura 3.20 – MEV - Morfologia superficial de Zn sobre TCO. ....	86
Figura 3.21 – MEV - Morfologia superficial de ZnTe sobre TCO. ....	86
Figura 3.22 - Variação percentual de Zn e Te em função do pH. ....	87
Figura 3.23 - Variação da proporção molar em átomos de Te/Zn. ....	87
Figura 3.24 – Difratoograma de raios-X para (A) ZnTe sobre TCO a -0,6V, pH = 4,5, temperatura t = 60°C, sob agitação magnética em 2 h e (B) tratado termicamente a 450°C por 1h.....	88
Figura 3.25 - Espectro de transmitância para ZnTe obtido em pH = 4,5 .....	90
Figura 3.26 - Espectro de transmitância em função da energia (Eg).....	90

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Composição dos produtos de corrosão após os testes de imersão por XRD.....	26
Tabela 2.1 - Resultados das primeiras tentativas de obtenção do TCO.....	41
Tabela 2.2 - Resultados da definição do método de obtenção do TCO a 600°C.....	43
Tabela 3.1 - Tecnologia das células solares.....	53
Tabela 3.2 - Principais semicondutores.....	60
Tabela 3.3 – Concentrações das soluções de Zn <sup>2+</sup> e Te <sup>4+</sup> para obtenção do filme ZnTe. ....	79



## LISTA DE ABREVIATURAS

AFM - *Atomic Force Microscopy*.

BC - Banda de Condução.

BV - Banda de Valência.

CSN - Companhia Siderúrgica Nacional

DRX - Difração de raios-X.

EC - Energia da BC.

ECS - Eletrodo de Calomelano Saturado.

EDR - Eletrodo de Disco Rotatório.

EDX - Energia Dispersiva de raios-X.

EF - Energia do Nível de Fermi.

Eg - Banda de Energia Proibida.

Ei – Energia do nível médio entre entre a BV e BC.

EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

EPH - Eletrodo Padrão de Hidrogênio.

EV – Energia da BV.

FAE - Ferragens e Aparelhos Elétricos.

FRA - *Frequency Response Analyzer*.

GPES - *General Purpose Electrochemical System software*.

Imp - Corrente de Potência Máxima.

Isc - *Current of Short Circuit*.

JCPDS - *Joint Committee of Powder Diffraction Standards*.

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura.

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão.

MSM - Mercúrio Sulfato Mercurioso.

OA - Orbitais Atômicos.

Pm - Potência Máxima.

Semicondutores III-V - Formado por elementos do grupo III B e V A da tabela periódica.

Semicondutores II-VI - Formado por elementos do grupo II B e VI A da tabela periódica.

Semicondutores IV - Formado por elementos do grupo IV A da tabela periódica.

TCO - *Transparent Conducting Oxide* de  $\text{SnO}_2:\text{F}$ .

UV-VIS-NIR – *Ultraviolet - Visible - Near Infrared*.

Voc - *Voltage of Open Circuit*.

Vmp - Voltagem de Potência Máxima.

Zn-55Al - Liga de Zinco com 55% Alumínio em massa.

ZnFe - Liga de Zinco com 10% de Ferro em massa.

Zn - Revestimento de filme de zinco puro.

## RESUMO

### *“Ligas de zinco de interesse tecnológico: estudo do revestimento anticorrosivo ZnAl e da eletrodeposição do semicondutor ZnTe”.*

O presente trabalho consiste no estudo de revestimentos funcionais com aplicação industrial nos setores metal-mecânico e energia. Para isto, foram estudados revestimentos de ZnAl, como camada protetora contra a corrosão, e realizado o desenvolvimento e a caracterização do revestimento (filme) semicondutor ZnTe para o aproveitamento da energia solar. Adicionalmente, foi desenvolvido um revestimento (filme fino) transparente condutor SnO<sub>2</sub>:F, depositado sobre vidro comum, para ser usado como substrato na eletrodeposição do filme ZnTe.

O estudo de corrosão do revestimento Zn-55Al (galvalume), depositado sobre substrato de aço carbono, foi feito como parte da caracterização de materiais tecnológicos que estão sendo produzidos no Brasil. O filme semicondutor policristalino de ZnTe foi produzido por técnica eletroquímica, bem como a sua caracterização básica por voltametria cíclica e cronoamperometria. O substrato transparente condutor foi produzido por *spray pyrolysis* a partir de parâmetros operacionais definidos no próprio laboratório. A produção do substrato transparente condutor foi feita por ser uma técnica ainda inexistente em processos industriais e comerciais no Brasil, tendo que ser importado.

Foram usadas técnicas eletroquímicas para o estudo de corrosão do revestimento industrial Zn55Al, obtenção e caracterização do ZnTe e estabilidade química do SnO<sub>2</sub>:F.

A caracterização morfológica foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Associada ao MEV pode-se citar a técnica de Energia Dispersiva de raios-X (EDX) como uma técnica semi-quantitativa e semi-qualitativa na complementação do estudo morfológico. A técnica de difração de raios-X (DRX) foi utilizada como técnica qualitativa e estrutural que esclareçam as informações obtidas por MEV e EDX. A

caracterização ótica dos filmes SnO<sub>2</sub>:F e ZnTe foi feita por transmitância na faixa do visível, que é a faixa de operação para sistemas fotovoltaicos.

Foi observado que o revestimento Zn55Al, mesmo com um potencial de corrosão menor que o zinco puro, apresentou maior resistência à corrosão devido à formação de camada passivante e que o processo de corrosão inicia-se nas regiões interdendríticas, ricas em zinco com formação microrrachaduras. Este comportamento foi comparativo entre os testes acelerados em meio aquoso, em atmosfera marinha e avaliação por perda de massa.

Na obtenção dos filmes ZnTe, foi observado que no pH = 4,5 ocorre a formação do filme de estequiometria 1:1 a um potencial -0,60V (versus Ag/AgCl), e temperatura de 60°C, ao abrigo da luz visível (escuro). Adicionalmente, por medidas de transmitância, foi determinado o gap de energia (E<sub>g</sub>) de 2,44 eV, com  $\lambda_{\text{máx}} = 702,3\text{nm}$ , condição satisfatória para o uso em janelas de conversão fotovoltaica.

Os filmes de SnO<sub>2</sub>:F apresentaram transmitância máxima de 92,27% em  $\lambda = 682\text{nm}$  e resistência média de superfície de  $30 \pm 10 \Omega/$  . Por outro lado, foi observado por voltametria cíclica, uma boa estabilidade eletroquímica em meio ácido (pH = 1) por voltametria cíclica.

## ABSTRACT

The present work consists of the functional coatings study with industrial application in the sectors metal-mechanic and energy. For this, coatings of ZnAl had been studied, as protective layer against the corrosion and carried through the development and the characterization of the coatings (film) ZnTe semiconductor for use to advantage of the solar energy. Additionally, an coatings was developed (fine film) transparent  $\text{SnO}_2\text{:F}$  conductor, deposited on common glass, to be used as substratum in the electroplating of the ZnTe film.

The study of corrosion of the Zn5Al coatings (galvalume), deposited on steel, it was made as part of the characterization of technological materials that are being produced in Brazil. The film polycrystalline semiconductor of ZnTe was produced by electrochemical technique as well as its basic characterization by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The conducting transparent substratum was produced by spray pyrolysis from defined operational parameters in our laboratory. The production of the conducting transparent substratum was made by being one still inexistent technique in industrial and commercial processes in Brazil, having that to be mattered.

They had been used electrochemical techniques for the study of corrosion of the industrial coatings Zn5Al, attainment and characterization of the ZnTe and chemical stability of the  $\text{SnO}_2\text{:F}$ . The morphologic characterization was made by scanning electron microscopy (MEV), and the compositional measurements by EDX to complementation of the morphologic study. The technique of DRX, was used as qualitative and structural studies to complement the information gotten for MEV and EDX. The characterization optics of the films  $\text{SnO}_2\text{:F}$  and ZnTe was made by transmittance in the band of the visible, that it is the band of operation for photovoltaic systems.

It was observed that the Zn5Al coatings, with a less potential of corrosion than pure zinc, presented greater resistance to the corrosion due formation of passiveness

layer and the corrosion process initiated in the interdendritic regions, rich in zinc with cracks formation. This behaviour was comparative as well as immersion tests and sea atmospheric tests and evaluation for loss of mass.

An stoichiometric ZnTe films, it was observed that in pH = 4.5 the formation of the film of stoichiometry 1:1 at -0,60V (vs. Ag/AgCl), and temperature of 60°C, on the absence of the visible light. Additionally, by measures of transmittance was determined the energy gap of 2.4 eV, with  $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 702.3\text{nm}$ , satisfactory condition for the use in windows of photovoltaic conversion.

The films of SnO<sub>2</sub>:F had presented maximum transmittance of 92.27% in  $\lambda = 682 \text{ nm}$  and average resistance of surface of  $30 \pm 10 \ \Omega/$  . On the other hand, it was observed an electrochemical stability in acid medium (pH = 1) by cyclic voltammetry.

## INTRODUÇÃO

O aumento da necessidade de materiais de alta tecnologia com características específicas para aplicações nas mais variadas áreas tem despertado interesse por materiais que, aplicados como revestimento ou camadas superficiais, apresentem propriedades específicas diferentes do material base. A aplicação destas camadas e/ou a modificação de superfícies para produzir propriedades específicas como fricção, erosão, dureza; proteção contra a corrosão; propriedades ópticas e eletro-ópticas incluindo reflexão, absorção seletiva e eletroluminescência, têm sido alvo de novas tecnologias. Além de outras áreas interrelacionadas incluindo camadas de barreiras térmicas, controle de condutividade, em aplicações biomédicas, etc.. Estas camadas, ou revestimentos funcionais ou filmes finos, podem ser condutores, semicondutores ou isolantes.<sup>1, 2</sup>

O revestimento de materiais por filmes finos tem-se revelado uma das formas mais versáteis de melhorar o seu desempenho nas mais diversas situações. Os exemplos dos filmes finos protetores, decorativos, para a microelectrônica, entre outros, são particularmente ilustrativos do sucesso desta tecnologia. Em termos de compreensão dos fenômenos envolvidos, inúmeras relações têm sido feitas acerca da melhor combinação de materiais a usar como revestimento e a sua relação com as propriedades que se pretende vir a atingir. De modo a atingir este objetivo, a preparação do filme, assim como o controle de qualidade do mesmo, são fatores primordiais para o desenvolvimento de qualquer sistema baseado no revestimento de uma superfície, assim como de algumas das técnicas de caracterização mais importantes de acordo com a aplicação específica de cada revestimento.

Os processos de formação dos filmes podem ser divididos em dois grupos fundamentais:

- a) crescimento dos filmes pela reação da superfície do substrato com as substâncias presentes no ambiente de processo;
- b) crescimento dos filmes por deposição sem reação com o substrato.

O grupo b pode ser subdividido em três subgrupos:

1 - deposição química a partir da fase vapor: neste processo, denominado CVD (*Chemical Vapor Deposition*), os filmes são formados pela reação química de espécies convenientes na superfície do substrato. Quando o processo é utilizado para formar filmes monocristalinos ele é denominado epitaxia.

2 - deposição física a partir da fase vapor: neste processo as espécies do filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (*Sputtering*) e como vapor deslocam-se até o substrato onde se condensam na forma de um filme. O ambiente de processo é mantido em baixa pressão.

3 - deposição a partir de líquidos: neste processo os filmes são formados por recristalização ou por reação química espontânea ou eletroquímica(induzida) da espécie de interesse na superfície do substrato<sup>3</sup>.

Nesta tese foram estudados os filmes obtidos por deposição a partir de líquidos: Zn-55Al por imersão a quente (recristalização) e ZnTe obtido por eletrodeposição.

Dentre os vários processos de formação destes filmes, a eletrodeposição apresenta diversas vantagens por permitir controles de formação estequiométrico, de nucleação e crescimento cristalino, espessura, condições de operação principalmente em temperatura ambiente ( $\sim 30^\circ\text{C}$ ), bem como em temperaturas elevadas e também pelo baixo custo de operação e manutenção.

Adicionalmente, a aplicação da eletroquímica na formação e caracterização dos materiais é de grande relevância, onde pode-se tanto desenvolver como caracterizar materiais, utilizando inúmeras técnicas com base no fluxo de elétrons e o potencial elétrico a ele associado seja ele induzido ou espontâneo, pode-se ainda avaliar o efeito temporal do potencial elétrico aplicado relativo á freqüência deste em que cada classe de material é ativo, portanto, trata-se de uma técnica espectroscópica.

Este trabalho será apresentado em três capítulos, onde cada capítulo representa uma fase do seu desenvolvimento, os quais estão distribuídos da seguinte forma:



CAPÍTULO I - Estudo do comportamento eletroquímico do revestimento ZnAl;

CAPÍTULO II - Preparo e caracterização de filmes finos transparente condutores de SnO<sub>2</sub>:F sobre vidro comum;

CAPÍTULO III - Estudo voltamétrico do zinco (Zn) e telúrio (Te), obtenção e caracterização de filmes espessos semicondutores de ZnTe sobre substrato de vidro condutor .

# **CAPÍTULO I**

## **Estudo do Comportamento Eletroquímico do Revestimento Zn-55Al**

### **1.1 – Introdução**

A formação de revestimentos de zinco e ligas de zinco em aço carbono é uma das técnicas de processamento mais usadas comercialmente para proteção contra a corrosão atmosférica<sup>4</sup>. Devido às novas aplicações na indústria automotiva e construção civil, pesquisas tecnológicas têm sido feitas buscando otimizar todos os aspectos do processo de zincagem, bem como o no desenvolvimento de novos tipos de revestimento zinco e ligas de zinco.

Com o objetivo de desenvolver uma liga de zinco com melhor desempenho contra a corrosão em comparação ao zinco puro, foi desenvolvida a liga Zn-Al, que combina a proteção galvânica do zinco com a formação de camada passivante do alumínio.

Comercialmente já existem dois tipos de revestimentos de liga Zn-Al: galvanizado Zn-5Al e galvalume Zn-55Al. Estes revestimentos formados por ligas Zn-Al, são obtidos por imersão à quente, onde a proporção de Zn-Al fundidos é definida no banho de imersão<sup>5</sup>. A temperatura do banho depende da composição da camada a ser formada. Para revestimentos de zinco puro (Al < 0,3%) a temperatura é mantida entre 445°C a 455°C, para galvanizado (Al = 5%), que é uma composição eutética, a temperatura usual é mantida em 425°C, enquanto que para galvalume (Al = 55%), a temperatura usual é mantida a 600°C.

O revestimento Zn-55Al é produzido por imersão à quente em banho de Zn e Al fundidos, à temperatura de 600° C. A este banho é adicionado 1,6 % de silício (Si) para controlar o crescimento da liga Zn-Al e evitar o ataque à cuba de fusão por formação da liga Al-Fe-Zn. Este revestimento apresenta uma microestrutura que resulta de uma fase rica em Al solidificado primeiro, formando uma rede de dendritos. A região interdendrítica é preenchida por uma fase rica em Zn e uma fase intermetálica ternária Al-Fe-Zn na interface revestimento/substrato.

A Figura 1.1 apresenta a morfologia superficial do revestimento Zn-55Al. Segundo Marder<sup>5</sup>, a Figura 1(a) mostra uma superfície com aspecto de um mosaico brilhante, que consiste de grãos de Al, semelhante à superfície do revestimento Zn puro. Figura 1(b) mostra estes grãos são formados por dendritos ramificados de Al, com a presença de Zn nas regiões interdendríticas. A Figura 1(c) mostra a morfologia da secção transversal que apresenta três características bem definidas onde pod-se observar os dendrito de alumínio (**A**), as regiões ricas em zinco (**B**) e uma pequena dispersão de partículas de silício (**C**). Este autor reporta ainda que os dendritos de Al contém aproximadamente 18% de Zn. A figura 1.2 apresenta um diagrama esquemático da secção transversal enfatizando as três regiões **A**, **B** e **C**<sup>5</sup>.

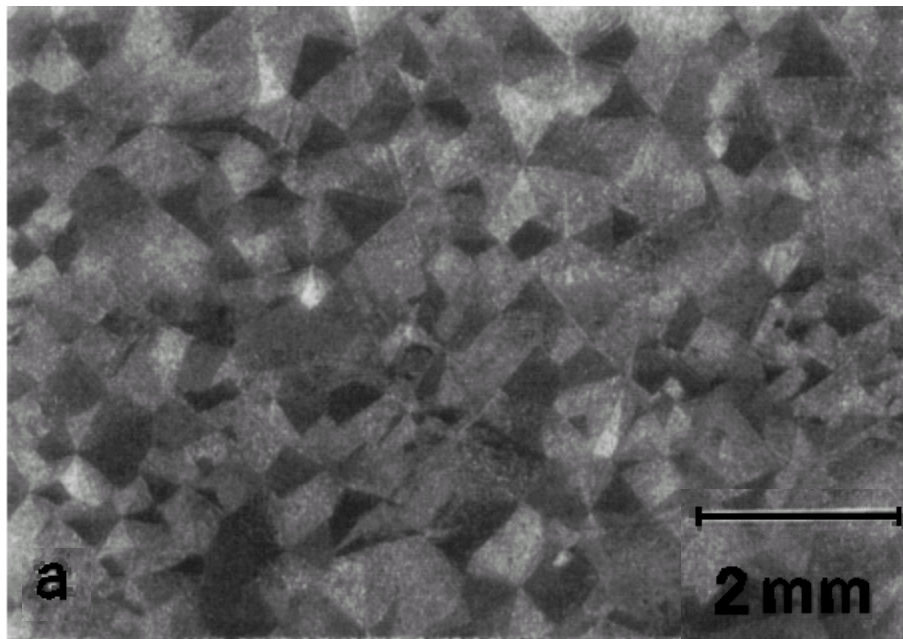


Figura 1.1 (a) - Microestrutura do revestimento galvalume onde observa-se o aspecto de mosaico brilhante<sup>5</sup>.

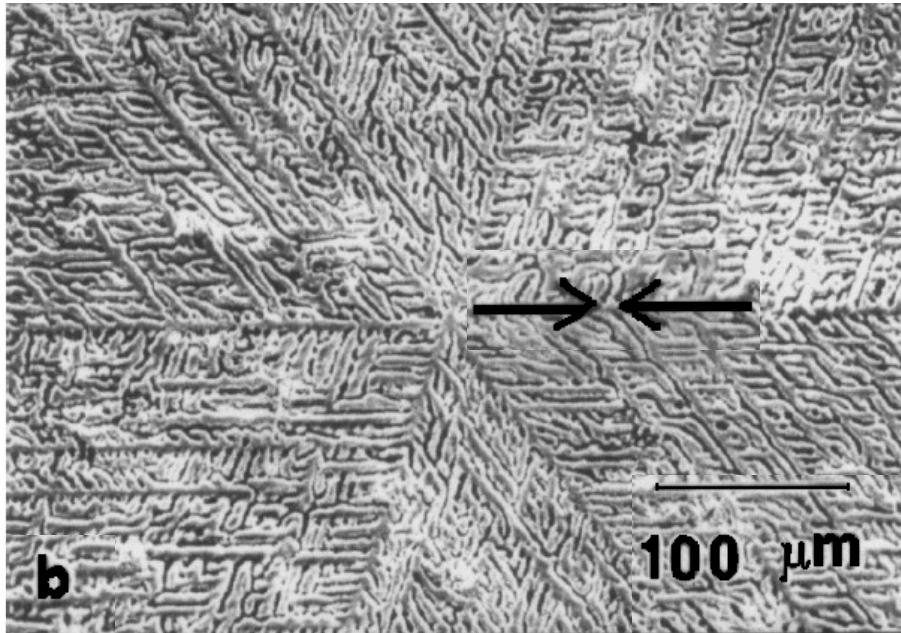


Figura 1.1 (b) - Microestrutura do revestimento galvalume onde observa-se os dendritos ramificados de Al e a região interdendrítica<sup>5</sup>.

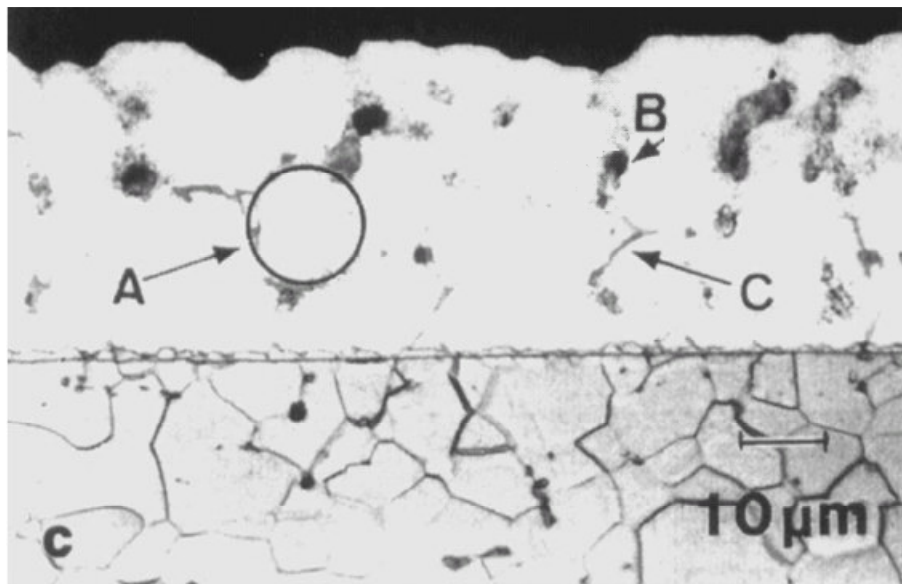


Figura 1.1 (c) – Microestrutura da secção transversal do revestimento galvalume os dendrito de alumínio (A), as regiões ricas em zinco (B) e uma pequena dispersão de partículas de silício (C)<sup>5</sup>.

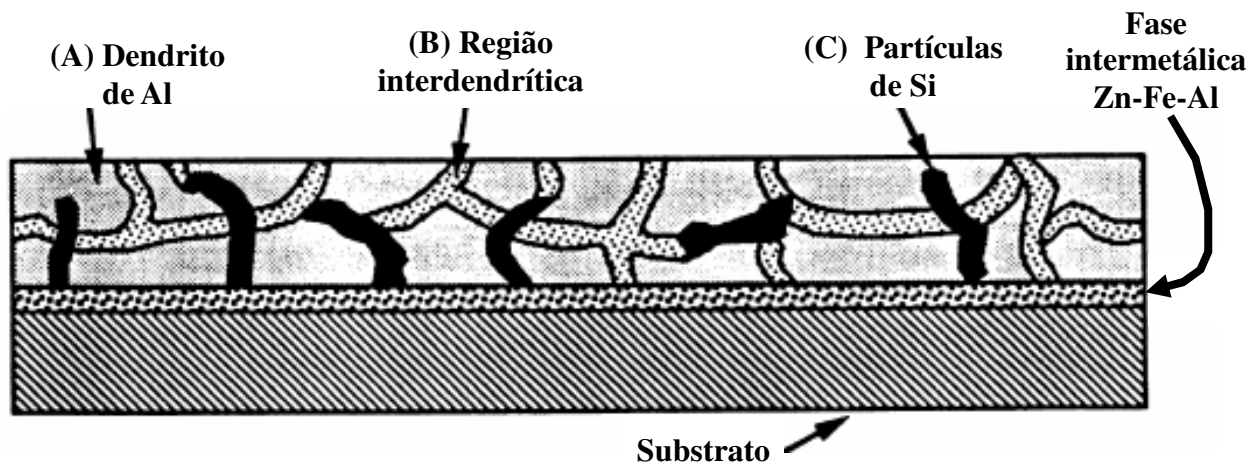


Figura 1.2 - Diagrama esquemático da secção transversal enfatizando as três regiões **A**, **B** e **C**<sup>5</sup>.

O revestimento de liga Zn-55Al, é utilizado principalmente como revestimento para aço baixo carbono. Esta liga combina os efeitos individuais de resistência à corrosão atmosférica e durabilidade do alumínio com a proteção galvânica do zinco em um único revestimento.

Segundo Marder<sup>5</sup>, o processo de corrosão ocorre preferencialmente pelo ataque nas regiões ricas em zinco, promovendo proteção sacrificial, seguida da formação de um filme passivante de óxido e/ou hidróxido de alumínio. Entretanto, poucos são os estudos encontrados na literatura sobre a corrosão deste revestimento em meio aquoso por técnicas eletroquímicas. Assim, o objetivo deste trabalho é realizar o estudo eletroquímico deste revestimento em meio aquoso por ensaios acelerados de corrosão e compará-los aos ensaios de corrosão atmosférica e por perda de massa em câmara de salt spray.

## 1.2 - Estado da Arte

Marder<sup>5</sup> constatou que os revestimentos de Zn mesmo apresentando maior proteção galvânica, após 30 anos de exposição em atmosfera marinha, rural e industrial, o revestimento Zn-55Al apresentou-se duas vezes mais durável que Zn de

mesma espessura. Adicionalmente, foi observado que o processo de corrosão ocorre inicialmente nas regiões interdendríticas que exibe proteção galvânica. Por outro lado, com a continuidade do processo corrosivo, os produtos de corrosão ficam retidos nestas regiões e agem posteriormente como barreira à corrosão.

*Palma e colaboradores*<sup>6</sup> apresentaram os resultados do estudo de corrosão atmosférica do Zn-55Al em diferentes tipos de atmosfera: na Espanha (rural, marinha e urbana), Brasil (fortemente industrial) e Portugal (marinha), para investigar o mecanismo de corrosão atmosférica por medida de perda de massa com o tempo. Para comparação foram feitos testes paralelos com revestimento de Zn puro. Após 5 anos de exposição, foi determinado que o grau de corrosão no revestimento de Zn chega a ser 4,7 vezes maior que no Zn-55Al (corrosividade de acordo com a Norma ISO 9223). A partir do estudo morfológico por MEV, foi constatado que ocorre um tipo de ataque localizado preferencialmente pelas regiões interdendríticas que são regiões ricas em Zn confirmadas por EDX.

*Ballester e colaboradores*<sup>7</sup> estudaram a variação na resistência à corrosão do revestimento de Zn-55Al após deformação (sob tração até 10 ou 15% de seu comprimento inicial) ou dobramento (90° ou 180°) e a influência do tratamento térmico a 200°C e 360°C durante 16h. Foi observado que após deformação desse material, aparecem microtrincas. Por meio das técnicas de Extrapolação de Tafel e de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, observaram a redução da resistência à corrosão. O tratamento térmico a 360°C favorece a difusão de átomos de zinco para o interior das trincas e recupera parcialmente a resistência à corrosão das amostras deformadas, entretanto, as amostras dobradas não apresentaram melhora. O tratamento térmico a 200°C reduz ainda mais a resistência à corrosão após a deformação ou dobramento.

*Seré e colaboradores*<sup>8</sup> desenvolveram um estudo comparativo dos revestimentos Zn-55Al e Zn em câmara de *salt spray* (Norma ASTM B 117/85), teste de câmara úmida (Norma ASTM D 2247/94) e imersão em solução de NaCl 3% (~1

mol dm<sup>-3</sup>). Foi feita a caracterização morfológica das amostras como recebidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e qualitativa por energia dispersiva de raios-X (EDX) e difração de raios-X (DRX) e constatou-se que os resultados estavam em acordo com a literatura existente<sup>9</sup>. Das análises de *salt spray* foi constatado que após 5h de exposição o revestimento Zn apresentou visível estado de corrosão tendo como principal produto de corrosão Zn<sub>6</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O confirmado por DRX e EDX. Na estrutura de duas fases do revestimento Zn-55Al, após 24h ainda tinha sido evidenciado visivelmente o estado inicial de corrosão, por outro lado, a análise desta superfície por MEV (1500x) mostrou a formação de cristais na região interdendrítica. Foi constatado por DRX que estes cristais eram formados principalmente por hidrozincatos (Zn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O). Comportamento semelhante foi observado para as análises dos produtos de corrosão das amostras imersas em NaCl 3%. Entretanto, após 360h o revestimento Zn já apresentava produtos de corrosão na superfície, enquanto que Zn-55Al apresentava um excelente aspecto superficial brilhante sem produtos de corrosão.

*Panossiana e colaboradores*<sup>10</sup> estudaram a proteção catódica promovida por alumínio e ligas de alumínio obtidas por imersão a quente (*hot dip*) e comparadas com zinco puro a partir dos resultados obtidos no projeto de corrosão atmosférica (*Anticorrosive Protection of Metals in the Atmosphere* - PATINA). Estes estudos foram realizados em vários locais do continente americano de acordo com a capacidade de deposição de íons cloretos (mg Cl<sup>-</sup> m<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>) em cada atmosfera local segundo a ISO 9223<sup>11</sup>. De acordo com esta norma, a deposição de cloretos em cada atmosfera é classificada como baixa (< 20 mg Cl<sup>-</sup> m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>), média-alta (20–100 mg Cl<sup>-</sup> m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>) e muito alta (>100 mg Cl<sup>-</sup> m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>). Estes estudos foram realizados por 3 anos e meio. A partir dos testes realizados, foi observado que as camadas de zinco e ligas ricas em zinco (Zn/5Al e Zn/15Al), proporcionam proteção catódica ao substrato de ferro carbono em todas classificações de atmosfera. Por outro lado, camadas de alumínio e ligas ricas em alumínio (Al-13Si e Zn-55Al) não proporcionam efetiva proteção catódica em atmosfera baixa e média-alta. Somente em atmosfera muito alta é que estas camadas proporcionam proteção catódica desde o início do



experimento. Adicionalmente, foi observado que camadas expostas em atmosfera com a mesma classificação de deposição de íons cloretos apresentaram diferentes comportamentos de proteção catódica. Por outro lado, camadas expostas em atmosferas com diferentes classificações de deposição de íons cloretos apresentaram comportamento de proteção catódica similar.

*Yan Li*<sup>12</sup> estudou o comportamento da superfície do revestimento de liga Zn-Al imerso em solução de NaCl 3,5% (*seawater*). Segundo este autor os produtos de corrosão formados em meio de NaCl 3,5%, que é ligeiramente alcalino, proporcionam proteção contra corrosão por barreira. Análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de raios-X (DRX), revelam a formação de  $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ ,  $Zn_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ ,  $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ ,  $Zn_5(OH)_8Cl_2$  e  $Mg_2Al(OH)_7$ , que formam uma camada homogênea e compacta e que o aumento do tempo de imersão aumenta a cristalinidade e o tamanho de grão destes produtos de corrosão. A formação desta camada homogênea e compacta é atribuída à baixa taxa de nucleação dos produtos de corrosão formando uma camada de grãos ultrafinos. Esta camada de grãos ultrafinos formada por sais complexos básicos insolúveis tem característica nanocristalina que inibe a carga positiva dos ânions na superfície externa, formando uma barreira de proteção contra a corrosão.

### **1.3 – Objetivos**

Neste capítulo o objetivo foi o estudo do comportamento eletroquímico do revestimento Zn-55Al em meio aquoso de cloreto  $10^{-2}$  M e sulfato  $10^{-2}$  M para avaliar a evolução da corrosão por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), curvas de polarização potenciodinâmicas e ensaio de imersão total contínua.

Adicionalmente foi feito ensaio comparativo em atmosfera marinha e por perda de massa.

## **1.4 – Procedimento Experimental**

### **1.4.1 – Amostras**

As amostras utilizadas neste estudo foram cedidas pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), consistindo de chapas de aço baixo carbono revestidas por imersão a quente com liga Zn-55Al.

### **1.4.2 - Caracterização dos revestimentos**

A caracterização física e química foi feita por MEV para a análise morfológica e microestrutural, por EDX para análise qualitativa e semiquantitativa e por DRX para análise das fases cristalográficas presentes no revestimento.

As micrografias de MEV foram obtidas usando um microscópio PHILIPS (modelo XL-30). Para a análise de superfície as amostras foram cortadas nas dimensões de 1cm<sup>2</sup> e levadas direto para o microscópio. Para a análise da seção transversal, as amostras foram cortadas nas dimensões de 1,5cm x 0,5cm embutidas em resina baquelite com posterior polimento em lixa d'água 200, 320, 400, 600 e polimento final com pasta de diamante (1 µm). A seguir, estas foram submetidas ao ataque químico por imersão rápida (6 segundos) em uma solução de nital (HNO<sub>3</sub> a 3% em álcool etílico) para revelação das fases.

As análises de EDX foram obtidas usando um espectrômetro digital EDAX (modelo XL 30) acoplado ao microscópio.

A identificação das fases cristalográficas do revestimento foi feita por Difração de Raios-X usando um difratômetro PHILIPS modelo: X'PERT – PRO (PW3040/60), usando o módulo para filmes finos com radiação incidente a um ângulo fixo (2°) e variação da leitura do ângulo de difração (2θ) de 20° a 80°.

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Eletroquímica - UFC. As análises morfológicas, de composição química e estrutural

por MEV, EDX e DRX respectivamente, foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica - UFC.

Os ensaios de corrosão atmosférica foram realizados na estação de corrosão localizada em Fortaleza.

Os ensaios de perda de massa foram realizados com auxílio de câmara de *salt spray* da FAE (Ferragens e Aparelhos Elétricos) e a remoção dos produtos de corrosão com solução de glicina.

### 1.4.3 - Célula Eletroquímica

A Figura 1.3 mostra um diagrama esquemático da célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos. Um tubo cilíndrico de PVC ( $\varnothing = 84$  mm) colado com cola à base de resina epóxi sobre o eletrodo de trabalho, formou o reservatório para conter o eletrólito. Os eletrodos auxiliar e de referência são fixados em uma tampa sobre o reservatório de modo adequado a entrarem em contato com o eletrólito. Nas amostras onde são feitos os ensaios de imersão contínua também foi feito o monitoramento por EIE, onde pode-se usar uma área mais representativa, tendo em vista que as correntes nestes sistemas são da ordem de  $\mu\text{A}$ .

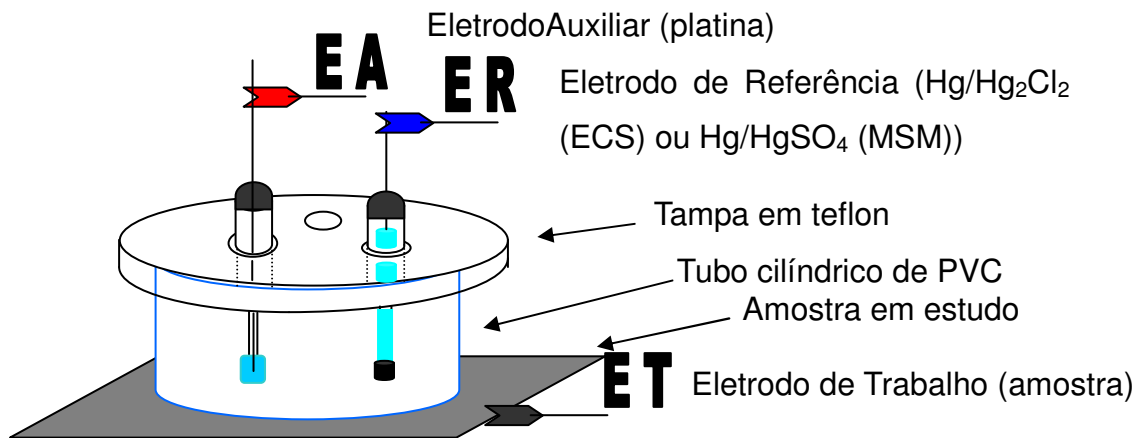


Figura 1.3 - Diagrama esquemático da célula eletroquímica utilizada.

Nos estudos de corrosão foram utilizados dois tipos de eletrodos de referência, um para cada eletrólito. Para o eletrólito de NaCl foi utilizado o eletrodo Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> em KCl saturado (ECS) e para o eletrólito de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi utilizado o eletrodo Hg/HgSO<sub>4</sub> em K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturado (MSM), com potenciais de -0,242 V e -0,615 V respectivamente, em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).

#### 1.4.4 - A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os estudos de corrosão por EIE foram feitos por ensaios de imersão total contínua da área interna da célula, em soluções aquosas de NaCl (VETEC) 10<sup>-2</sup> M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (SYNTH) 10<sup>-2</sup> M. Estes ensaios foram periodicamente monitorados por EIE em potencial de circuito aberto, à temperatura ambiente.

As amostras foram monitoradas por EIE utilizando-se um sistema potenciostato/galvanostato AUTOLAB – PGSTAT30 no modo potenciostático, conectado a um computador e controlado pelo programa FRA (*Frequency Response Analyzer System*) que permite aquisição e tratamento dos dados experimentais. A frequência do potencial aplicado variou em um intervalo de 10 kHz a 4 mHz para as amostras, distribuídos logaritmicamente em 50 pontos, com amplitudes 5 mV. A Figura 1.4 mostra em diagrama esquemático o sistema experimental utilizado.

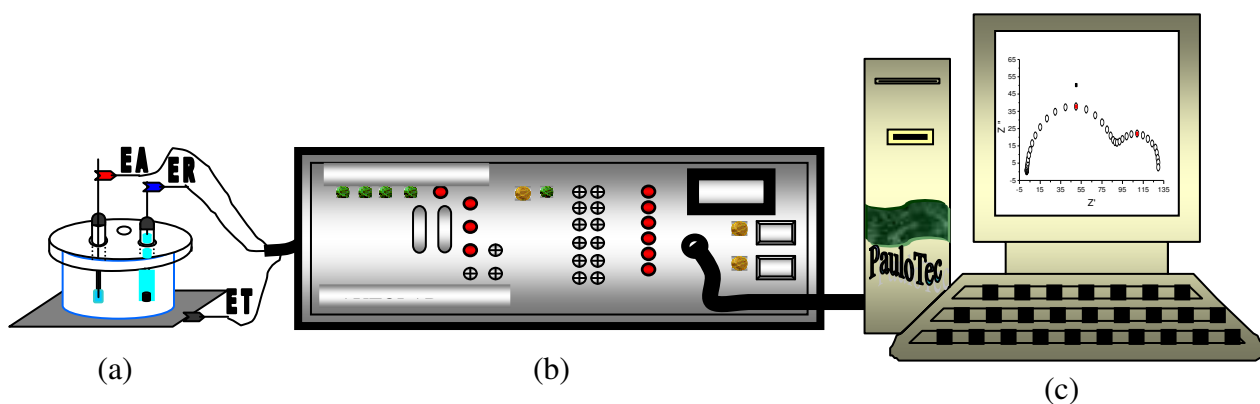


Figura 1.4 - Diagrama esquemático do sistema experimental utilizado.

(a) Célula eletroquímica.

(b) Potenciostato/galvanostato.

(c) Microcomputador com o sistema AUTOLAB (GPES-4 e FRA).

Os ensaios de imersão total foram encerrados quando da observação visual de produtos de corrosão de ferro (corrosão vermelha) na superfície.

#### **1.4.5 - Curvas de Polarização**

As medidas de polarização foram feitas no modo potenciodinâmico a 1 mV/s a 25° C utilizando um sistema potenciostato/galvanostato AUTOLAB – PGSTAT30, conectado a um computador pelo programa GPES-4, que permite a aquisição e tratamento dos dados experimentais. Os eletrólitos usados foram soluções aquosas de NaCl (VETEC) e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (SYNTH) 10<sup>-2</sup> M em temperatura ambiente.

#### **1.4.6 – Ensaio de corrosão por perda de massa**

Foram feitos ensaios comparativos de perda de massa com as amostras Galvannealed (ZnFe), Zinco minimizado (Zn) e Zn-55Al para verificar a perda relativa de massa entre estas.

As amostras foram preparadas nas dimensões 5 cm x 5cm (A=25cm<sup>2</sup>) e feito o isolamento das bordas com tinta epóxi para evitar a corrosão preferencial nestas regiões. As amostras foram expostas em câmara de *salt-spray* por sete (7) dias. Foi feita a pesagem antes e após a exposição na câmara. Para verificar a quantidade de massa do revestimento oxidada (corrosão), foi feita a dissolução dos produtos de corrosão com solução aquosa de glicina (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>) a 10% p/v em temperatura ambiente por 10 minutos. A Figura 1.5 apresenta um esquema das amostras preparadas.

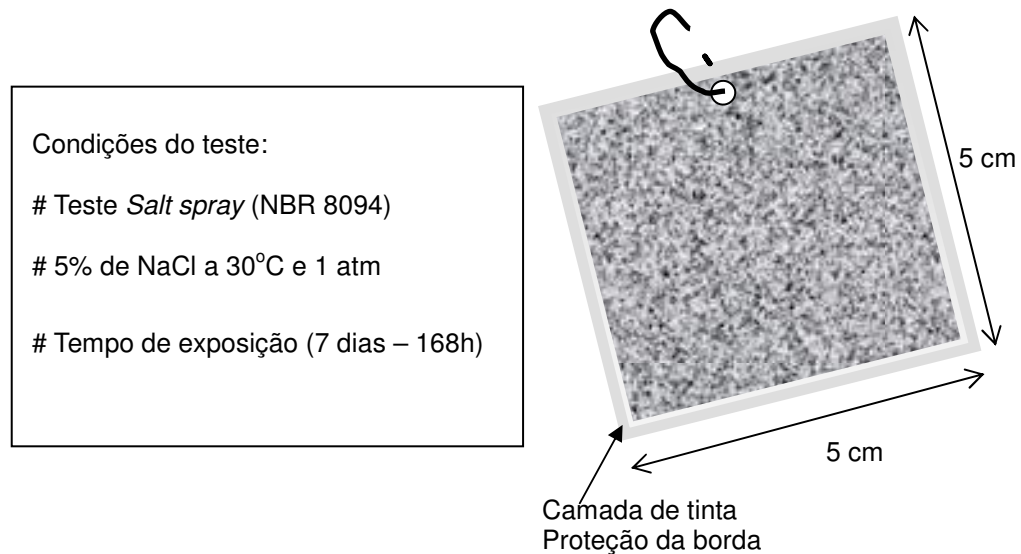


Figura 1.5 - Esquema da amostra preparada para exposição na câmara de *salt spray*.

## 1.5 - Resultados e Discussão

### 1.5.1 - Caracterização

A caracterização microestrutural das amostras como recebidas, foi feita quanto à morfologia superficial e da secção transversal por MEV. A Figura 1.6 mostra a morfologia superficial e em secção transversal do Zn-55Al como recebido. A Figura 1.6 (a) apresenta uma morfologia típica do Zn-55Al, onde pode-se observar uma superfície dendrítica, que ,segundo Marder<sup>5</sup>, estes grãos são formados por dendritos ramificados de Al, com a presença de Zn nas regiões interdendríticas. Na Figura 1.6 (b) pode-se observar a morfologia em secção transversal mostrando que o Zn interdendrítico se estende ao longo de todo o revestimento até o substrato.

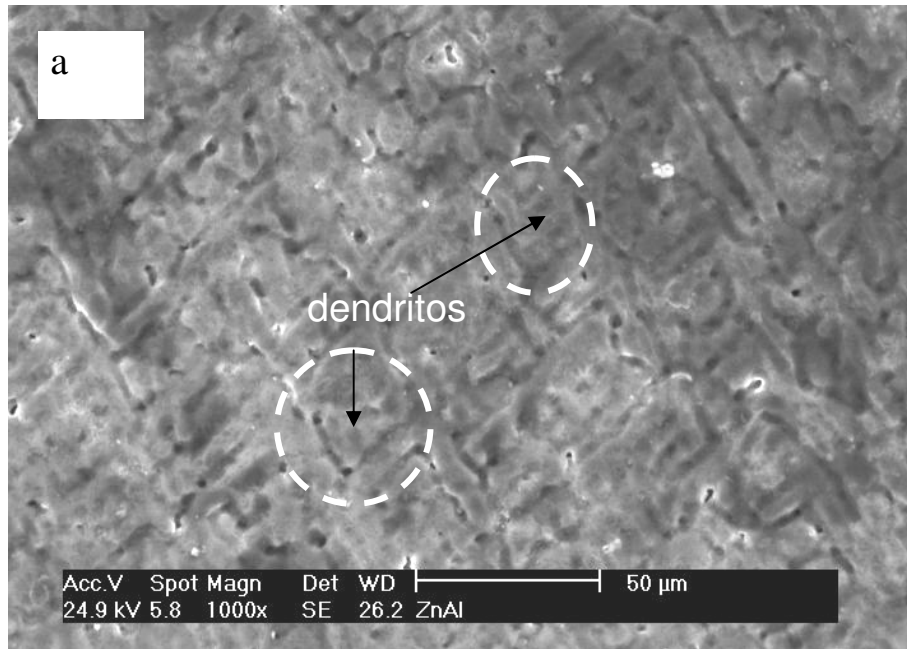


Figura 1.6 (a) – MEV - Morfologia superficial do Zn-55Al como recebido.

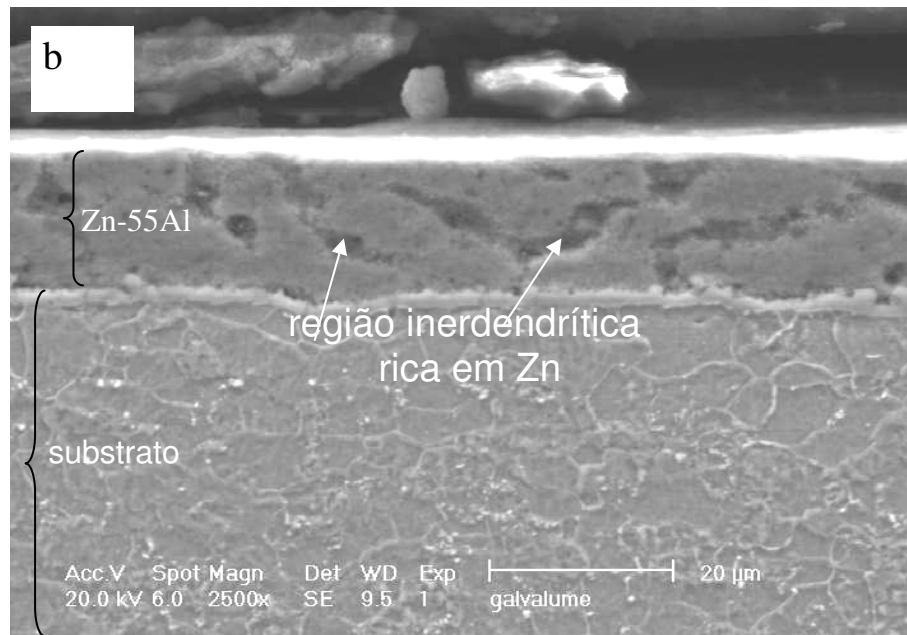


Figura 1.6 (b) - MEV - Morfologia em secção transversal do Zn-55Al como recebido.

A Figura 1.7 apresenta o difratograma típico de raios-X obtido para a amostra Zn-55Al. Esta figura mostrou picos bem definidos, caracterizando estrutura cristalina. Os dados dos principais picos foram comparados aos do JCPDS (*Join Committe of Powder Diffraction Standards*). Como observado, foram identificados picos característicos relativos a Zn e Al puros. Por outro lado, não foi identificado picos relativos à formação de fases intermetálicas Zn-Al. Este resultado mostra que não há formação de fases intermetálicas Zn-Al. Segundo Llewellyn<sup>4</sup>, o silício adicionado ao banho de imersão a quente para a formação do revestimento Zn-Al inibe a formação da liga Zn/Al. Esta liga é quebradiça e induz à formação de rachaduras mais facilmente no revestimento. Uma superfície com muitas rachaduras apresenta maior área ativa e, conseqüentemente, é mais susceptível à corrosão.

A Figura 1.8 apresenta o espectro de EDX do Zn-55Al como recebido. Esta figura mostra que o revestimento é formado por 43% de Zn e 57% de Al. Estes resultados confirmam a presença de Zn e Al.

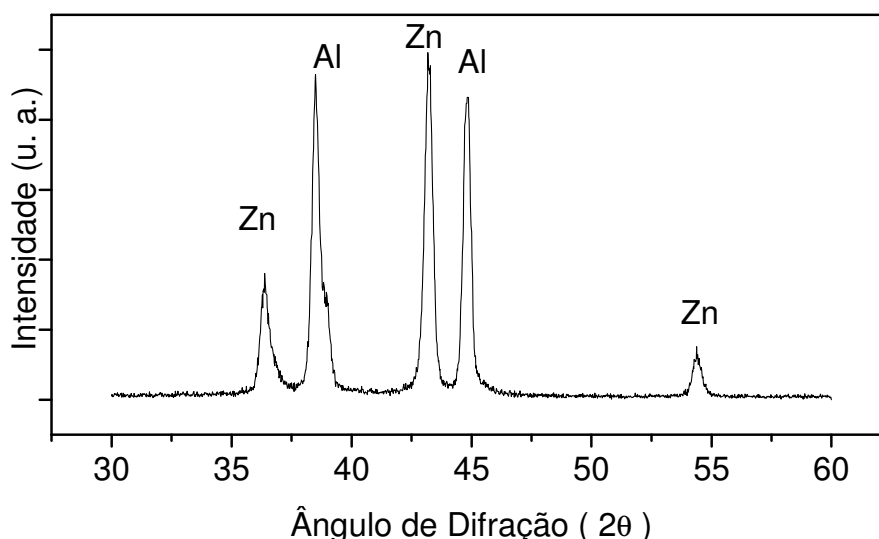
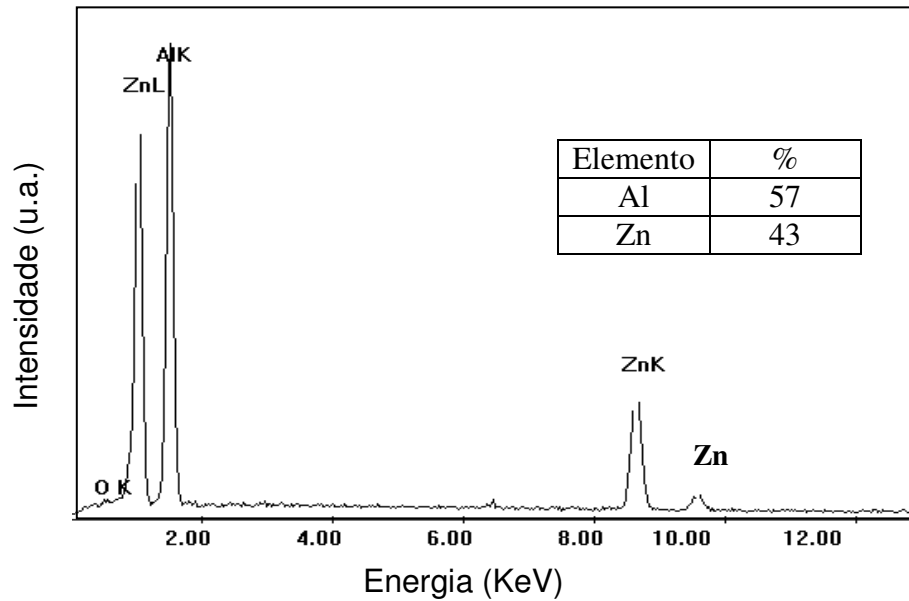


Figura 1.7 - Difratograma de raios-X do revestimento Zn-55Al como recebido





Figur  
a 1.8 - Espectro de EDX do Zn-55Al como recebido.

## 1.5.2 – Ensaio de Corrosão

### 1.5.2.1 – Curvas de Polarização

A Figura 1.9(a) apresenta as curvas de polarização dos revestimentos Zn-55Al, em meio de cloreto e sulfato, normalizadas pelo EPH. Para comparação a Figura 1.9(b) apresenta as curvas de polarização do revestimento Zn puro, obtidas nas mesmas condições. O revestimento Zn-55Al apresenta um potencial de corrosão 0,20V menor em relação ao revestimento de Zn puro. Adicionalmente, o revestimento Zn-55Al apresenta no ramo anódico comportamento característico de formação de filme de passivação em ambos os meios, sendo que, em meio de cloreto o intervalo de potencial de passivação é menor. Por outro lado, a presença de filme de passivação confere uma maior resistência à corrosão, mesmo que este revestimento apresente um potencial mais susceptível à corrosão.

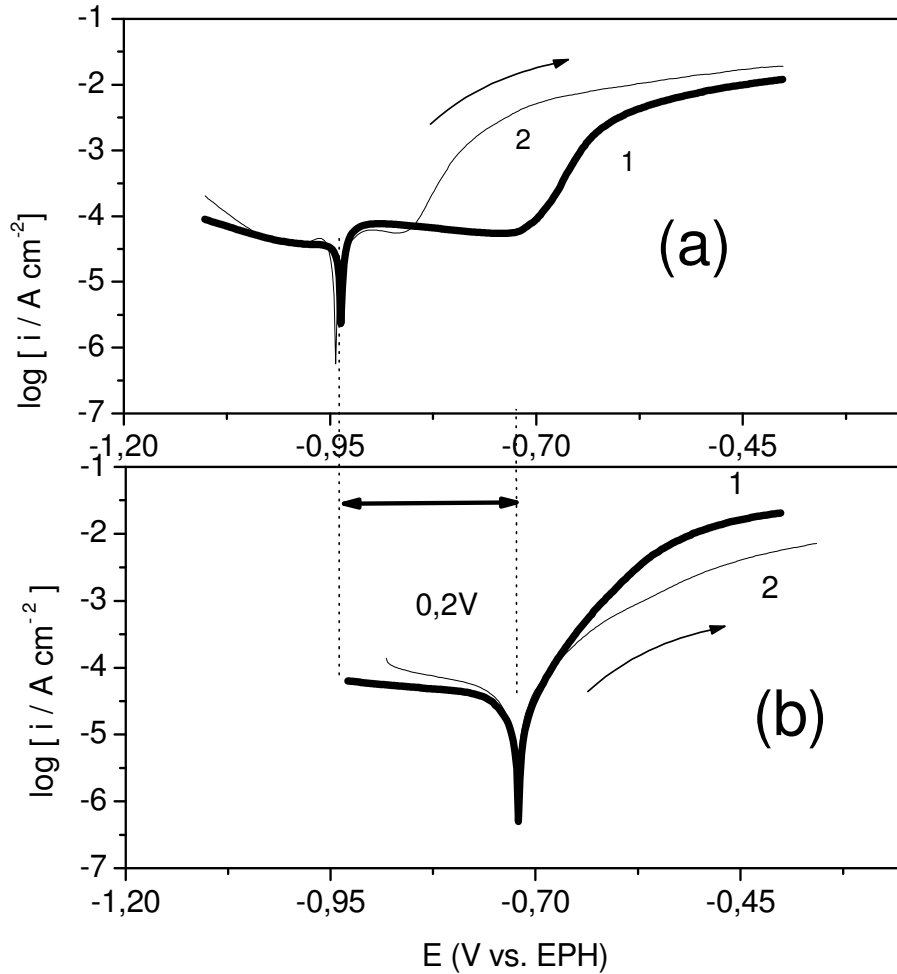


Figura 1.9 - Curvas de polarização em meio de sulfato-1 e cloreto-2 (a) do revestimento Zn-55Al e do (b) revestimento Zn, corrigida para escala do EPH.

### 1.5.2.2 – Evolução do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A Figura 1.10 apresenta a evolução do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão em meio de cloreto e sulfato  $10^{-2}$  M. Esta figura mostra um crescimento inicial de potencial. De acordo com Marder<sup>5</sup>, este comportamento está associado à proteção sacrificial do Zn interdendrítico. Após este estágio do processo, o potencial mantém-se estável a valores mais positivos, que correspondem à dissolução da fase Al do revestimento.

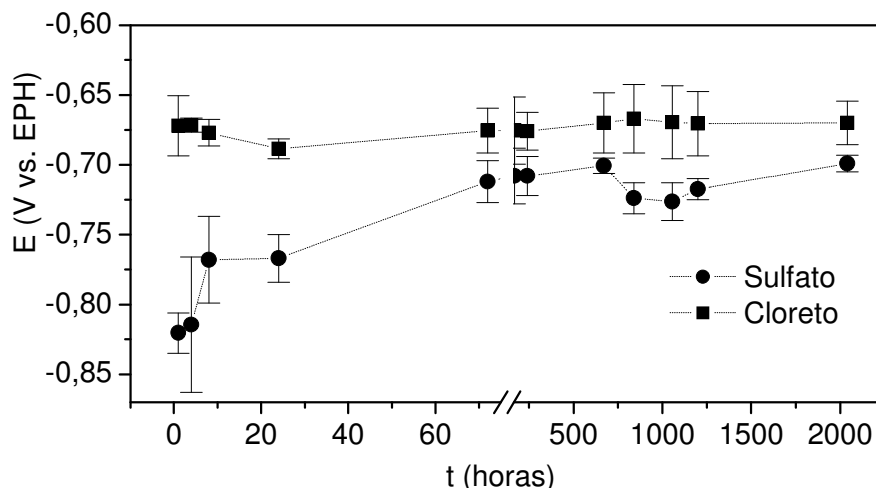


Figura 1.10 - Evolução do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão em meio de (1) sulfato  $10^{-2}$  M e (2) cloreto  $10^{-2}$  M.

### 1.5.2.3 – Espectroscopia de impedância Eletroquímica (EIE)

As Figuras 1.11(a) a 1.12(b) mostram a evolução dos diagramas de impedância com o tempo de imersão em meio de cloreto  $10^{-2}$ M e sulfato  $10^{-2}$ M, respectivamente. Estas figuras representam o comportamento da impedância total para as amostras Zn-55Al. Estes diagramas apresentaram comportamento semelhante em ambos os meios, onde foi observado o aumento da impedância total com o tempo de imersão. As Figuras 1.11(b) e 1.12(b) apresentam a evolução da impedância no primeiro dia de imersão. Foram observados dois arcos capacitivos, este comportamento é característico da dissolução de revestimentos de Zn puro. Após o primeiro dia de imersão observou-se somente um arco capacitivo e o aumento da impedância total. Este comportamento está associado à presença dos produtos de corrosão na superfície e à passivação característica do Al, que agem como barreira. Por outro lado, estudos realizados por Silva<sup>13</sup> mostraram que a impedância total do revestimento de Zn diminui com o tempo de imersão em ambos os meios. Comportamento similar de impedância total com o tempo de imersão, foi observado por Fabri Miranda<sup>14</sup> e Silva<sup>13</sup> para revestimento Zn-Fe, que atribuíram o aumento da impedância total à presença de produtos de corrosão na superfície, que agem como barreira, inibindo a dissolução do revestimento.

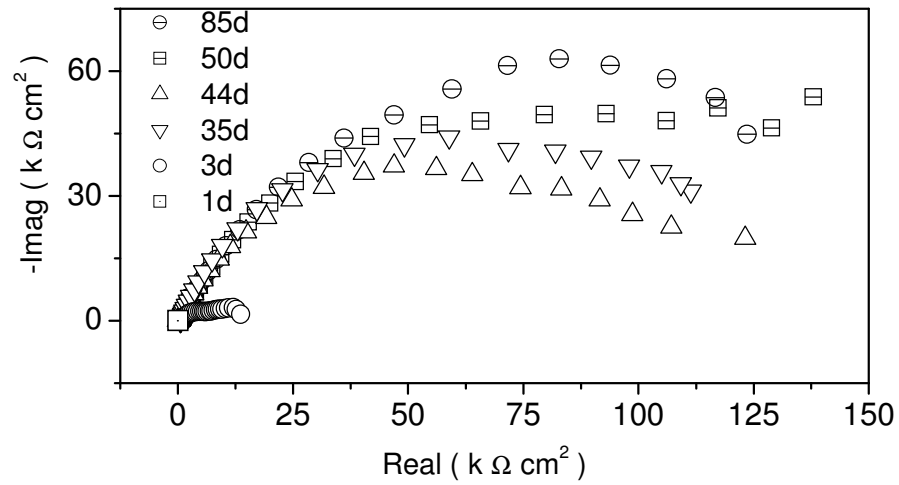


Figura 1.11(a) - Evolução dos diagramas de impedância com o tempo de imersão em meio de cloreto  $10^{-2}$  M.

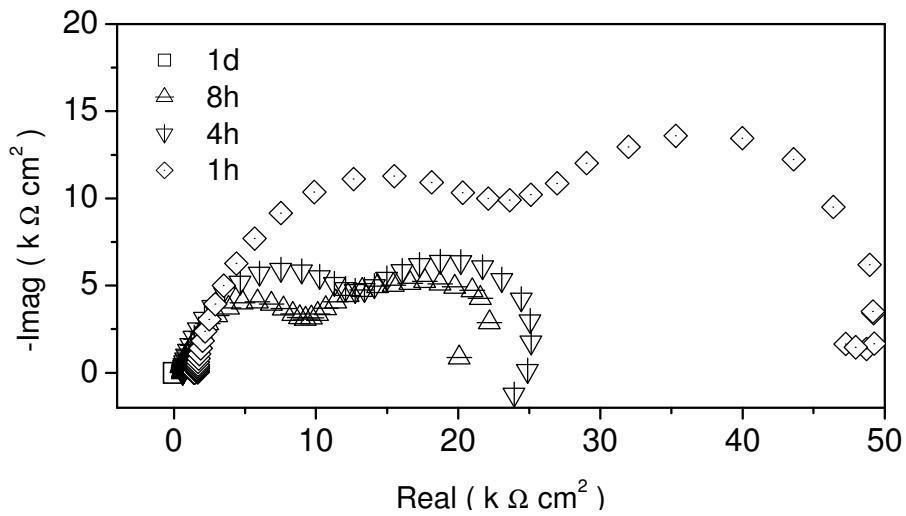


Figura 1.11(b) - Evolução dos diagramas de impedância com o tempo de imersão em meio de cloreto  $10^{-2}$  M no primeiro dia de imersão.

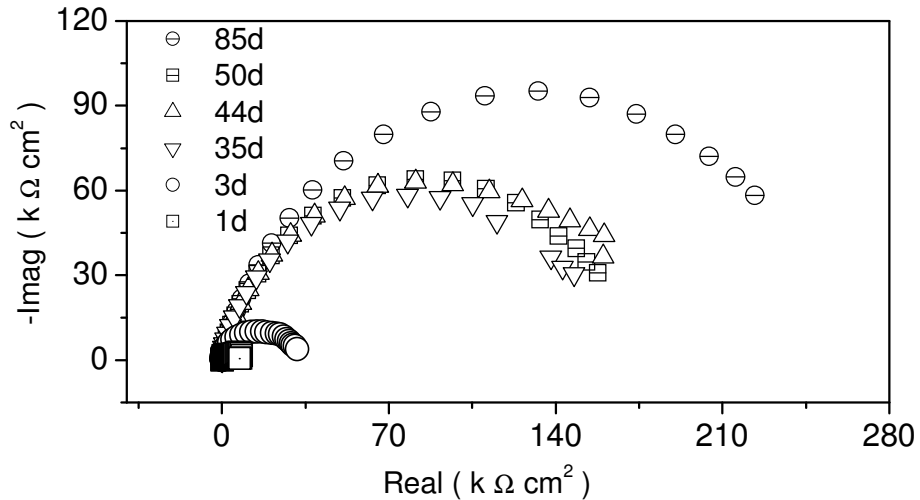


Figura 1.12(a) - Evolução dos diagramas de impedância com o tempo de imersão em meio de sulfato  $10^{-2}$  M.

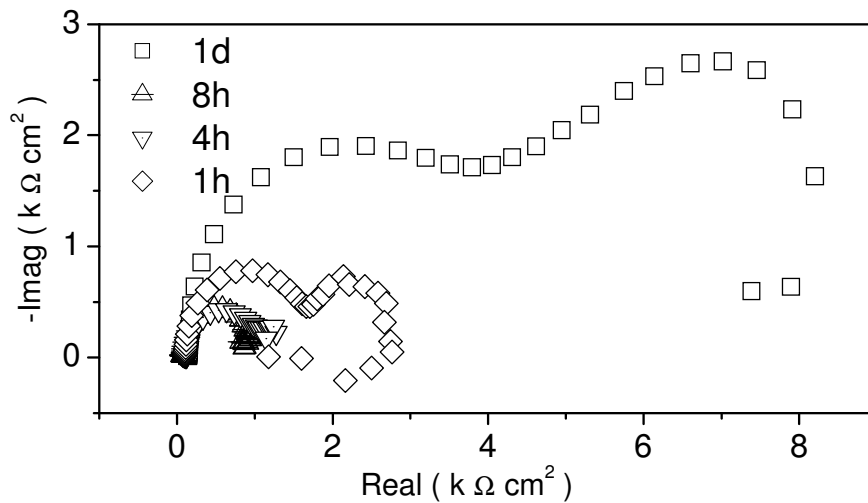


Figura 1.12(b) - Evolução dos diagramas de impedância com o tempo de imersão em meio de sulfato  $10^{-2}$  M no primeiro dia de imersão.

A Figura 1.13 apresenta a evolução da resistência de polarização do Zn-55Al em meio de sulfato e cloreto. Estes resultados foram obtidos a partir dos gráficos de impedância, por meio da extrapolação dos arcos capacitivos em baixa frequência. Esta figura mostra que nas primeiras horas há um decréscimo da resistência de

polarização até as primeiras 24 horas. Este comportamento está associado à dissolução do Zn interdendrítico, que segundo Silva<sup>13</sup>,

a resistência de polarização do revestimento de Zn diminui com o tempo de imersão em meio de sulfato e cloreto. O aumento da resistência de polarização está associado à presença dos produtos de corrosão na superfície e à passivação característica do Al, que agem como barreira. A partir do primeiro dia de imersão a resistência de polarização cresce até o final do experimento.

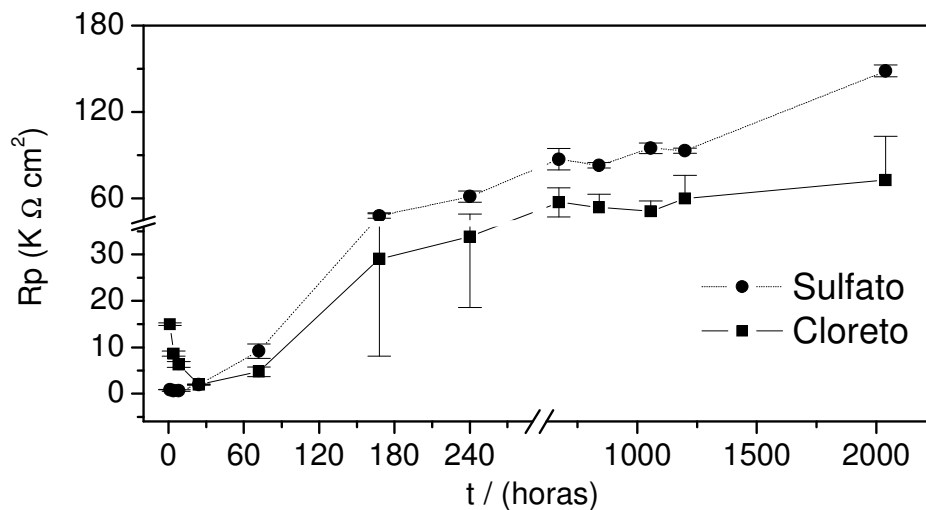


Figura 1.13 - Evolução da resistência de polarização ( $R_p$ ) do Zn-55Al em meio de sulfato e cloreto  $10^{-2}M$ .

#### 1.5.2.4 – Morfologia do galvalume após os ensaios de corrosão acelerados

A Figura 1.14(a) apresenta a morfologia superficial do Zn-55Al após os testes de imersão, onde pode-se observar o aparecimento de rachaduras que podem estar associadas ao ataque preferencial nas regiões interdendríticas. A Figura 1.14(b) apresenta a morfologia em secção transversal. Nesta figura observa-se uma expansão da região interdendrítica que está associada à dissolução do zinco nesta

região. Por outro lado, a presença dos produtos de corrosão nesta região inibe o ataque aos dendritos de Al.

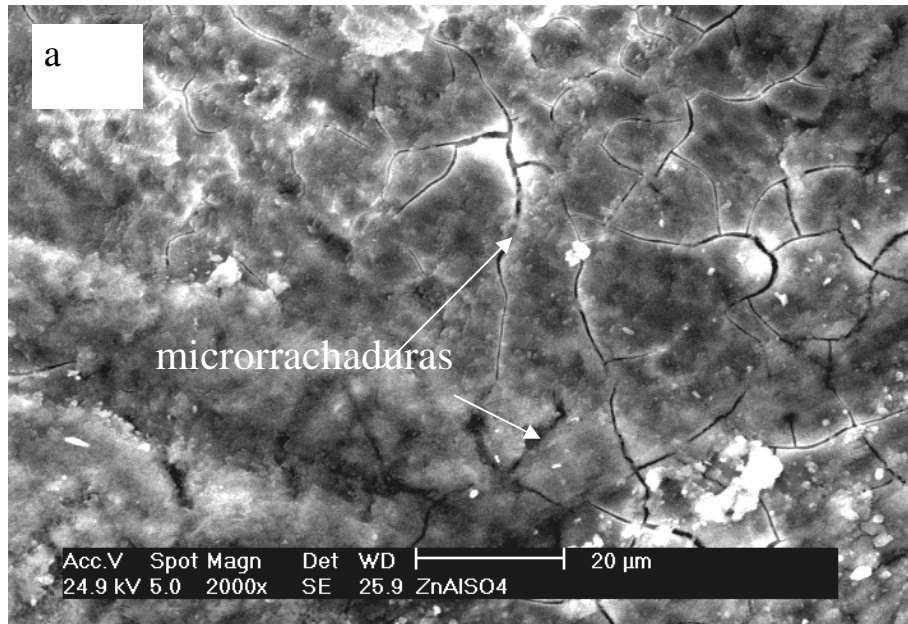


Figura 1.14(a) - MEV - Morfologia superficial do Zn-55Al após os testes de imersão.

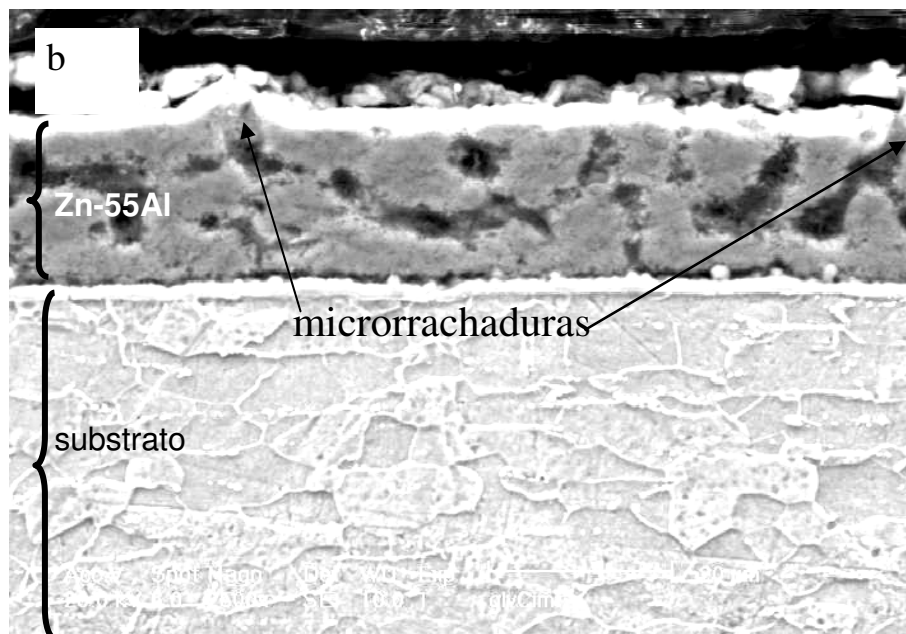


Figura 1.14(b) – MEV - Morfologia em secção transversal do Zn-55Al após os testes de imersão.

A Tabela 1.1 apresenta a composição química obtida por difração de raios-X para a amostra Zn-55Al após os ensaios de corrosão acelerados realizados em meio de cloreto e sulfato  $10^{-2}$ M. Foi observada a presença das fases Zn(JCPDS - 87-0713), Al (JCPDS-85-1327) e  $\text{Al(OH)}_3$  (JCPDS-12-0401) para ambas as amostras imersas em meios de sulfato e cloreto. Por outro lado, os produtos de corrosão mais complexos como o hidróxi-carbonatos de alumínio e zinco, apresentam composição diferente em cada meio. Em meio de cloreto foi observada a presença de  $\text{ZnO}_{0,56}\text{AlO}_{0,44}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,4}$  (JCPDS - 48-1026) e em meio de sulfato a presença de  $\text{ZnO}_{0,7}\text{AlO}_{0,3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,04}$  (JCPDS - 29-1487). Segundo Chung e colaboradores<sup>15</sup>, em umidade 100%, o produto de corrosão cristalino formado inicialmente são os hidróxidos de Zn e Al. A presença de  $\text{CO}_2$  dissolvido na solução de imersão forma os hidróxi-carbonatos. Segundo Ligier e colaboradores<sup>16</sup> o hidróxi-carbonato forma uma camada de proteção contra a corrosão. Este autor observa que em meio de NaCl a pH neutro, a camada de hidróxi-carbonato formada é menos resistente à corrosão que em meio de sulfato.

Tabela 1.1 - Composição dos produtos de corrosão após os testes de imersão por XRD

Meio	Composição			
Cloreto	Zn	Al	$\text{Al(OH)}_3$	$\text{ZnO}_{0,56}\text{AlO}_{0,44}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,4}$
Sulfato	Zn	Al	$\text{Al(OH)}_3$	$\text{ZnO}_{0,7}\text{AlO}_{0,3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,04}$

### 1.5.3 – Ensaios de corrosão atmosférica

Os ensaios de corrosão foram realizados em atmosfera marinha por 36 meses em Fortaleza na estação de corrosão no porto do Mucuripe. Estes testes foram realizados para comparação e confirmação dos resultados obtidos nos testes de corrosão acelerados. Foi feito monitoramento por EIE e por potencial de circuito



aberto. A morfologia por MEV foi feita paralelamente às medidas eletroquímicas para verificar a morfologia após cada período de exposição.

### 1.5.3.1 – Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A Figura 1.15 mostra a evolução dos diagramas de impedância com o tempo de exposição em atmosfera marinha. Foi observado o aumento da impedância total com o tempo de exposição. Este resultado confirma os resultados obtidos nos testes de corrosão acelerados (imersão). Esta figura mostrou inicialmente dois arcos capacitivos característicos da dissolução do Zn interdendrítico e, posteriormente, somente um arco capacitivo e o aumento da impedância total, que foi associado à passivação dos dendritos de Al.

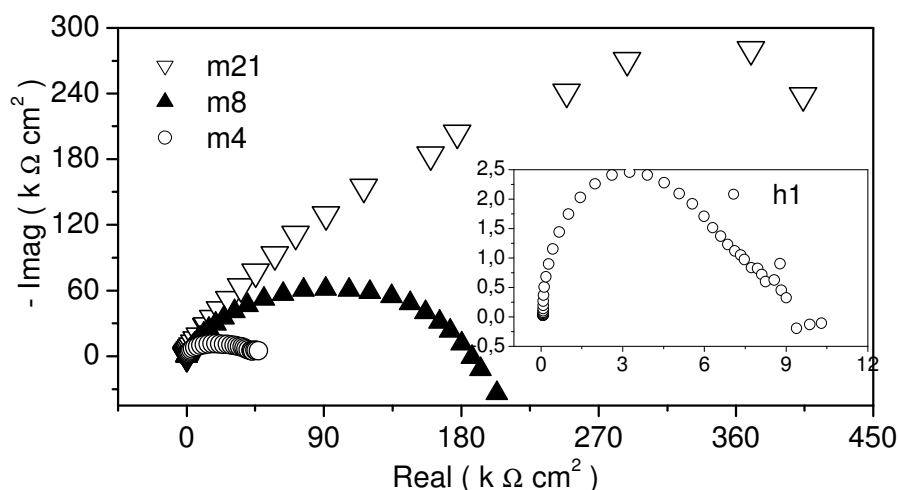


Figura 1.15 - Evolução dos diagramas de impedância com o tempo de exposição em atmosfera marinha.

### 1.5.3.2 – Evolução do potencial de circuito aberto com o tempo de exposição em atmosfera marinha

A Figura 1.16 apresenta a evolução do potencial de circuito aberto com o tempo de exposição em atmosfera marinha. Esta figura mostra um aumento contínuo

do potencial de circuito aberto. O potencial inicial de  $-0,74\text{V}$  indica a dissolução do Zn interdendrítico. Após as três primeiras medidas observou-se um aumento de potencial indicando o aumento da camada de passivação com o tempo de exposição atmosférica.

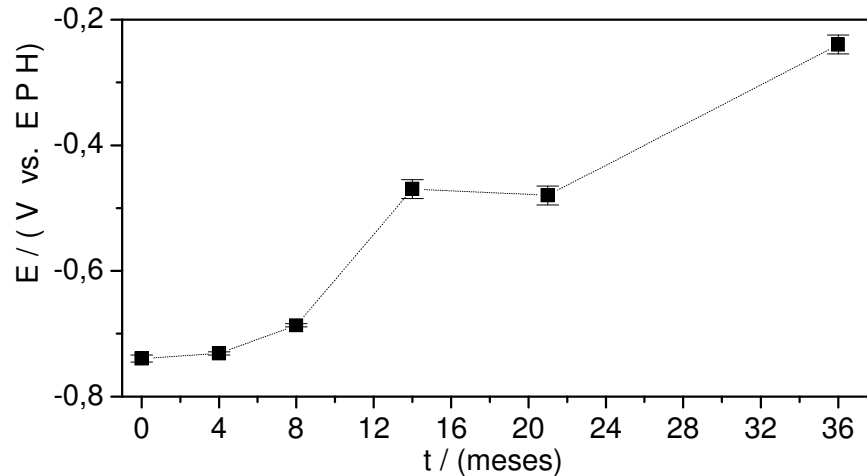


Figura 1.16 - Evolução do potencial de circuito aberto com o tempo de exposição em atmosfera marinha.

### 1.5.3.3 – Morfologia após os ensaios de corrosão em atmosfera marinha.

As Figuras 1.17(a) e 1.17(b) apresentam a morfologia do Zn-55Al após 14 meses e 36 meses de exposição em atmosfera marinha respectivamente. A Figura 1.17(a) apresenta a morfologia superficial destacando o ataque localizado nas regiões interdendríticas mostrando a presença dos produtos de corrosão nesta região, onde pode-se observar, além dos produtos de corrosão, a formação de microrrachaduras. A Figura 1.17(b), apresenta a morfologia da secção transversal após 36 meses de exposição. Nesta figura observa-se uma expansão da região interdendrítica comparativamente maior que as observadas nos ensaios de imersão. Este comportamento está associada ao ataque preferencial nas regiões interdendríticas ricas em Zn, onde esta ocorre até romper a superfície do revestimento e conseqüentemente a formação das microrrachaduras observadas na superfície.

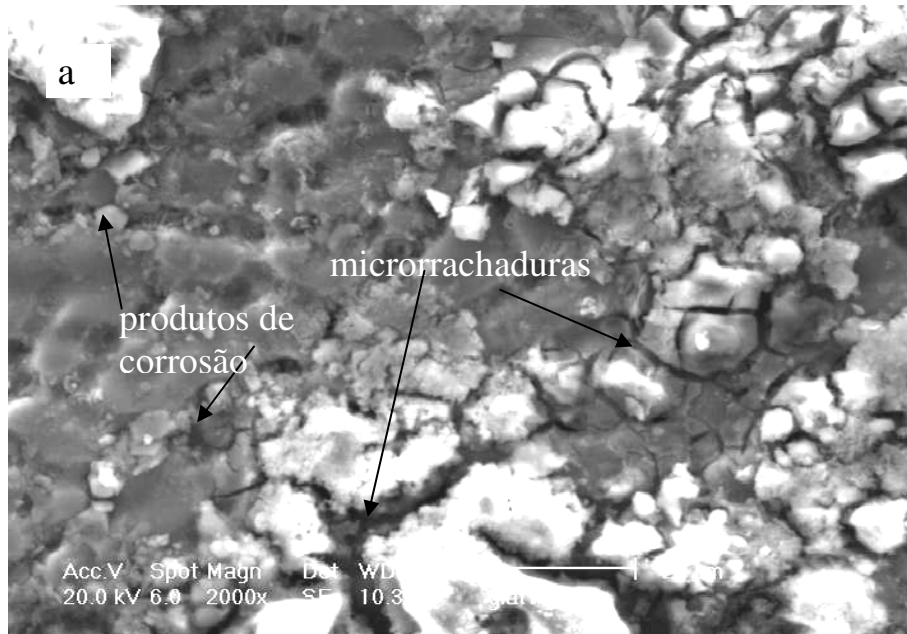


Figura 1.17(a) – MEV - Morfologia superficial do Zn-55Al em exposição de atmosfera marinha, destacando o ataque localizado nas regiões interdendríticas após 14 meses.

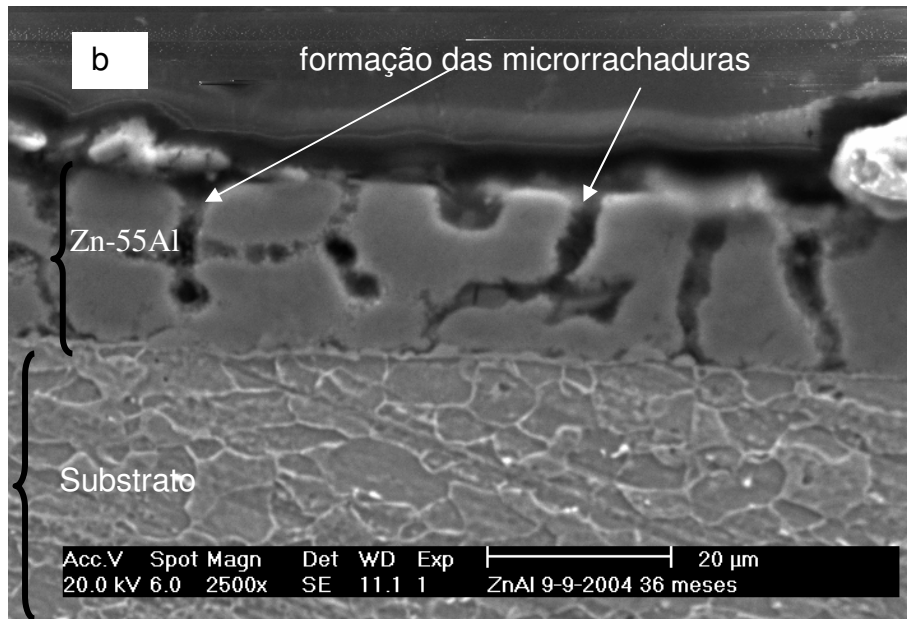


Figura 1.17(b) – MEV - Morfologia em secção transversal do Zn-55Al em exposição de atmosfera marinha após 36 meses.

#### 1.5.4 – Ensaio de corrosão por perda de massa

Foram feitos ensaios comparativos de perda de massa com as amostras Zn-55Al, e para comparação com os revestimentos ZnFe e Zn. Estes ensaios foram realizados para verificar a perda relativa de massa entre estas diferentes amostras. As amostras foram expostas em câmara de *salt-spray* por sete (7) dias.

Após o ensaio em câmara de *salt spray*, as amostras apresentaram a superfície coberta por corrosão branca, mostrando-se mais acentuada nas amostras Zn. Estas amostras foram pesadas antes do ensaio em câmara e após a dissolução dos produtos de corrosão com solução de glicina a 10%. Após a dissolução, as amostras apresentaram superfície semelhante ao estado inicial antes da exposição na câmara.

A Figura 1.18 apresenta o gráfico comparativo da variação de perda de massa após a dissolução dos produtos de corrosão dos três revestimentos. Nesta figura pode-se observar que a amostra ZnFe apresentou a maior perda absoluta de massa, por outro lado a amostra Zn apresentou a maior perda relativa em comparação com a massa da amostra exposta. Pode-se concluir então que a amostra Zn apresenta a maior velocidade de corrosão neste meio.

A maior perda de massa para ZnFe pode estar associada a maior área superficial deste tipo de revestimento que de acordo com Silva<sup>13</sup>, apresenta diferentes tamanhos de grãos de diferentes ligas Zn/Fe ( $\delta$ ,  $\xi$  e  $\Gamma$ ). Adicionalmente este revestimento apresenta trincas por toda superfície que se estendem até o substrato, aumentando mais ainda a área exposta e portanto, a maior corrosão absoluta. As Figuras 1.19 (a, b, c) apresentam a superfície das amostras ZnFe, Zn e Zn-55Al, respectivamente. Estas figuras mostram a morfologia típica destes revestimentos, mostrando as diferenças na área superficial. A menor perda de massa do está associada à passivação do Al onde o revestimento Zn-55Al demonstra apresentar a maior área superficial, por outro lado, nesta amostra, mesmo demonstrando maior área superficial que Zn, a sua menor perda de massa está associada à passivação do Al.

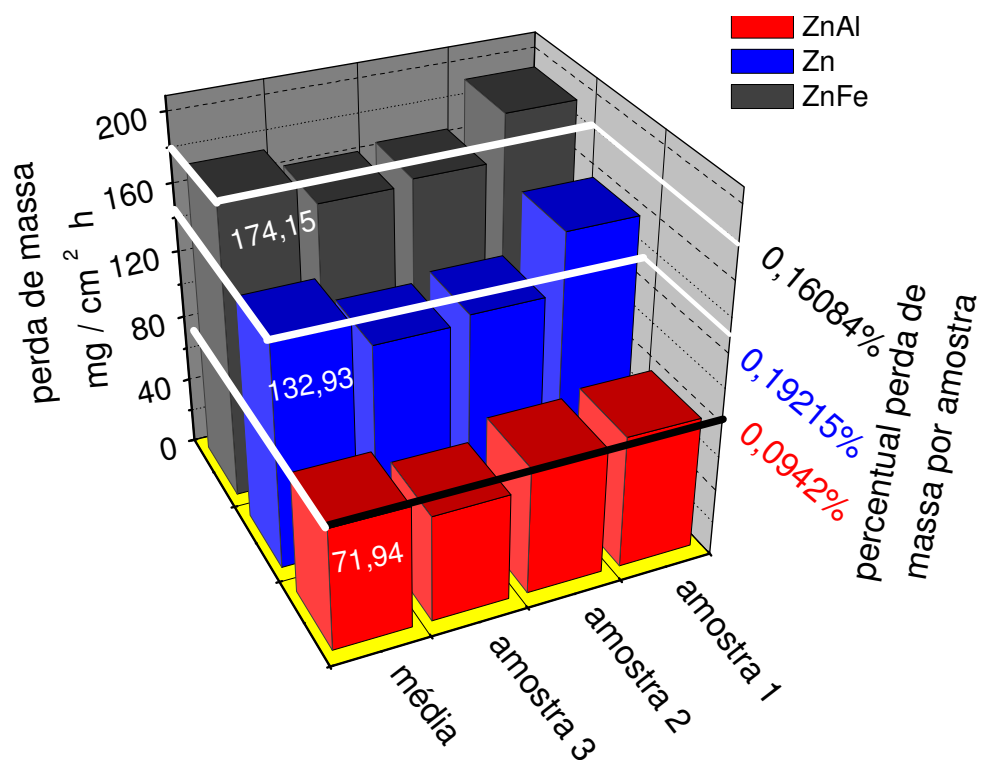


Figura 1.18 – Gráfico comparativo da variação de perda de massa para as amostras ZnFe, Zn e Zn-55Al em triplicata, mostrando os valores médios e relativos de perda de massa.

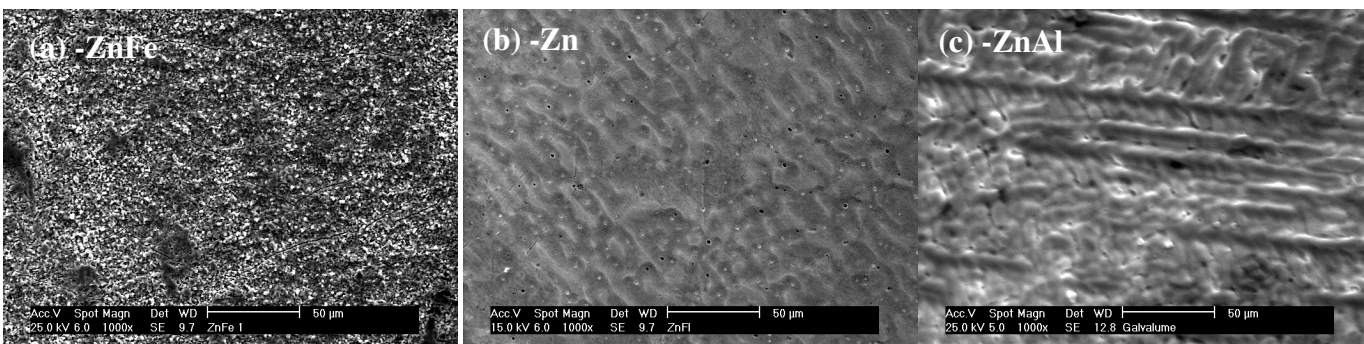


Figura 1.19 – MEV - Morfologia superficial típica das amostras (a) ZnFe, (b) Zn e (c) Zn-55Al com um aumento de 1000x, antes dos ensaios de perda de massa.

## 1.6 – Conclusões.

O revestimento Zn-55Al, mesmo apresentando potencial de corrosão menor que o revestimento Zn puro, é mais resistente à corrosão devido formar filme de passivação. O crescimento do potencial de circuito aberto no primeiro dia e posteriormente mantendo-se a potencial constante mais positivo, sugere a existência de fases inicialmente mais susceptíveis à dissolução e posteriormente formação de camada de passivação. A formação desta camada justifica o aumento da impedância total com o tempo de imersão.

A partir dos resultados das análises de raios-X, foi observado que este revestimento é formado por Zn e Al puros. As análises após os testes de imersão, mostraram a formação de hidróxi-carbonatos de Zn e Al que formam a camada de proteção contra a corrosão.

O comportamento inicial de impedância do revestimento Zn55Al, em ambos os ensaios de imersão e exposição atmosférica, semelhante ao Zn puro, sugere que o ataque inicial ocorre nas regiões interdendríticas ricas em Zn. O aumento da impedância após o início do ensaio está associado à presença dos hidróxi-carbonatos de Zn e Al nas amostras ensaiadas.

A expansão das regiões interdendríticas e a presença de produtos de corrosão, analisadas por MEV, confirmam que o processo de corrosão inicia-se nestas regiões que são mais susceptíveis ao ataque corrosivo. A partir deste ataque direcional observa-se a formação de microrachaduras, que reduz a capacidade anti-corrosiva do revestimento.

A menor perda relativa de massa, o revestimento Zn55Al, está associada à formação de camada de passivação.

# **CAPÍTULO II**

## Preparo e caracterização de filmes finos transparente condutores de SnO<sub>2</sub>:F sobre vidro comum

### 2.1 – Introdução

Nos últimos anos tem aumentado o interesse pelo uso de camadas transparentes de óxido condutor (TCO - *transparent conducting oxide*) para o uso em células solares. O TCO é uma parte essencial da célula solar que requer bom contato elétrico e transparência óptica no espectro do visível. A elevada transparência aliada a uma boa condutividade ( $> 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), são condições essenciais para um bom aproveitamento da energia solar. A maioria dos materiais tipo óxido são condutores tipo-n que idealmente tem uma elevada banda de energia proibida (gap energético). Os TCOs depositados sobre superfícies transparentes são usados como janelas de radiação nos sistemas optoeletrônicos (fotovoltaicos). A principal propriedade para uma janela de radiação para o uso em células solares é permitir a passagem da região visível do espectro solar e refletir a radiação IR<sup>17</sup>.

Para a aplicação das janelas de radiação em sistemas fotovoltaicos, o condutor transparente deve ser cuidadosamente processado de forma a maximizar a transmitância na faixa da radiação visível aliada a uma mínima resistividade elétrica. Várias são as técnicas empregadas na obtenção dos TCO como *magnetron sputtering*, deposição química a vapor, *sol-gel dip coating*, imersão, pincelamento (*painting*) e *spray pyrolysis*<sup>18</sup>. A deposição em ambiente fabril é geralmente efetuada pelo processo de *dc-magnetron sputtering* (pulverização catódica)<sup>17</sup>.

Filmes finos de SnO<sub>2</sub> são materiais condutores transparentes de grande estabilidade em condições atmosféricas, quimicamente inertes, com alta dureza mecânica e resistentes a altas temperaturas. O uso de TCO à base de SnO<sub>2</sub>, mesmo não tendo elevada transparência e ótima condutividade, é favorecido por apresentar maior eficiência em termos de perdas térmicas, por ter uma boa reflectância à



radiação na região do infravermelho (IR), associado à facilidade de deposição e ao baixo custo <sup>19</sup>.

Esses filmes têm se mostrado muito apropriados para o uso em células solares por permitir a passagem da região visível do espectro solar e refletir a radiação infravermelha. Cloreto de estanho IV (SnCl<sub>4</sub>) é o precursor usual como fonte de estanho, utilizado na obtenção destes filmes por converter-se mais facilmente a SnO<sub>2</sub> do que SnCl<sub>2</sub>. Entretanto, tem custo 10 vezes maior e é de difícil aquisição, sendo na maioria das vezes importado.

O uso de SnCl<sub>2</sub> como precursor para obtenção de camadas condutoras transparentes por *spray pyrolysis*, apresenta dupla vantagem de custo efetivo: a simplicidade da técnica e o baixíssimo custo relativo dos reagentes. Por outro lado, poucos são os trabalhos que usam SnCl<sub>2</sub> como precursor, que é mais barato e pode ser obtido facilmente no laboratório. <sup>19</sup>

A condutividade destes filmes pode ser melhorada por dopagem sem prejudicar sua transmitância. A condutividade se deve a lacunas de oxigênio (O) e dopagem (F ou Sb). Estas espécies não alteram significativamente a estrutura cristalina do SnO<sub>2</sub>, devido à similaridade entre os raios iônicos dos cátions Sn<sup>2+</sup> e Sb<sup>3+</sup> ou dos ânions O<sup>-2</sup>, F<sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup> <sup>20</sup>.

Neste capítulo foi usada a técnica de *spray pyrolysis* por ser uma técnica de baixo custo, de fácil aplicação e com boa reprodutibilidade, com alta taxa de crescimento do filme e possibilidade de produção em larga escala, podendo ser usada industrialmente.

O vidro condutor foi obtido a partir de SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, dissolvido em HCl, dopado com NH<sub>4</sub>F, sobre o substrato de vidro comum. Segundo Smith e colaboradores<sup>21</sup>, forma uma espécie instável e muito reativa HSnCl<sub>3</sub> que, quando na região de pirólise, é oxidada pela água a SnO<sub>2</sub>. A reação a seguir mostra as possíveis espécies formadas, que dependem da concentração de HCl no meio.



Para uma concentração de HCl até 0,2 M, a concentração de  $\text{HSnCl}_3$  aumenta com a concentração de HCl, enquanto que a concentração de  $[\text{-Sn(OH)}_2\text{-O-Sn(OH)}_2\text{-}]$  diminui. Concentrações de HCl maiores que 0,2M, leva à formação das espécies  $\text{HSnCl}_4^-$  e  $\text{H}_2\text{SnCl}_3^+$ . Com o surgimento destas espécies químicas, a espécie  $\text{HSnCl}_3$  diminui, reduzindo a capacidade de formação de  $\text{SnO}_2$ . O  $\text{NH}_4\text{F}$  aumenta a velocidade de formação de  $\text{SnO}_2$ , agindo como catalisador<sup>21</sup>

A caracterização destes filmes foi feita inicialmente por medidas de resistência ôhmica ( $\Omega/\square$  - esta unidade expressa a chamada resistência de superfície, que é dada em “ohm por quadrado”<sup>22</sup>), MEV, EDX e medidas de transmitância na região do visível para a fotocaracterização destes filmes.

## 2.2 – Revisão Bibliográfica

*Elangovan e Ramamurthi*<sup>19</sup> estudaram a obtenção de filmes de  $\text{SnO}_2$  a partir de  $\text{SnCl}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (cloreto estanhoso pentahidratado) por *spray pyrolysis* dopado com flúor ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) em diferentes percentuais em massa. Foi observado que a resistência de superfície diminui com o aumento da concentração de flúor para um nível de dopagem de até 15% em peso, a partir deste valor de concentração a resistência de superfície passa a crescer. Por outro lado, a transmitância aumenta com o aumento da dopagem com flúor.

*Smith e colaboradores*<sup>21</sup> estudaram a relação entre as soluções precursoras e a morfologia dos filmes de  $\text{SnO}_2$  obtidos pela técnica de pirosol, que consiste de um aparelho gerador de pirosol e a câmara de pirólise. Foram obtidos filmes pelo processo de pirosol usando como precursores  $\text{SnCl}_4$  e  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  dissolvidos em metanol. Foi observado que o filme formado a partir de  $\text{Sn}^{4+}$  depositam mais facilmente que a partir de  $\text{Sn}^{2+}$  devido à formação neste último de um polímero  $[\text{--(OH)}_2\text{Sn-O-Sn(OH)}_2\text{--}]$ . A adição de HCl modifica significativamente a natureza química das espécies em solução, aumentando a velocidade de formação do filme pela formação da molécula neutra,  $\text{HSnCl}_3$ , que é instável e muito reativa.

A concentração máxima de HCl que contribui para a maior eficiência na formação de SnO<sub>2</sub> é 0,2 mol dm<sup>-3</sup>.

*Baranauska e colaboradores*<sup>23</sup> estudaram a influência da temperatura de deposição e composição com a resistividade e microestrutura da deposição de SnO<sub>2</sub> sobre vidro soda por CVD (*chemical vapor deposition*). Este filme foi obtido a partir de vapor de uma mistura de SnCl<sub>4</sub> em álcool metílico e nitrogênio como gás de arraste. A resistividade foi medida pelo método de quatro pontas. A morfologia superficial foi examinada por *Atomic Force Microscopy* (AFM) . Foi observado que a 538 K, a resistividade aumenta com a concentração de SnCl<sub>4</sub> e aumento do fluxo do gás de arraste. Acima desta temperatura, a concentração de SnCl<sub>4</sub> não influencia significativamente na resistividade. A temperatura crítica onde foi obtida a menor resistividade elétrica foi 643 K; acima desta temperatura a resistividade aumenta independente dos parâmetros de concentração e fluxo do gás de arraste. As análises de AFM revelaram que o aumento da temperatura de deposição aumenta o tamanho de grão. A rugosidade da superfície aumenta com o aumento da concentração de SnCl<sub>4</sub> no vapor de deposição.

*Fantin*<sup>24</sup> estudou a obtenção de filmes finos de SnO<sub>2</sub> dopado com flúor pelo método convencional de vaporização sobre substrato de vidro *Corning 7059*. As propriedades óticas e elétricas foram determinadas em função da temperatura do substrato e da concentração do dopante na solução básica de vaporização. A resistividade elétrica como a transmitância no visível e infravermelho próximo aumentam com concentração de flúor. As melhores propriedades eletro-ópticas (transmitância 75% e resistividade 10<sup>-3</sup> Ω cm) foram obtidas entre 250°C e 350°C e concentração de flúor de 2 at. % F:Sn. A análise por difratometria de raios-X mostrou que a cristalinidade os filmes depende não somente da temperatura do substrato, mas também do tipo de substrato.

### 2.3 – Objetivo

Produção do substrato condutor transparente para eletrodeposição do ZnTe.

### 2.4 – Procedimento experimental para obtenção de vidro condutor

Foi utilizado vidro comum (soda) como substrato transparente para a deposição do filme condutor transparente (TCO) de  $\text{SnO}_2:\text{F}$ . Este filme foi obtido a partir de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_4\text{F}$  como dopante, pela técnica de *spray pyrolysis*. A solução foi preparada em meio de metanol a partir da dissolução do  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em HCl concentrado (12M) a  $90^\circ\text{C}$ . Ar comprimido foi utilizado como gás de arraste na formação do spray. O vidro comum, após o processo de limpeza, recebia aquecimento prévio ( $100^\circ\text{C}$ ) em chapa aquecedora antes de ser introduzido na mufla, que já estava previamente aquecida na temperatura de trabalho ( $350^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$ ). A Figura 2.1 mostra um diagrama esquemático do sistema de *spray pyrolysis* para aplicação da solução de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_4\text{F}$  na obtenção do vidro condutor. Na aplicação do spray, as amostras são retiradas para a aplicação e retornam ao interior da mufla imediatamente para não alterar a temperatura de trabalho.

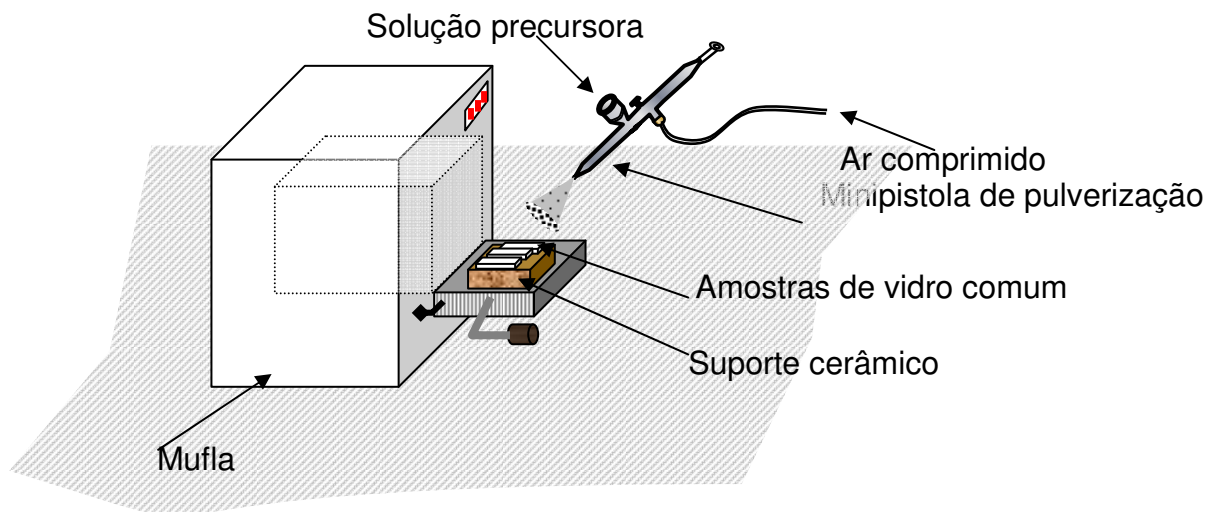


Figura 2.1 - Diagrama esquemático do sistema de *spray pyrolysis*

#### **2.4.1 – Preparo do substrato de vidro comum**

O substrato de vidro comum (areia ( $\text{SiO}_2$ ) 70%, calcário ( $\text{CaO}$ ) 10%, dolomita ( $\text{MgO}$ ) 2%, feldspato ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 2%, barrilha ( $\text{NaO}$ ) 15%, sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 0,2%, o restante está dividido entre os corantes, índice de refração 1,52, peso específico  $2.500 \text{ Kgf/cm}^3 \pm 50$  e dureza 6 - 7 na escala de Mohs)<sup>25</sup>. Foi cortado nas dimensões 2,5 cm por 10,0 cm e imerso em solução 10% de NaOH por 10 minutos para remoção de gorduras, seguido por mais 10 minutos de fervura em água destilada para remoção das impurezas.

#### **2.4.2 – Preparo da solução precursora para obtenção do TCO**

A solução precursora para a formação do TCO foi preparada a partir de 8,88 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Rio Lab) dissolvido em 5 ml de HCl (Synth) concentrado a  $90^\circ\text{C}$  até obter uma solução amarelo âmbar (10 minutos). Separadamente, 0,439 g de  $\text{NH}_4\text{F}$  (Carlo Ebra 95%), que corresponde a 5% em massa de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , foi dissolvido com 15 ml de  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Merck). Estas duas soluções foram resfriadas a temperatura ambiente e, em seguida, foram misturadas.

#### **2.4.3 – A Técnica de *spray pyrolysis***

Esta técnica consiste em aplicar, com o auxílio de um atomizador (mini pistola de spray – HOLBEIN), uma fina camada da solução precursora sobre o substrato.

#### **2.4.4 – Preparação do vidro condutor (TCO)**

O vidro limpo foi pré-aquecido a  $100^\circ\text{C}$  e transferido para um bloco cerâmico dentro da mufla a  $600^\circ\text{C}$ . Após 15 minutos, foram aplicadas 8 seções do spray da solução precursora de 5 em 5 minutos. Após as aplicações, o vidro foi mantido por mais 10 minutos na mufla, para a completa conversão do  $\text{Sn}^{2+}$  a  $\text{SnO}_2$ . Cada sequência de aplicação foi feita em triplicata.

### 2.4.5 – Caracterização do TCO

A Caracterização do TCO foi feita por medida de resistência de superfície, determinada com multímetro de bancada para verificar a capacidade de condução da corrente elétrica, medidas ópticas de transmitância para verificar a passagem da luz visível e a determinação da região da faixa do visível de máxima transmitância, análise morfológica por MEV e *Atomic Force Microscopy* (AFM) em Nanoscope III A no modo de contato, e por EDX, obtidas usando um espectrômetro digital EDAX acoplado ao microscópio XL – 30 para as análises de composição química.

A Figura 2.2 apresenta em um diagrama de blocos o esquema utilizado para obtenção das medidas de transmitância, onde o monocromador foi usado para selecionar o comprimento de onda ( $\lambda$ ), o chopper para colocar em sincronismo a fonte de luz com o lock-in e evitar interferências externas, o detector é uma fotocélula de silício monocristalino onde foi registrada toda a luz (radiação) que passou através da amostra. Um amplificador (*lock-in*) foi usado para a amplificação do sinal enviado pela fotocélula e uma interface analógico/digital associada ao programa Stewo-21 para envio dos dados ao microcomputador.

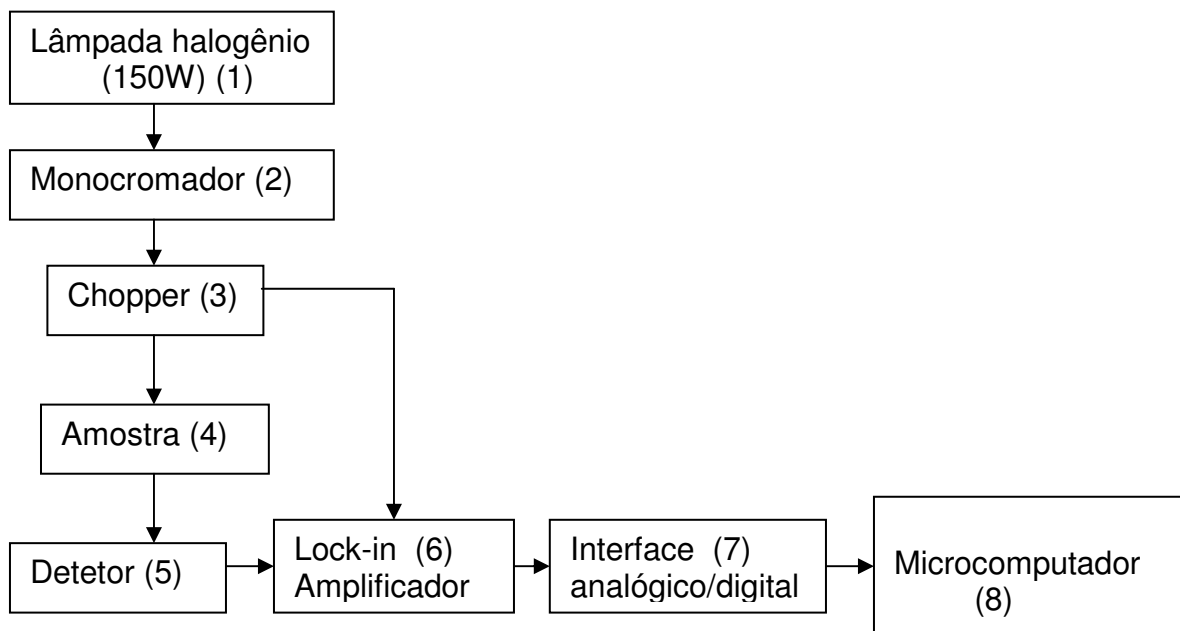


Figura 2.2 - Diagrama de blocos do esquema para obtenção das medidas de transmitância.

## 2.5 - Resultados e discussão

### 2.5.1 - Obtenção de TCO

Inicialmente, na obtenção do vidro condutor utilizou-se um spray manual para aplicação da solução precursora formadora do filme condutor. A partir da solução precursora ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(0,1\text{M}) + \text{NH}_4\text{F}(1\text{mM})$ ), foram feitas aplicações sobre o vidro em diferentes temperaturas, variando o número de aplicações e verificando a resistência de superfície. A Tabela 2.1 mostra os resultados obtidos seguindo o método sugerido por Cardoso e colaboradores<sup>20</sup>. O método consistia de 5 minutos de pré-aquecimento a  $100^\circ\text{C}$  e em seguida colocado na mufla na temperatura de trabalho ( $600^\circ\text{C}$ ) com duas aplicações variando de 2,5 minutos e pós-aquecimento de 5 minutos. Este resultado foi obtido com variação da temperatura de trabalho ( $350^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$ ).

Tabela 2.1 - Resultados das primeiras tentativas de obtenção do TCO.

Amostra	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Resist. ( $\Omega/\square$ )	Análise visual
1	350	$> 2,0 \cdot 10^7$	Opaco
2	400	$> 2,0 \cdot 10^7$	Opaco
3	450	$7,0 \cdot 10^4$	Brilhante
4	500	$6,5 \cdot 10^4$	Fosco
5	600	$3,6 \cdot 10^3$	Brilhante

Segundo Smith e colaboradores<sup>21</sup>, a presença de amostras sem brilho, foscas ou opacas com pontos brancos são atribuídas ao precursor não-convertido ou excesso de estanho (Sn) na superfície. Este comportamento está associado principalmente com a temperatura de trabalho, à variação de temperatura ( $\Delta T$ ) nos intervalos de aplicação e o fluxo da solução precursora. Quando o fluxo da solução

precursora e a pressão de gás de arraste são muito altos provoca o resfriamento localizado por bolhas da solução precursora na superfície do vidro comum ou por excesso do gás de arraste. Este resfriamento inibe a conversão do precursor ( $\text{Sn}^{2+}$ ) na forma de cloreto estanhoso a  $\text{SnO}_2$ . Este comportamento induz à formação de manchas amareladas. Por outro lado, o excesso da solução precursora provoca a formação de pontos brancos.

As medidas da resistência de superfície foram feitas com um ohmímetro em cinco pontos distribuídos nas extremidades e região central de cada amostra. Esta medida é um parâmetro usual de comparação para avaliação de filmes finos depositados sobre o mesmo material, quando são obtidos sob diferentes condições. Quando não se conhece a espessura do filme a resistência obtida desta forma é expressa em ohms por quadrado ( $\Omega/\square$ ). A resistência de superfície (R) e a transparência (T) são parâmetros dependentes significativamente da espessura do filme obtido; por outro lado, a condutividade é fortemente interrelacionada com a transmitância (T)<sup>26</sup>. Estas medidas foram feitas em 6 pontos equidistantes de cada amostra e obtido um valor médio.

A partir dos resultados da Tabela 2.1, foi observado que em 600°C o TCO apresentou menor resistência e superfície brilhante. Esta temperatura foi definida como temperatura de trabalho por apresenta o melhor resultado. Foi observado que os tempos de pré-aquecimento e pós-aquecimento, a variação de temperatura nos intervalos de aplicações e o número de aplicações influenciam diretamente no valor de resistência ôhmica destes filmes. Foi feita uma variação dos tempos de pré-aquecimento e pós-aquecimento, variação do número de aplicações e um maior intervalo de tempo entre aplicações para as amostras restabelecerem a temperatura de trabalho. Deste modo, foram feitas aplicações variando os tempos de pré-aquecimento e pós-aquecimento e o número de aplicações com intervalo de tempo entre aplicações de 5 minutos com tempo de spray de 1 a 2 segundos. A Tabela 2.2 apresenta os resultados obtidos utilizados para definir metodologia citada no procedimento experimental.

Com base nos resultados obtidos, partiu-se para a reprodução de novas amostras seguindo o método da amostra 3 (método descrito no procedimento



experimental). Este método mostrou-se reprodutivo e, a partir deste mesmo, foram produzidas amostras suficientes para os estudos de eletrodeposição de ZnTe.

No processo de aplicação do spray da solução precursora sobre o vidro comum, vários cuidados devem ser tomados. O pré-aquecimento é necessário para evitar choque térmico e a amostra trincar completamente. Também se faz necessário uma distância adequada do spray tal que: não seja muito próxima para que a temperatura do vidro sofra redução maior que 5% da temperatura de trabalho e não muito distante de forma que o spray sofra evaporação e/ou seja convertido a SnO<sub>2</sub> antes de chegar na amostra. Por outro lado, os tempos de spray não devem ultrapassar a dois segundos para a temperatura não baixar a ponto de comprometer a formação da camada de SnO<sub>2</sub>.

Tabela 2.2 - Resultados da definição do método de obtenção do TCO a 600°C.

Amostra	Tempo de Pré/pós-aquecimento (minutos).	Nº de aplicações	Resistência ( $\Omega/\square$ )
1	10/10	6	~ 4000
2	10/10	8	~ 148
3	15/10	8	~ 35
4	15/15	4	~ 400
5	15/15	10	~ 410
6	15/15	12	300 a 3000

Nesta metodologia, o vidro condutor obtido apresentou resistência média de  $30 \pm 10 \Omega/\square$ . Este valor de resistência, segundo a literatura<sup>20, 25</sup>, é satisfatório para aplicação em células solares.

### 2.5.2 - Medidas eletroquímicas e estabilidade química do TCO

A partir da definição da metodologia de obtenção do TCO, foram feitos testes de estabilidade química nas condições de eletrodeposição do filme ZnTe, que ocorre

em meio ácido (pH de 1 a 5). Inicialmente foi feita voltametria cíclica em meio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M), onde foi observada a estabilidade da camada e a ausência de processos redox superficiais na região de interesse para eletrodeposição do filme ZnTe.

A Figura 2.3 mostra a voltametria cíclica do TCO em meio ácido a 10 mV/s. Esta figura mostra que não há processos anódicos significativos que possam interferir na utilização deste como substrato para o processo de eletrodeposição de ZnTe. Este comportamento sugere a ausência de processos catódicos referentes ao Sn, que apresenta picos catódicos e anódicos característicos. As correntes na faixa de 25  $\mu\text{A}$  na região que se estende de 0,2 V até -0,7 V, mostram que não há processos significativos que possam interferir na eletrodeposição do codepósitos de ZnTe.

Após as análises voltamétricas foi constatado que a resistência de superfície não se altera, mantendo o valor inicial. Isto mostra que este filme tem estabilidade eletroquímica neste meio.

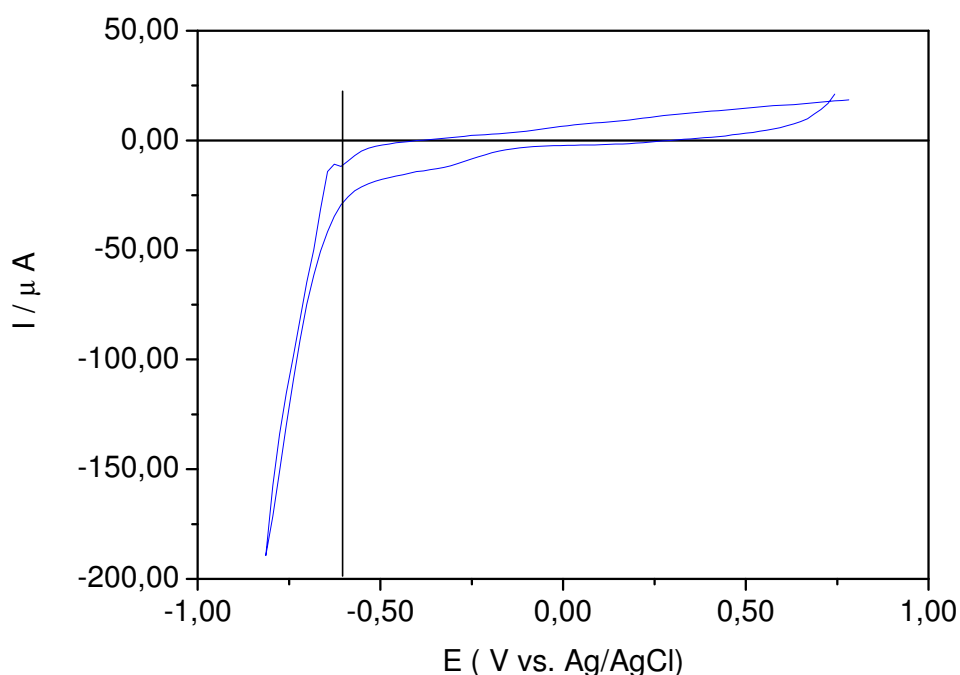


Figura 2.3 - Voltametria cíclica para a superfície do TCO a 10 mV/s em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 M.

### 2.5.3 - Caracterização física e química do TCO

Figura 2.4 apresenta a micrografia superficial para o TCO ( $36 \Omega/\square$ ) obtida por MEV. Esta figura mostra uma superfície com grãos distribuídos uniformemente em comparação com amostras de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  obtidas a partir de  $\text{SnCl}_4$  por Fantini<sup>24</sup>. Observações feitas em microscópio óptico mostram que os filmes apresentam aglomerados de partículas com formas cristalinas que são atribuídas a cristais de  $\text{SnO}_2$ .

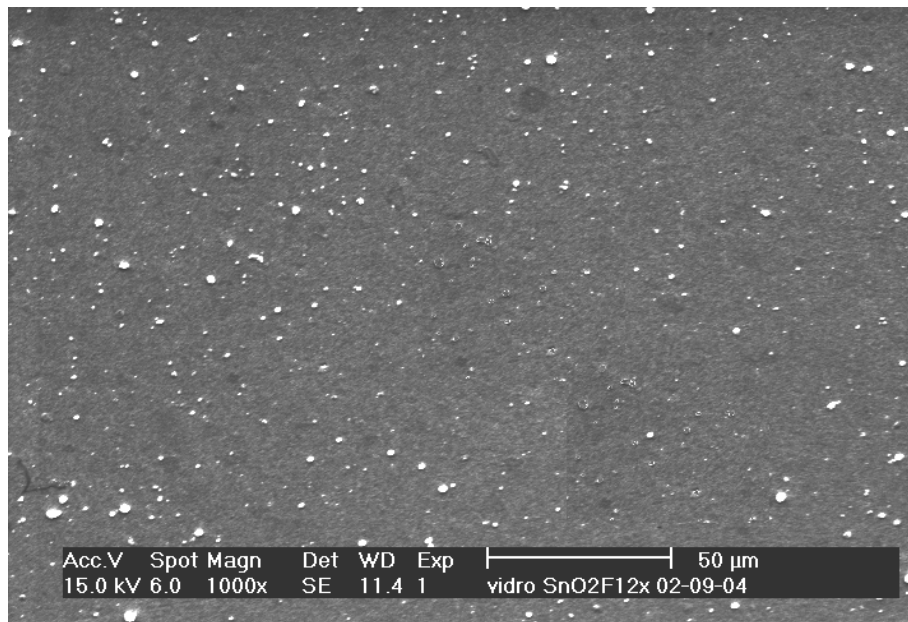


Figura 2.4 – MEV - Morfologia superficial para o TCO obtido.

A Figura 2.5 apresenta o espectro de EDX para o TCO. Nesta figura pode-se observar a presença de Sn na amostra, confirmando a formação do filme. A partir da análise de composição desta amostra, que apresenta tanto a composição do filme fino formado como dos componentes do substrato de vidro usado, observou-se que a proporção atômica relativa entre os principais componentes desta análise, Sn (18%), O (64%) e Si (18%) sugerem a formação de  $\text{SnO}_2$  (1:2) e a presença do  $\text{SiO}_2$  (1:2) do substrato. A presença de  $\text{SnO}_2$  pode ser confirmada pela estabilidade eletroquímica e química do óxido formado em comparação a uma camada metálica de estanho que

seria instável e sofreria significativas alterações na superfície e, conseqüentemente, na resistência de superfície do filme.

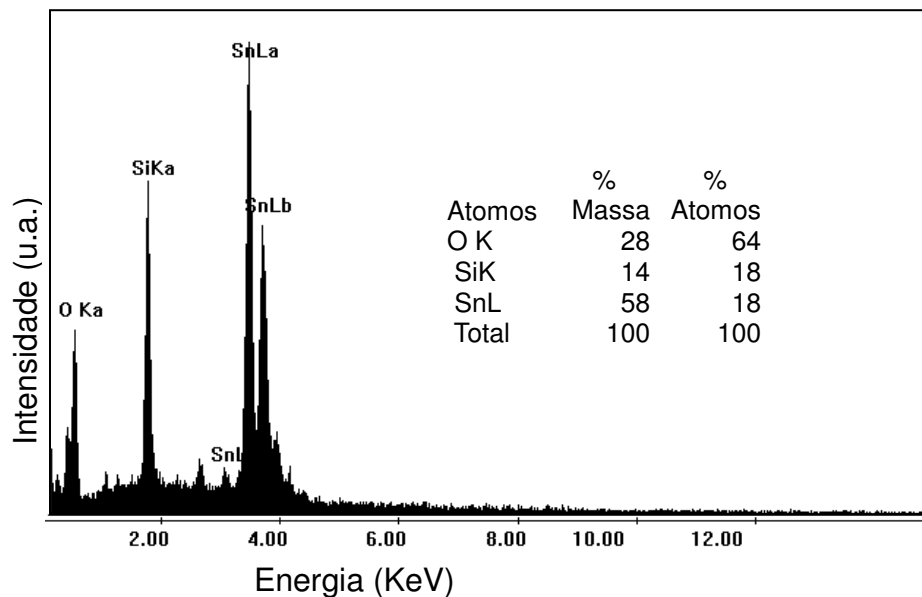


Figura 2.5 - Análise por EDX para o TCO.

As Figuras 2.6a a 2.6d apresentam a morfologia superficial para o TCO ( $36 \Omega/\square$ ) obtida por AFM. A escala ao lado de cada figura representam as alturas dos grãos, de acordo com as intensidades de cores. A Figura 2.6a apresenta a superfície do vidro comum, sem a camada condutora formada por  $\text{SnO}_2$ . Esta figura mostra uma superfície uniforme com grãos de até 42 nm de altura. A Figura 2.6b mostra a camada de  $\text{SnO}_2$  depositada sobre o vidro comum. Esta figura mostra uma superfície granular com grãos distribuídos uniformemente. A presença de grãos de até 70 nm pode ser atribuída às imperfeições apresentadas no substrato de vidro comum. As Figuras 2.6c e d apresentam uma ampliação da Figura 2.6b. A Figura 2.6c apresenta uma imagem em 2D (plana), onde se pode observar uma boa conversão de camada com grãos em contato contínuo entre si e conseqüentemente, em contato elétrico, condição necessária para uma boa condutividade. A Figura 2.6d apresenta uma imagem em 3D (tridimensional), onde se pode observar uma pequena variação nas alturas dos grãos, indicando uma uniformidade do condutor obtido. Este resultado está de acordo com o observado por MEV que mostra uma superfície uniforme.

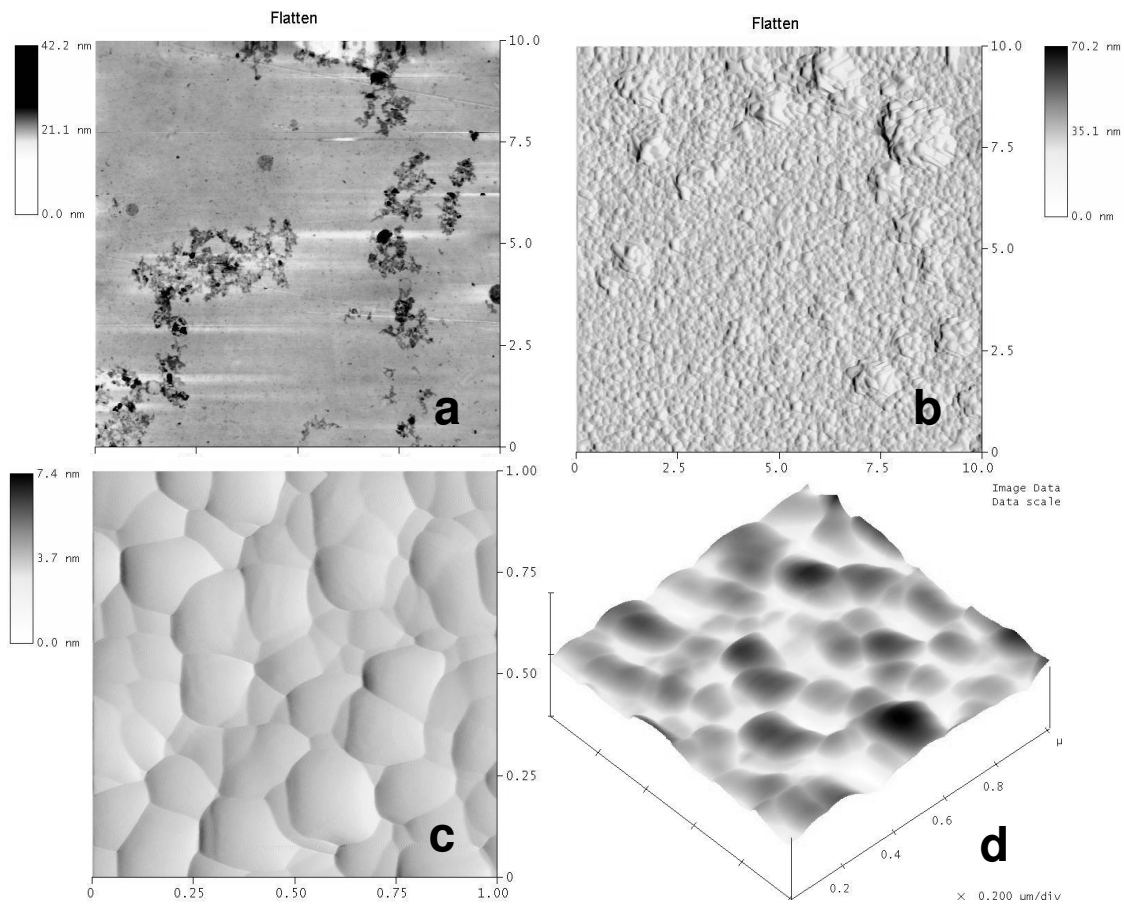


Figura 2.6 - Morfologia superficial para o TCO ( $36 \Omega/\square$ ) obtida por AFM. (a) superfície do vidro comum, (b) camada de SnO<sub>2</sub> depositada sobre o vidro comum, (c) ampliação 2D (plana) e (d) ampliação 3D (tridimensional) de (b).

#### 2.5.4 – Medida de transmissão óptica do TCO

A Figura 2.7 apresenta o espectro de transmitância do TCO em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ) da luz emitida, obtido entre 350 nm e 950 nm (visível). Nesta figura pode-se observar que a transmitância máxima ocorre em torno de  $\lambda = 682,8$  nm com percentual de transmitância de 92%. Esta figura mostra que o TCO obtido apresenta boa transparência na região visível do espectro, com  $T = 45\%$  entre  $\lambda = 550$  nm a  $T = 90\%$  para  $\lambda = 700$  nm, mostrando se adequado para uso como substrato transparente na faixa visível do espectro solar (350 nm a 770 nm) como

suporte transparente para filmes semicondutores (ZnTe) em células solares para o aproveitamento da energia fotovoltaica.

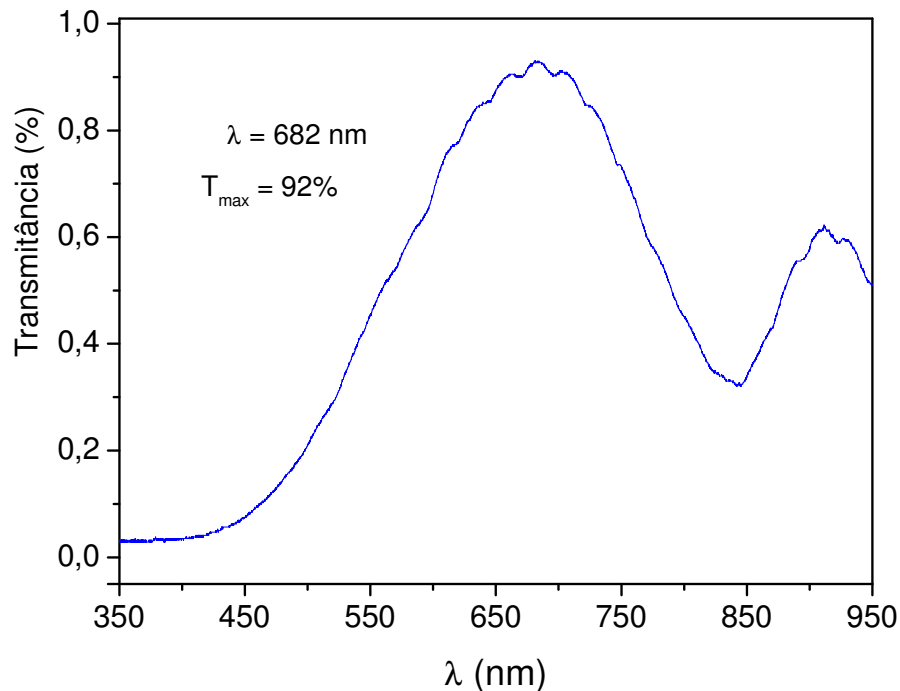


Figura 2.7 - Espectro de transmitância do TCO

## 2.6 - Conclusões

A melhor temperatura de conversão de  $\text{Sn}^{2+}$  a  $\text{SnO}_2$  é  $600^\circ\text{C}$ , os tempos de pré-aquecimento e pós-aquecimento são fatores determinantes na obtenção de uma camada de óxido transparente e brilhante, e evitam que o vidro fragmente. As aplicações do spray devem ser menores que 3 segundos por aplicação, para evitar perdas na temperatura de trabalho. Uma redução da temperatura de trabalho além de 5% compromete a conversão de  $\text{Sn}^{2+}$  a  $\text{SnO}_2$ . O Fluxo do gás de arraste na formação do spray, deve ser definido de acordo com o tipo de sistema de spray. Para um fluxo muito alto forma gotículas da solução precursora sobre o vidro provoca resfriamento localizado e compromete a uniformidade da camada, fluxo muito baixo a solução evapora antes de atingir a superfície do vidro.

Com 8 aplicações do spray, obtém-se uma camada de superfície com resistência mé dia de  $30 \pm 10 \Omega/$  e transmitância 92%. Abaixo de 8 aplicações apresenta resistência muito alta ( $> 100 \Omega/$ ) e acima há uma redução da transmitância. Não foi observado processos eletroquímicos significativos ou alteração da resistencia de superfície após 3 ciclos de voltametria cíclica em meio ácido, isto lhe confere estabilidade eletroquímica.

As análisis morfológicas por MEV e AFM mostraram uma superfície uniforme com boa conversão de camada com grãos em contato contínuo entre si, e consequentemente uma melhor condutividade.

O substrato de vidro condutor (TCO) produzido no laboratório mostrou-se satisfatório para a formação do codepósito de ZnTe.

# **CAPÍTULO III**



## **Estudo voltamétrico do zinco (Zn) e telúrio (Te), obtenção e caracterização de filmes espessos semicondutores de ZnTe sobre substrato de vidro condutor.**

### **3.1 – Introdução**

Nos últimos anos, tem-se assistido a um crescente interesse da sociedade por questões ligadas à proteção do meio ambiente, da economia dos recursos energéticos e da procura de recursos alternativos não poluentes, como por exemplo a utilização da energia solar por sistemas fotovoltaicos que convertem diretamente a luz do sol em eletricidade<sup>27</sup>.

No Brasil, que é privilegiado pela incidência solar, a energia elétrica é quase totalmente gerada por usinas hidrelétricas. A produção das hidrelétricas é escoada para os centros consumidores por meio de longas linhas de transmissão, que possuem alto custo de implantação e desperdício de energia por dissipação. Por outro lado, as usinas de geração de energia fotovoltaica podem ser instaladas perto dos centros consumidores, não necessitando de linhas de transmissão muito longas. Atualmente, os sistemas fotovoltaicos são utilizados em locais isolados, onde outros tipos de produção são muito caros e onde são exigidos sistemas silenciosos e não poluidores. Hoje em dia, para a grande maioria das aplicações, consegue-se pagar o investimento feito em cerca de dois anos, ou menos<sup>28</sup>.

A conversão de energia solar para elétrica é um processo totalmente "limpo", isto é, não polui o meio ambiente. O uso de células fotovoltaicas a preços mais acessíveis poderá proporcionar, num futuro não muito distante, uma alternativa para o crescente consumo de energia. Além disso, o aproveitamento da energia solar é recomendado especialmente em países tropicais, onde a luz do sol é abundante durante todo o ano<sup>29</sup>.

Células fotovoltaicas (solares) são dispositivos utilizados como geradores de energia elétrica, obtida diretamente da conversão da energia luminosa oriunda do

sol. Isso significa que pode-se extrair tensão e corrente desse dispositivo, bastando para tal apenas iluminar o mesmo.

O Sol é nossa principal fonte de energia, emite diariamente uma quantidade enorme de energia (1000 W / metro quadrado, o mesmo que 17 lâmpadas de 60W a cada metro quadrado). Uma célula fotovoltaica é capaz de aproveitar tecnologicamente esta energia<sup>27</sup>.

Fisicamente, uma célula solar é um diodo cuja junção PN é exposta à luz. A junção PN é a união física de um semicondutor tipo P que tem deficiência de elétron, com um semicondutor tipo N que tem excesso de elétrons na camada de valência. O excesso de elétrons do material tipo N tende a migrar para o material tipo P e através de um circuito externo pode ser aproveitada a corrente elétrica. Toda corrente elétrica fornecida por esse dispositivo é gerada num processo de absorção de fótons cuja energia ( $h\nu$ ) seja igual ou maior do que a largura da banda de energia proibida ( $E_g$ ) do semicondutor utilizado. Se tal condição for satisfeita, gera-se dessa forma um par elétron-lacuna que são os portadores de corrente elétrica nos semicondutores. Esse processo repete-se em cadeia e é tão mais intenso quanto maior o número de fótons incidentes<sup>30</sup>.

A estrutura da célula fotovoltaica é bastante simples mas contém materiais ainda difíceis de serem encontrados. Ela é formada basicamente por uma cobertura transparente para protegê-la dos efeitos erosivos, uma camada de cobertura anti-reflexiva para evitar que haja raios refletidos e perda de raios solares, um contato em malha para arrecadar os elétrons que irão passar, um semicondutor com uma carga grande de nêutrons, um semicondutor com uma carga grande de prótons, uma junção entre os dois, formada pelos mesmos semicondutores e um contato ôhmico. A Figura 3.1 apresenta um esquema simplificado de uma célula fotovoltaica.

As células possuem um conjunto de elementos químicos no qual a eficiência determinará qual será usado. Os elementos químicos usados nas células fotovoltaicas estão localizados na tabela periódica entre os grupos I B e VII A. O sistema poderia ser composto também por elementos da série de lantanídeos e actinídeos, mas nunca foram usados por motivos de segurança, por conterem alto índice de radiação<sup>27</sup>.

Já existe no mercado uma grande diversidade de células fotovoltaicas, tais como orgânicas (plásticas), que podem ser manuseadas sem perigo de causar danos e com elementos que imitam cores de telhados de casas ou até mesmo muros de tijolos. A Tabela 3.1 apresenta algumas formas de células à base de silício e suas características<sup>27</sup>.

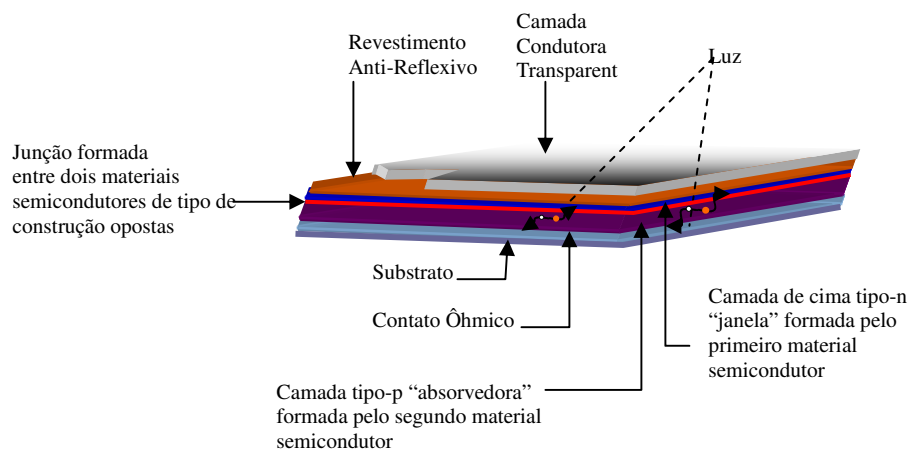





Figura 3.1 - Representação esquemática de uma célula fotovoltaica.

Tabela 3.1 - Tecnologia das células solares<sup>31</sup>

CÉLULAS	REND. LAB.	REND. DIRETO	CARACTERÍSTICAS	FABRICAÇÃO
 MONOCRISTALINO	24%	15 – 18%	É típico o tom azul homogêneo e a conexão das células individuais entre si	Obtém-se de silício puro fundido e dopado com Boro (B)
 POLICRISTALINO	19 –16%	12 – 14%	A superfície está estruturada em cristais com distintos tons de azul	Semelhante ao monocristalino com menor número de fases de cristalização
 AMORFO	20%	< 10%	Tem cor homogênea (marrom), porém não existe conexão visível entre as células	Tem a vantagem de se depositar na forma de filmes sobre os substratos como vidro ou plástico

As células de silício monocristalino são as células solares mais comuns. São fabricadas com delgadas folhas de puro silício cristalino tratado quimicamente. A espessura destas folhas está entre 200 $\mu\text{m}$  e 400 $\mu\text{m}$ , sendo cobertas por uma grelha metálica em ambas as faces, permitindo o contato elétrico.

Células solares policristalinas são também fabricadas com silício puro, mas estas são fabricadas a partir de lingotes de grandes dimensões. O processo de fabricação consiste em arrefecer lentamente o silício, mantido em estado líquido em fornos especiais, para permitir o crescimento de grandes cristais. As células policristalinas são menos eficientes, mas também são mais baratas.

As células de silício amorfo são produzidas por uma tecnologia conhecida por filmes finos. Esta tecnologia consegue reduzir os custos graças à produção em larga escala e se baseia no uso de películas muito finas de materiais muito caros, dos quais o silício amorfo é o mais conhecido. Estas células são menos eficientes que as células de silício cristalino, no entanto, poderão vir a ser competitivos com uma produção em grande escala<sup>32</sup>.

O custo anualizado de energia está atualmente entre os \$60/kW e \$220/kW. Com este custo, os sistemas fotovoltaicos são viáveis para aplicações em sistemas isolados (afastados da rede elétrica): consumidores domésticos, bombeamento de água, telecomunicações, etc. O tempo de vida útil dos sistemas tem melhorado, os fabricantes garantem atualmente tempos de vida para os seus produtos de 20 anos<sup>30</sup>.

O filme semicondutor ZnTe, usualmente tipo P, tem despertado grande interesse para uso com janela de radiação em células solares, por seu valor da energia de banda proibida ( $E_g = 2,1 \text{ eV}$ ) e a possibilidade de produção por técnica de baixo custo econômico e em escala industrial, como a deposição por técnica eletroquímica<sup>33</sup>.

A produção e caracterização de semicondutores por técnicas eletroquímicas têm se tornado popular em função de serem técnicas de baixo custo e permitirem uma gama de metodologias de produção, possibilidades de larga escala de deposição, controle sobre a estequiometria dos filmes, dopagens *in situ*, além de ser um processo rápido de produção quando comparados aos outros métodos de

obtenção de filmes de semicondutores. Esta técnica opera a temperaturas mais baixas, permitindo, por outro lado, o controle de espessura do filme a ser formado diretamente no substrato base da célula fotovoltaica<sup>34 35</sup>.

A produção de células fotovoltaicas (células solares) baseadas em semicondutores do tipo II-VI (II = Zn, Cd e Hg; VI = S, Se e Te) tem sido muito estudada devido aos valores da energia de banda proibida ( $E_g$ ) estarem próximos ao ideal para conversão fotovoltaica da energia solar (1,5 a 2,3 eV)<sup>36</sup>.

Neste trabalho aplica-se o método de eletrodeposição para a obtenção de filmes policristalinos de ligas de material semicondutor (ZnTe), para aplicação na produção de células fotovoltaicas, a partir de solução de  $ZnSO_4$  e de  $TeO_2$ , onde foi feito o estudo voltamétrico de formação deste filme e a caracterização básica como composição, morfologia e propriedades ópticas.

### **3.1.1 - Técnica eletroquímica**

No processo de eletrodeposição devem ser considerados os fatores que são determinantes como: potencial de eletrodeposição, pH, temperatura, tempo, agitação do eletrólito e o efeito da luminosidade na definição e formação das propriedades de crescimento dos filmes<sup>37</sup>. Adicionalmente deve ser considerada a estrutura superficial do substrato (eletrodo de trabalho) onde será formado o filme.

O potencial aplicado afeta não só a taxa de deposição como também a morfologia do depósito da seguinte forma: para uma dada carga, pequenos sobrepotenciais acarretam em mais tempo disponível para a formação de um depósito, de modo que a estrutura cristalina seja uma reprodução perfeita do substrato. Sobrepotenciais de deposição elevados levam a um controle por transporte de massa e, conseqüentemente, a depósitos nodulares e dendríticos, enquanto que sobrepotenciais intermediários levam à formação de depósitos policristalinos.

Curvas de potencial versus corrente (voltamogramas) são obtidas aplicando-se uma rampa de potencial em um intervalo de tempo escolhido previamente. As taxas de variação do potencial com o tempo ou velocidade de varredura, pode ser

bastante diferenciada. A Figura 3.2 apresenta uma curva voltamétrica típica. Nesta figura os valores negativos de corrente indicam a redução das espécies eletroativas. O potencial onde se observa o pico de corrente de redução, indica o potencial de máxima capacidade de eletrodeposição, nestas condições, define-se o pico catódico. Os valores positivos de corrente indicam a reoxidação da espécies eletrodepositada. O potencial onde se observa o pico de corrente de oxidação indica o potencial de máxima capacidade de oxidação, onde se define o pico anódico. Na região do pico catódico ocorre a deposição do filme, por outro lado, na região do pico anódico ocorre à dissolução deste filme. Estes processos ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho<sup>38 39 40</sup>.

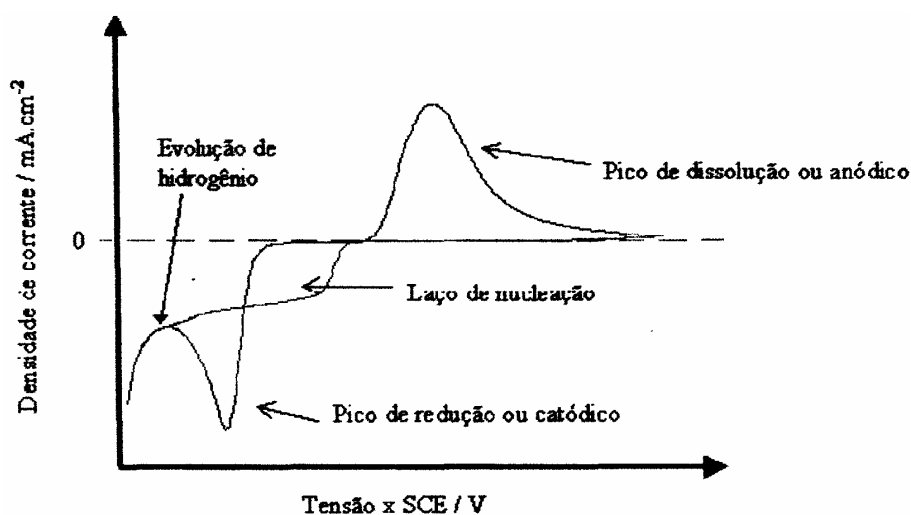


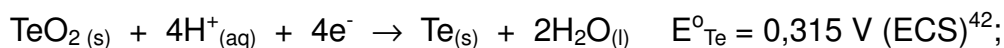
Figura 3.2 - Voltamograma ilustrando características de eletrólitos típicos para a deposição de metais em substrato semiconductor<sup>38</sup>.

Os potenciais de deposição são escolhidos a partir do disparo da corrente catódica. Valores próximos ao do pico de redução normalmente resultam em filmes com aparência metálica. O laço formado pela corrente, ilustrado na Figura 3.2, indicando que no retorno da varredura de potencial os íons se reduzem em potenciais mais positivos que o potencial de disparo, é denominado de laço de nucleação. A formação de núcleos na superfície do eletrodo exige potenciais mais negativos que os necessários para a redução simples das espécies iônicas que

formarão o depósito. O valor de máxima corrente na região catódica da curva, observado normalmente logo após o pico de redução e na inversão da varredura, é também denominado de corrente de saturação, é proporcional a concentração de eletrólito na solução<sup>38</sup>.

Neste trabalho foram feitos estudos voltamétricos de Zn e Te individualmente por voltametria cíclica para verificar as condições de potencial, pH e concentração de deposição. A partir de valores de concentração e pH já aplicados por Neumann e Köngstein<sup>33</sup> foi possível observar o comportamento da curva potencial-corrente (voltamograma), observar os picos anódicos e catódicos e determinar as condições de formação de cada tipo de filme, pH e concentração do eletrólito na solução.

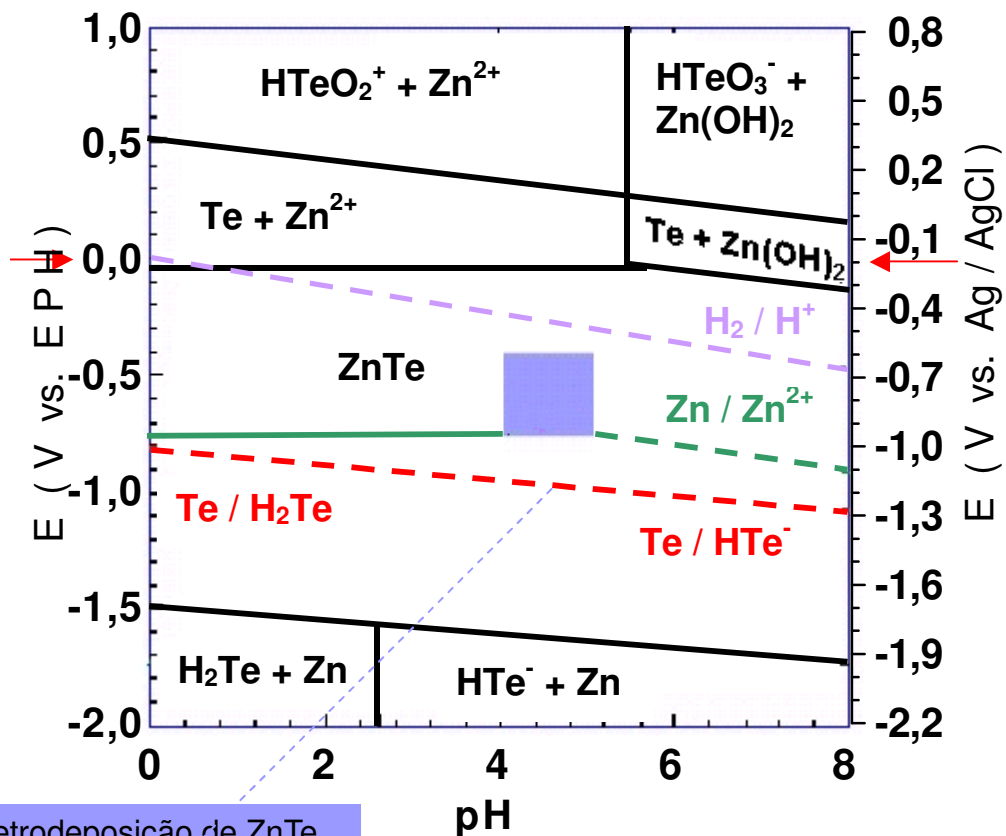
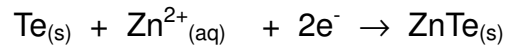
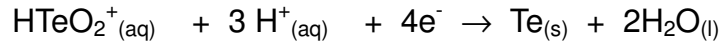
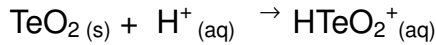
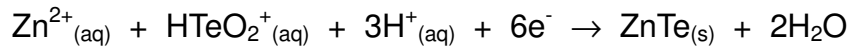
A Figura 3.3 mostra o diagrama de potencial-pH (diagrama de Pourbaix ) para filme ZnTe em meio aquoso ácido. Neste diagrama é definido teoricamente o potencial de -0,75 V a -0,5 V e pH de 4,0 a 4,6 como a região de potencial e de pH, respectivamente, mais adequada para a eletrodeposição de ZnTe<sup>41</sup>. As reações eletroquímicas básicas para a eletrodeposição de ZnTe são<sup>42</sup>:



Nesta figura, as linhas internas mostram a variação do potencial com pH para os vários equilíbrios indicados por cada linha. Valores de potenciais acima de cada linha indicam a formação da primeira espécie química do equilíbrio indicado por esta linha e os valores abaixo indicam a formação da segunda espécie. As linhas tracejadas indicam o equilíbrio da água, que é o solvente usado na definição destes diagramas, onde a molécula de água é estável na região entre as duas linhas tracejadas. Acima da linha superior há a formação de H<sub>2</sub> e abaixo da linha inferior há a formação de O<sub>2</sub>. A linha “Te/HTe<sup>-</sup>” indica que valores acima deste potencial ocorre a formação de Te e, para valores abaixo, ocorre a formação de HTe<sup>-</sup>. A linha Zn/Zn<sup>2+</sup> mostra que ocorre a formação de Zn na mesma região de potencial que o Te. A área

marcada no centro do diagrama indica tanto a faixa de potencial como a de pH para a formação de ZnTe<sup>41</sup>.

O eletrodepósito é formado pela reação no estado sólido dos átomos de Zn e Te ou da reação de H<sub>2</sub>Te e Zn<sup>2+</sup>.<sup>41 42 43 44 45</sup>



Eletrodeposição de ZnTe

Figura 3.3 - Diagrama de Pourbaix do ZnTe<sup>41</sup>

### 3.1.2 – Semicondutores

A matéria sólida pode ser classificada em três tipos: os isolantes, os semicondutores e os condutores. A propriedade que define estes três tipos é a condutividade elétrica. Nos sólidos, a condutividade está relacionada com a





elementos pertencentes ao grupo\* IV A da Tabela Periódica, o Si e o Ge são os mais importantes. Tais materiais são conhecidos como semicondutores IV\*\*. Substâncias compostas possuidoras de propriedades semicondutoras também são obtidas na forma de ligas binárias ou ternárias. Os semicondutores binários correspondem aos compostos resultantes da combinação entre não-metais dos grupos V A e VI A com metais dos grupos I B, II B e III A. Destas combinações surgem materiais isoeletrônicos aos semicondutores IV que apresentam a fórmula geral  $A^N B^{(8-N)}$  (N = número de elétrons), classificados como III-V (GaAs, InP, etc.), II-VI (CdS, ZnTe, etc.), I-VII (CuCl, AgI, etc) e IV-IV (SiC)<sup>46</sup>. A Tabela 3.2 apresenta alguns dos principais semicondutores.

Tabela 3.2 - Principais semicondutores<sup>47</sup>.

Classificação		Semicondutores
Elementares		Si, Ge
Compostos III-V	Binários	GaAs, InP, GaSb, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, InAs, InSb, BN
	Ternários	$Al_xGa_{1-x}As$ , $In_xGa_{1-x}P$ , $GaAs_xP_{1-x}$
	Quaternários	$In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$
Compostos II-VI	Binários	ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS
	Ternários	$Hg_xCd_{1-x}Te$
Compostos IV-VI		PbS, PbTe
Compostos I-III-VI		$CuInSe_2$ , $CuGaSe_2$ , $CuInS_2$ , $CuGaS_2$

Considerando a capacidade de hibridização dos orbitais de valência *s* e *p* nestes sólidos, a formação de estados proibidos de energia ( $E_g$ ) separando estados ligantes ocupados de estados antiligantes desocupados, explica não só as

\*Os grupos da Tabela Periódica são indicados atualmente de 1 a 18, onde os grupos I A, II A, III B, e VIII B são designados por 1, 2, 3 e 4, respectivamente, e assim sucessivamente, numerando as colunas de 1 a 18.

\*\* Nas literaturas sobre semicondutores, ainda se usa a nomenclatura antiga, que define os grupos “A” e “B” da Tabela Periódica.

características semicondutoras dos sólidos das classes citadas acima, mas também sua configuração molecular, resultante do caráter direcional das ligações, ou seja, a sua estrutura.

O modelo conhecido como *teoria de bandas* permite prever que sólidos com bandas semipreenchidas apresentarão a energia de Fermi no interior de uma banda permitida e, portanto, sob aplicação de um campo elétrico responderão com a condução de corrente. Em contrapartida, materiais apresentando uma banda proibida separando uma banda menos energética completamente ocupada (banda de valência (BV)) de uma banda mais energética completamente vazia (banda de condução (BC)), comportam-se como isolantes a temperatura 0 K. Tal comportamento é esperado uma vez que não existem estados de energia desocupados imediatamente acima da energia de Fermi. A energia de Fermi corresponde ao orbital cristalino ocupado de maior energia. A Figura 3.5 apresenta um diagrama ilustrando os orbitais atômicos 3s e 3p do Si. Esta figura mostra a formação dos orbitais híbridos  $sp^3$ , os orbitais moleculares ligantes e antiligantes originados na combinação entre os orbitais híbridos e a formação da banda ligante e antiligante que correspondem a BV e BC respectivamente. O valor da faixa de energia que separa a BV da BC é proporcional ao grau de interação entre os orbitais atômicos (OA). Este fator é dependente do parâmetro de rede, onde o nível de compactação da estrutura é proporcional à interação entre os AO de diferentes átomos<sup>48 49</sup>.

A energia dos estados ligantes e antiligantes, originados na sobreposição entre híbridos  $sp^3$  de átomos vizinhos, formará a BV e BC nos sólidos. Apesar de apresentarem comportamento isolante a 0 K, tais sólidos são classificados como semicondutores, uma vez que temperaturas finitas ou irradiações no visível podem excitar elétrons do topo da BV de maneira suficiente para que estes transponham a barreira energética imposta pela  $E_g$  e atinjam a BC. A excitação de um elétron para a BC vazia deixa um “buraco” (estado eletrônico desocupado) na BV. Tais entidades, elétron ( $e^-$ ) na banda de condução e buraco ( $h^+$ ) na banda de valência, correspondem aos portadores de carga responsáveis pela geração de corrente no material na presença de um campo elétrico<sup>46 47</sup>.

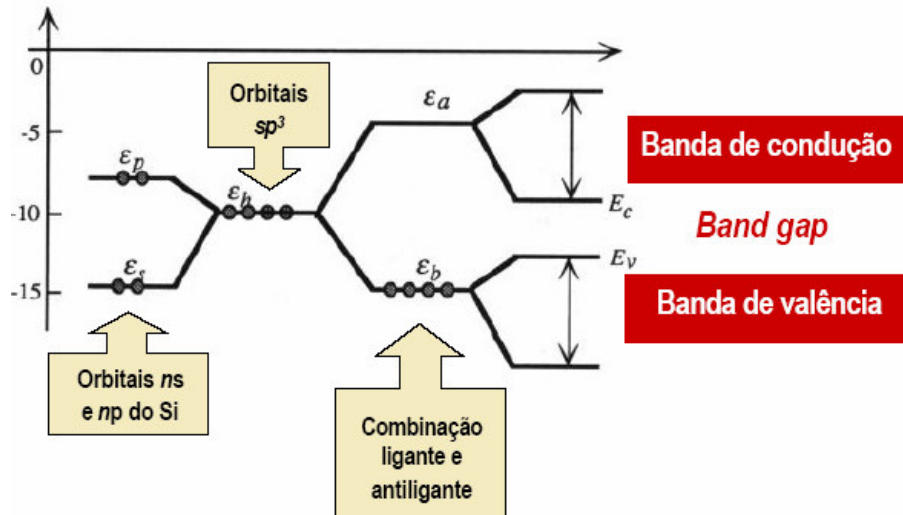


Figura 3.5 - Diagrama ilustrando os orbitais atômicos 3s e 3p do Si, os híbridos  $sp^3$ , os orbitais moleculares ligantes e antiligantes e a formação da BV e a BC<sup>47</sup>.

Os semicondutores formados por metais do grupo II B e não-metais do grupo VI A são denominados semicondutores II-VI. Os semicondutores formados por metais do grupo III B e não-metais do grupo V A são denominados semicondutores III-V. Estes semicondutores apresentam a mesma estrutura dos semicondutores IV. Tais compostos apresentam estruturas governadas pelo caráter covalente da sua ligação química, que assim como os semicondutores IV, resultam das interações entre orbitais híbridos  $sp^3$  formados a partir de combinações lineares dos OA de valência  $ns$  e  $np$  de ambos os átomos. A Figura 3.6 mostra um diagrama que ilustra as energias dos orbitais atômicos  $ns$  e  $np$  dos átomos Ga e As isolados, a formação dos orbitais híbridos  $sp^3$  de cada um dos átomos, os orbitais moleculares ligantes e antiligantes originados na combinação entre híbridos dos dois átomos e a formação da banda ligante (BV) e antiligante (BC) do semicondutor GaAs. O nível de interação dos orbitais híbridos é dependente do nível de compactação da estrutura, quanto maior a compactação maior o nível de interação destes orbitais<sup>46 47</sup>.

Este diagrama pode ser adaptado a qualquer outro semicondutor III-V ou II-VI, desde que as energias e a configuração eletrônica inicial sejam respeitadas. Inicialmente, um elétron (para semicondutores III-V) ou dois elétrons (para semicondutores II-VI), são transferidos do não-metal ao átomo metálico. Em seguida,

sobre cada elemento ocorre a excitação de um elétron  $ns$  a um OA  $np$  resultando na configuração eletrônica de hibridização  $sp^3$  <sup>47</sup>.

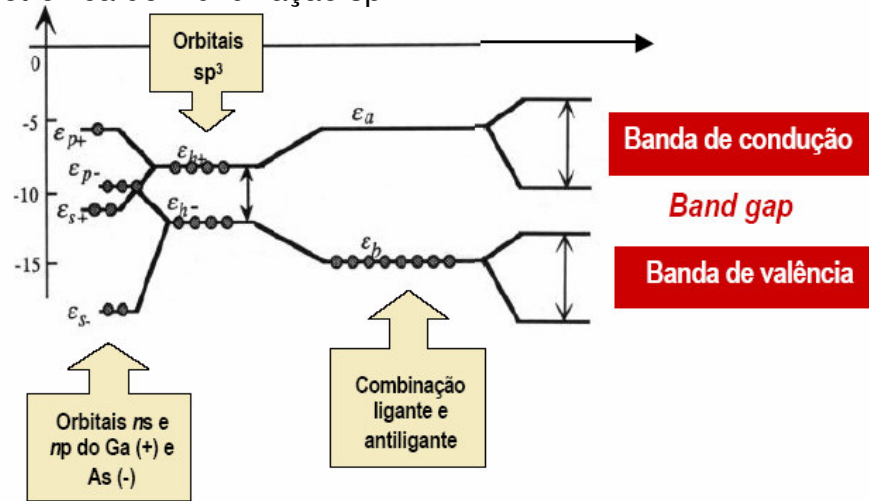


Figura 3.6 - Diagrama ilustrando os orbitais atômicos  $ns$  e  $np$  do As, os híbridos  $sp^3$ , os orbitais moleculares ligantes e antiligantes e a formação da BV e a BC <sup>46 47</sup>.

O parâmetro de rede de cada cristal semiconductor é específico. É definido como o valor da dimensão do lado da célula unitária da rede cristalina. Quanto mais compactada for a distribuição dos átomos na rede cristalina, menor é o parâmetro de rede. A Figura 3.7 ilustra uma célula unitária de Si com representação das ligações químicas e a dimensão do parâmetro de rede.

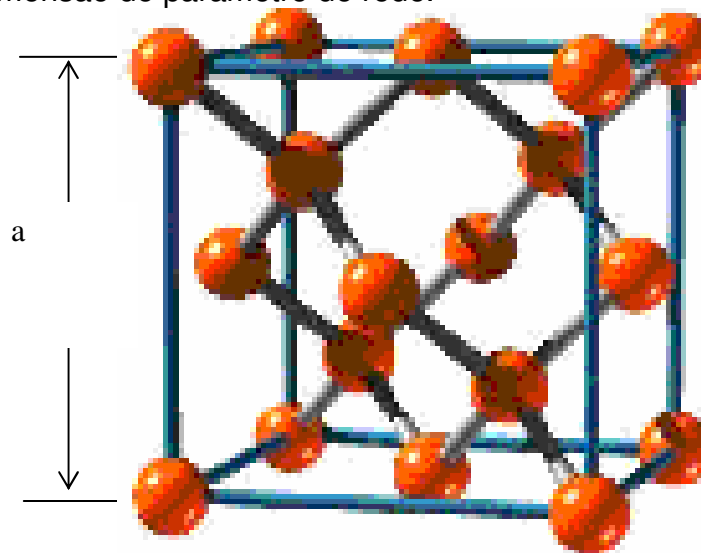


Figura 3.7 - Ilustração de uma célula unitária de Si com representação das ligações químicas e a dimensão do parâmetro de rede ( $a$ ) <sup>47</sup>.

A importância do parâmetro de rede está relacionada com a compatibilidade de fabricar estruturas de semicondutores compostas por camadas de diferentes materiais. Dependendo da fração dos dois componentes na liga, tanto a banda proibida como o parâmetro de rede varia gradualmente entre os valores dos dois semicondutores. É relativamente simples crescer uma camada cristalina de material semiconductor que tenha parâmetro de rede bem próximo ao do substrato, enquanto que o oposto ocorre se os dois materiais apresentarem parâmetros de rede distintos. Os gráficos da Figura 3.8 apresentam valores de  $E_g$  e de parâmetros de rede (a) de vários semicondutores.

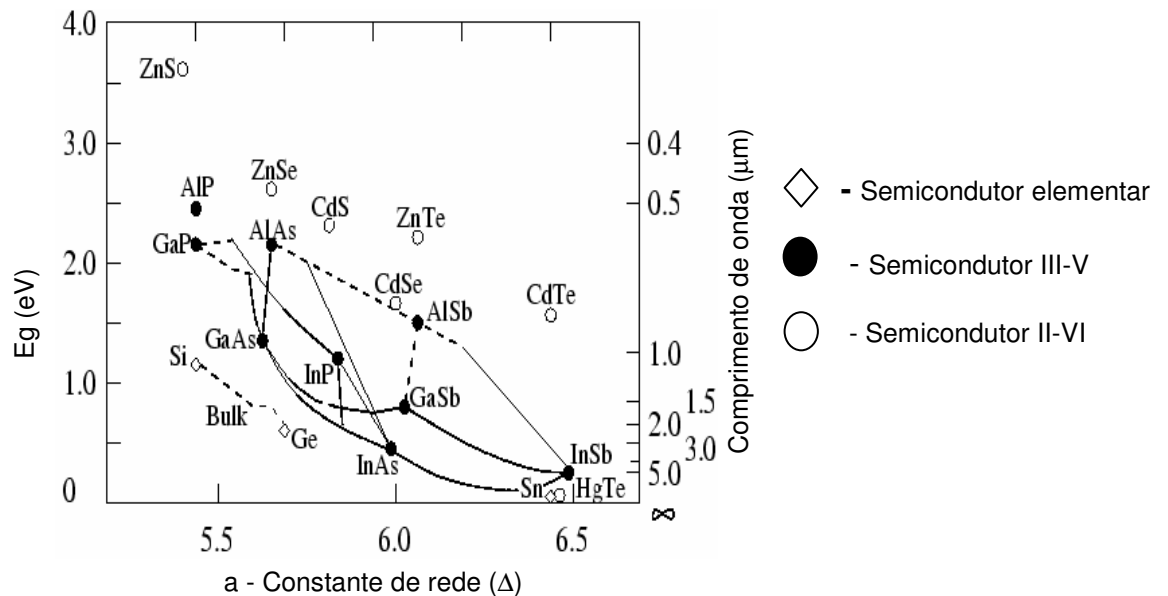


Figura 3.8 - Valores de banda proibida ( $E_g$ ) e de parâmetros de rede de vários semicondutores e de suas ligas<sup>46</sup>.

Os semicondutores, elementares ou compostos, podem ser intrínsecos, onde os números de elétrons e lacunas são iguais, ou extrínsecos com o número de elétrons diferentes do de lacunas. Na prática, não existem semicondutores com nível de pureza que os tornem intrínsecos. O semiconductor extrínseco que têm números de elétrons superiores aos números de lacunas, corresponde ao semiconductor do

tipo N, e aqueles que tem número de lacunas superior ao número de elétrons, correspondendo ao semiconductor do tipo P.

Um semiconductor intrínseco pode se tornar extrínseco por dopagem (introdução de impurezas em sua rede cristalina) ou por desvio na estequiometria do material (falta de um átomo na rede cristalina). No primeiro caso, a impureza pode ser do tipo doadora, quando ela sede elétron para a banda de condução, elementos com maior número de elétrons de valência que o número de ligação na rede cristalina, ou aceitadora quando os elétrons da banda de valência são transferidos para a impureza dando origem a buracos, elementos com menor número de elétrons de valência que o número de ligação na rede cristalina. Isto é comum em semicondutores elementares como o Si. O desvio na estequiometria do material é comum nos semicondutores compostos como o ZnTe. A falta de cátions (vacância ou buraco) na rede cristalina faz com que o material se comporte como aceitador de elétrons, enquanto que a falta de um ânion implica no comportamento como doador de elétrons<sup>50</sup>.

Impurezas de elementos químicos das colunas IIIA e VA da Tabela Periódica constituem dopantes para semicondutores elementares como Si e Ge. No caso de semicondutores compostos como GaAs e similares, a dopagem, com alteração da concentração de portadores, pode ser obtida por elementos dos grupos II, IV e VI da Tabela Periódica<sup>46</sup>.

O tipo de dopagem interfere na posição do maior nível de energia que os elétrons podem ocupar na faixa de energia entre a BV e a BC. A posição intermediária entre a BV e a BC define o nível de Fermi ( $E_F$ ).

Quando um semiconductor é tornado extrínseco, níveis de energia surgem na banda proibida. Se forem doadores, os níveis surgem um pouco abaixo do mínimo da banda de condução. Se forem aceitadores, os níveis surgem um pouco acima do máximo da banda de valência.

Observa-se que no caso do nível de Fermi estar na metade superior da banda proibida, próximo à banda de condução, o número de elétrons é muito superior ao número de lacunas, correspondendo a material tipo N. Similarmente, no caso do nível de Fermi estar na metade inferior da banda proibida, próximo à banda de

valência, o número de lacunas é muito superior ao número de elétrons, correspondendo a material tipo P. No caso particular do nível estar exatamente no meio da banda proibida, ter-se-á igual número de elétrons e de lacunas, correspondendo ao caso do material intrínseco. A Figura 3.9 mostra a posição do nível de Fermi nos semicondutores. Nesta figura a linha tracejada representa o nível de Fermi ( $E_F$ ) em materiais intrínsecos, que corresponde ao nível médio ( $E_i$ ) entre a energia da banda de condução ( $E_C$ ) e da banda de valência ( $E_V$ ). Um defeito estequiométrico na rede cristalinas ou a presença de um dopante desloca do nível de Fermi a metade superior ou inferior do  $E_i$ , que define os semicondutores do tipo N e tipo P respectivamente <sup>46 47 51</sup>.

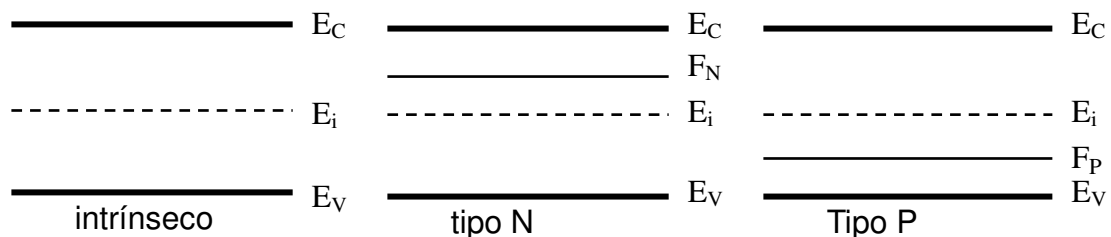


Figura 3.9 - Posição do nível de Fermi em materiais intrínseco, tipo N e tipo P, usando como referência o nível de Fermi intrínseco<sup>47</sup>.

### 3.2 – Revisão Bibliográfica

*Neumann-Spallart e Königstein*<sup>33</sup> estudaram a síntese de ZnTe sobre Ti, Ni e vidro revestido com SnO<sub>2</sub>:F (TCO) por eletrodeposição potencioestática em meio ácido. Foram estudados a influência da concentração dos precursores TeO<sub>2</sub> e Zn<sup>2+</sup>, o potencial, temperatura e pH de deposição na composição do filme formado. Foi observada formação de fase cúbica de ZnTe estequiométrico (50 ± 0,5 at. %) em pH = 4,5 a 98 ± 2 °C e banho saturado de TeO<sub>2</sub> e Zn<sup>2+</sup> 0,02 M, na faixa de potencial –0,9 V a –0,8V (vs. Ag/AgCl). O tratamento térmico a 450°C (argônio) por 1h elimina a fase Te do filme, intensificando a fase cúbica ZnTe. As propriedades ópticas, determinadas por UV-VIS e medidas de transmissão, dependem dos parâmetros de



obtenção do filme. A energia de banda proibida determinada nos depósitos sobre TCO é de 2,15 eV.

*Mahalingam e colaboradores*<sup>42</sup> estudaram o efeito do tratamento térmico nas propriedades estrutural, óptica e morfológica do ZnTe a partir de TeO<sub>2</sub> e ZnSO<sub>4</sub> eletrodepositado potenciostaticamente em diferentes potenciais, bem como sua composição. Os filmes foram depositados sobre vidro comum revestido com SnO<sub>2</sub>:F (10Ω/ ). Foi observada formação de filmes de ZnTe cúbico de estequiometria 49:51 at.% a -1,1V (vs. ECS) em pH = 3,5±0,1 à temperatura de deposição acima de 70°C. Depósitos formados em potenciais menores que -1,2V são ricos em Zn e potenciais maiores que -0,8V ricos em Te. O tratamento térmico a 350°C (ar) por 1h dos filmes estequiométricos intensifica o pico da fase ZnTe cúbica e aumenta a banda de energia proibida de 1,9 eV para 2,25 eV.

*Arico e colaboradores*<sup>43</sup> estudaram a eletrodeposição de filmes de ZnTe a partir de ZnCl<sub>2</sub> 0,015 M, TeO<sub>2</sub> 0,0015 M e HCl 0,1M, sobre substrato vidro revestido com SnO<sub>2</sub>:F (10Ω/ ) por fotovoltametria cíclica. Foi constatado que a região de potencial para a formação do filme de ZnTe estequiométrico é - 0,75 V (vs. ECS). Para obter fase cristalina foi feito tratamento térmico a 400°C (argônio) por 10 minutos. A energia de banda proibida foi determinada por UV-VIS-NIR (2,25 eV). O depósito apresentou superfície uniforme com aparentes microrrachaduras e rugosidade atribuída ao processo eletroquímico de crescimento do filme.

*Allouge e Souteyrand*<sup>52, 53</sup> estudaram o processo de nucleação da eletrodeposição de Pt sobre substrato semiconductor de monocristal de n-GaAs e, n-InP e para comparação, sobre carbono vítreo. Das análises de transiente de corrente-tempo e de microscopia eletrônica de transmissão, observaram que a nucleação e os diferentes tipos de heterojunções formadas dependem do substrato usado.

*Ngac e colaboradores*<sup>54</sup> estudaram a eletrodeposição de Te em meio ácido sobre substrato de ouro e carbono vítreo por voltametria e cronoamperometria. As curvas de potencial-corrente e potencial-tempo mostraram comportamento anômalo indicando a influência do Te adsorvido na forma metálica pela redução do  $\text{Te}^{4+}$ .

*Bozzini e colaboradores*<sup>55</sup> estudaram a relação entre a cinética eletroquímica e a estrutura cristalina do eletrodepósito de ZnTe em meio ácido sobre substrato de Cu e de Au policristalinos, Ni-P amorfo para as análises eletroquímicas e sobre substrato de ITO para as análises espectrofotométricas. Constataram que a formação de diferentes tipos de depósito ZnTe/Te depende da região de potencial de deposição. Em potenciais catódicos ocorre a formação de Te metálico na superfície, que é removido pela formação de  $\text{H}_2\text{Te}$  quando em potenciais menos catódicos. Foi observado que a orientação das fases cristalográficas dependem das condições de deposição.

*Basol e Kapur*<sup>56</sup> estudaram a formação do filme de ZnTe por eletrodeposição de Te e Zn em dois estágios, a partir de  $\text{TeO}_2$  em meio ácido e uma composição de  $\text{ZnSO}_4$  e  $\text{ZnCl}_2$ , respectivamente, sobre substrato de vidro com revestimento de molibdênio ou ITO. Após a deposição da camada de Te e de Zn, foi feito tratamento térmico ( $450^\circ\text{C}$ ; 1,5h) para formar o filme ZnTe. A estequiometria do filme, definida na eletrodeposição, era confirmada por absorção atômica. Foi observado que a eletrodeposição do Te sobre Zn era de difícil controle estequiométrico, devido ao fato do Zn dissolver durante a eletrodeposição do Te.

*Konigstein e Neumam-Spallart*<sup>57</sup> estudaram a deposição de ZnTe em substrato de carbono vítreo por EDR (eletrodo de disco rotatório) a partir de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{TeO}_2$  em meio ácido (pH 2 a 5) e observar a influência do pH e das concentrações de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{TeO}_2$ . Concluíram que a deposição do ZnTe é controlada por transferência de massa do precursor de Te e que a adsorção de Zn não é preferencial. Foi observada limitação de pH quanto à liberação de  $\text{H}_2$  (pH < 3) e à solubilidade do  $\text{TeO}_2$  (pH > 3).

*Mahalingam e colaboradores*<sup>58</sup> estudaram a eletrodeposição de ZnTe TCO a partir de TeO<sub>2</sub> e ZnSO<sub>4</sub> por voltametria cíclica. Neste trabalho foi concluído que a região de potencial para a formação de ZnTe estequiométrico é -1,1V vs. ECS e pH = 3,5. Foi identificada estrutura cristalográfica cúbica com orientação preferencial (111) e energia de banda proibida 2,26eV.

*Mahalinggam e colaboradores*<sup>59</sup> estudaram a eletrodeposição de ZnTe sobre TCO a partir de TeO<sub>2</sub> e ZnSO<sub>4</sub>. Foi observado que além do potencial (-1,1V) e do pH (3,5), a concentração de Zn e a temperatura do banho influenciam na estrutura do filme obtido. Foram investigadas variações nas constantes ópticas e dielétricas com o comprimento de onda. Foi observado também que um mínimo de concentração de Zn<sup>2+</sup> no banho resulta em filmes estequiométricos com superfície uniforme.

*Han e colaboradores*<sup>60</sup> estudaram a eletrodeposição de ZnTe em dois estágios. Neste trabalho primeiro foi depositado Te a partir de TeO<sub>2</sub>, seguido da deposição de Zn a partir de ZnSO<sub>4</sub> sobre substrato de ouro (Au) usando uma microbalança de cristal de quartzo. O filme assim obtido é do tipo-p e apresenta um valor de banda proibida (band gap) característico destes depósitos (em torno 2,27 eV). Observaram ainda que estes filmes podem ser obtidos tanto em modo potencioestático como galvanostático.

*Mishra e Rajeshwar*<sup>61</sup> estudaram a eletrodeposição de duas famílias de compostos semicondutores (CdX e ZnX, X = Se, Te) sobre substrato de carbono vítreo por voltametria cíclica sob iluminação e no escuro. Foi diagnosticado que o mecanismo de formação do filme semicondutor sofre interferência de fotorresposta quando iluminado no gap de energia. No caso do ZnTe, Te forma-se antes da deposição do semicondutor. Foram observados dois tipos de fotorresposta, uma fotocondutiva e outra fotoeletroquímica, que depende do potencial aplicado.

### **3.3 – Objetivos**

#### **3.3.1 – Objetivo Geral**

Este trabalho tem por objetivo investigar a influência dos parâmetros de eletrodeposição na obtenção do filme semicondutor ZnTe.

#### **3.3.2 – Objetivos Específicos**

Otimizar parâmetros como: potencial de deposição, concentração dos constituintes do banho, temperatura de deposição, efeito do pH na estequiometria (composição) e cristalinidade do filme ZnTe.

### **3.4 - Metodologia de eletrodeposição de ZnTe**

#### **3.4.1 – Reagentes e soluções**

Foi preparada uma solução estoque de  $\text{TeO}_2$  (Aldrich 99,995%) 1000 mg/l em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (Merck). Esta solução é 6,3 mM em Te e 1 M em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Merck). Esta solução apresentou pH final igual 0,3.

Uma solução estoque de Zn 0,5 M foi preparada com  $\text{ZnSO}_4$  (Merck). Esta solução resultou em pH = 5,5.

Uma solução estoque de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Sinthy) 0,5 M e pH = 6,2, foi usada como eletrólito de suporte na concentração 0,1 M.

Para regular o pH das soluções para eletrodeposição, foi preparada uma solução básica de KOH (Vetec) 1,0 M que foi usada como neutralizante para elevar o pH da solução para eletrodeposição (ZnTe).

A solução para eletrodeposição: 0,5 mM em Te e 20 mM em Zn foi preparada a partir das soluções estoque, que, inicialmente, resultou em pH = 1,8. As outras soluções foram preparadas a partir do ajuste de pH desta solução com KOH 1,0 M para os seguintes pH (2,0; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 e 5,5).

### **3.4.2 - Preparo do substrato para eletrodeposição de ZnTe**

O vidro condutor (TCO) foi cortado nas dimensões de 2,5 cm x 3,0 cm. As amostras foram lavadas com água (Milli-Q) e mergulhadas em solvente (acetato de etila) para completo desengraxe, por 10 minutos. Após este tempo, as amostras foram lavadas com água (Milli-Q) e secadas com ar quente. Estas foram armazenadas em recipiente fechado.

### **3.4.3 - Processo de eletrodeposição**

Os eletrodepósitos foram obtidos em potenciostato/galvanostato – AUTOLAB PGSTAT30, com o programa GPES acoplado a um computador, no modo potenciostático.

- potencial  $E = -0,6V$  vs. Ag/AgCl
- tempo ( $t = 7200$  s)
- temperatura ( $T = 60^{\circ}C$ )

Para trabalhar na ausência da luz, a célula foi completamente envolvida com papel alumínio (0,1 mm) de modo a evitar entrada de luz visível.

O aquecimento foi feito por chapa aquecedora e com agitação magnética – FANEM Mod. 258.

A Figura 3.10 apresenta um diagrama esquemático do sistema eletroquímico usada para a eletrodeposição dos filmes sobre o vidro condutor. Este sistema foi usado nos estudos voltamétricos, na eletrodeposição dos filmes e obtenção das curvas amperométricas.

Foram feitas análises de transmitância, morfológica por MEV, de composição por EDX e das fases presentes no eletrodepósito por XRD.

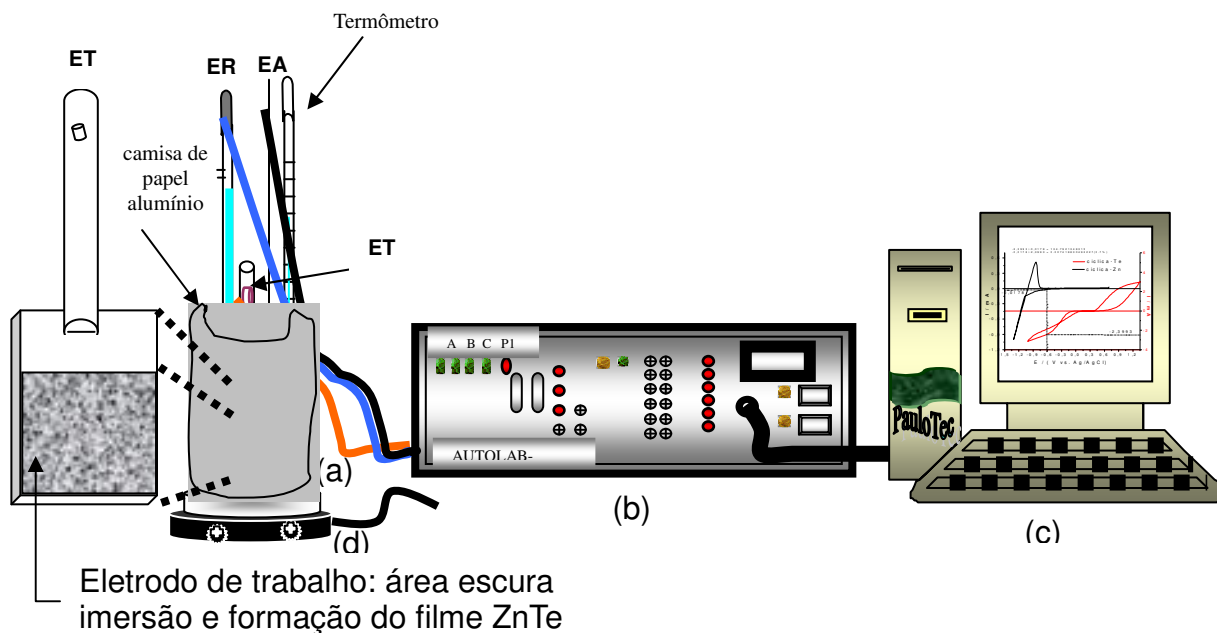


Figura 3.10 - Desenho esquemático do sistema eletroquímico usado para a eletrodeposição dos filmes. (a) célula eletroquímica de três eletrodos, (b) potenciostato, (c) microcomputador e (d) chapa aquecedora com agitador magnético

Onde; **ER** – Eletrodo de referência (Ag/AgCl em KCl saturado);

**ET** – Eletrodo de Trabalho - TCO fixado por um suporte condutor, o qual permite controle da área imersa do eletrodo;

**EA** – Eletrodo Auxiliar (platina 0,25 cm<sup>2</sup>).

### 3.4.4 – Célula eletroquímica

A Figura 3.11 mostra um diagrama esquemático da célula eletroquímica utilizada na eletrodeposição dos filmes ZnTe e nos ensaios eletroquímicos, onde o reservatório para conter o eletrólito consistia de um recipiente cilíndrico de vidro. Os eletrodos de trabalho, auxiliar e de referência foram fixados em uma tampa sobre o reservatório de modo a entrarem em contato com o eletrólito. Foram usados como eletrodo de trabalho TCO 2,5cm x 3,0cm fixada em um suporte condutor, Pt como

auxiliar e Ag/AgCl como referência. A temperatura de trabalho era monitorada por um termômetro de mercúrio fixado junto aos eletrodos. A chapa aquecedora com agitador magnético era ajustada para manter a solução a  $T = 60^{\circ}\text{C}$  e agitação em 120 rotações por minuto.

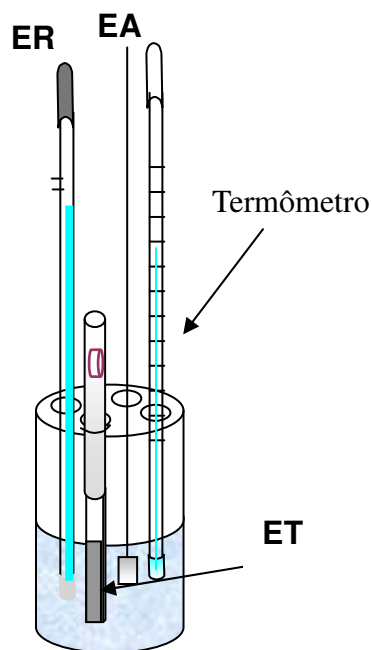


Figura 3.11 - Diagrama esquemático da célula eletroquímica utilizada na eletrodeposição dos filmes ZnTe e nos ensaios eletroquímicos.

### 3.5 - Resultados e discussão

Foram feitos estudos das condições de eletrodeposição dos componentes individuais do filme ZnTe por voltametria cíclica para identificar as faixas de potenciais de deposição para Te e Zn. A morfologia e composição dos filmes foram obtidas por MEV e EDX, respectivamente. As curvas amperométricas foram obtidas a partir do monitoramento da eletrodeposição potencioestática. A identificação das fases cristalográficas por XRD. A caracterização óptica foi feita por medidas de transmitância na faixa do visível.

### 3.5.1 - Obtenção do filme ZnTe

Foram feitos estudos das condições de eletrodeposição dos componentes individuais do filme ZnTe. Estudos voltamétricos foram feitos para a identificação dos potenciais redox de cada espécie. No item 2.5.2, na Figura 2.3, foi apresentado o voltamograma do substrato sem as espécies eletroativas a serem depositadas (branco). Esta figura mostra que este eletrodo está livre de processos redox superficiais que possam interferir ou competir com as espécies químicas que irão formar o filme ZnTe.

A Figura 3.12 apresenta as voltametrias cíclicas do  $\text{TeO}_2$  0,0063M e  $\text{ZnSO}_4$  0,5M sobre TCO a 10 mV/s ao abrigo da luz. Nesta figura pode-se observar que o fluxo de corrente para redução do  $\text{Te}^{4+}$  é muito maior que o  $\text{Zn}^{2+}$ , para um mesmo potencial. Este resultado confirma a maior capacidade de redução dos íons  $\text{Te}^{4+}$  (0,315V) em relação aos íons  $\text{Zn}^{2+}$  (-1,003V) nestas condições.

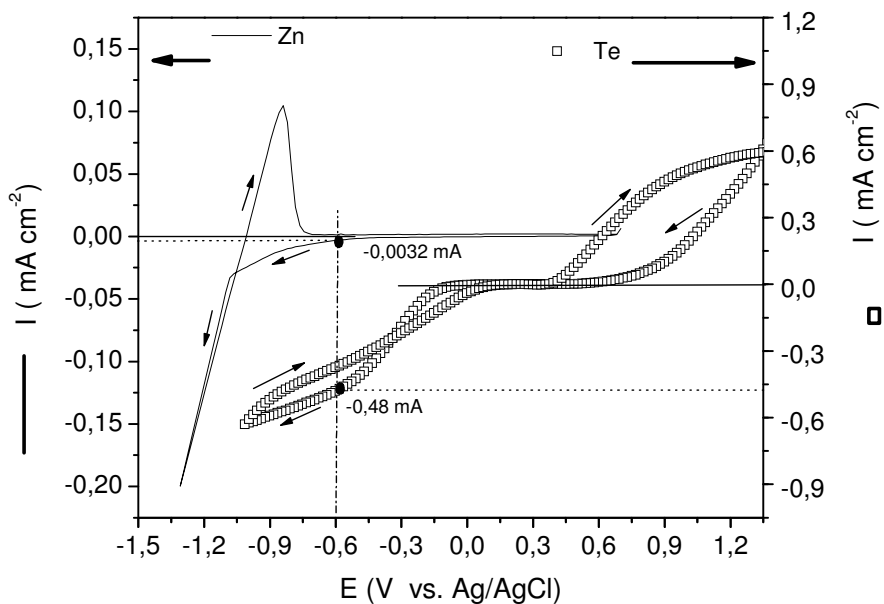


Figura 3.12 - Voltametria cíclica de Zn e Te sobre TCO a 10 mV/s a temperatura ambiente.

De acordo com o diagrama de Pourbaix, pH ácido favorece a formação da fase Te até em potenciais positivos. Por outro lado, potenciais mais positivos que



-0,9V prevalece o  $Zn^{2+}$  em detrimento de Zn em qualquer pH, caracterizando a faixa de -0,8V a -0,5V como faixa de subtensão para o Zn. Este comportamento justifica a lenta formação do filme de Zn nesta faixa de potencial mesmo no pH 5,5 da solução estoque de  $Zn^{2+}$ .

A partir dos estudos voltamétricos, foram identificadas as faixas de potenciais de deposição para Te e Zn. A faixa de potencial de eletrodeposição de  $Te^{4+}$  em pH = 0,3 é de

-0,2 V a -0,7 V e para Zn em pH = 5,5 é de -0,4 a -1,1 V versus Ag/AgCl. Estes pH são resultantes do preparo individual das soluções estoque de  $ZnSO_4$  de  $TeO_2$

Com a definição das faixas de potencial de eletrodeposição, foram obtidas curvas de deposição potenciostática para  $Te^{4+}$  e  $Zn^{2+}$  em diferentes potenciais desta faixa. Foi observado que quanto mais negativo os potenciais, maiores são as correntes de deposição e, conseqüentemente, depósitos mais espessos. Por outro lado, a observação do depósito permitiu verificar a aderência, a morfologia superficial e a melhor condição de formação do filme. Para o  $Te^{4+}$ , foi observado que somente em torno de -0,35V há formação visível de filmes com uma certa aderência que possibilita a sua caracterização posterior. Adicionalmente, os depósitos obtidos no escuro no intervalo entre -0,25V a -0,50V apresentam maiores níveis de corrente, com depósitos aderentes. Para o  $Zn^{2+}$ , os níveis de corrente de eletrodeposição são semelhantes aos do Te. Por outro lado, observou-se que em potenciais mais positivos que -1,1V não é visível a formação de filme nestas condições (pH < 2,5 e temperatura ambiente).

A Figura 3.13 mostra as correntes de redução de Zn e Te na região de interesse (-0,8V -0,5V). Nesta figura pode-se observar no potencial de -0,6V (vs. Ag/AgCl) uma corrente de  $-0,48 \text{ mA cm}^{-2}$  para eletrodeposição de  $Te^{4+}$ , que é cerca de 150 vezes maior que a corrente para a eletrodeposição do  $Zn^{2+}$  que é  $3 \mu\text{A cm}^{-2}$  no mesmo potencial.

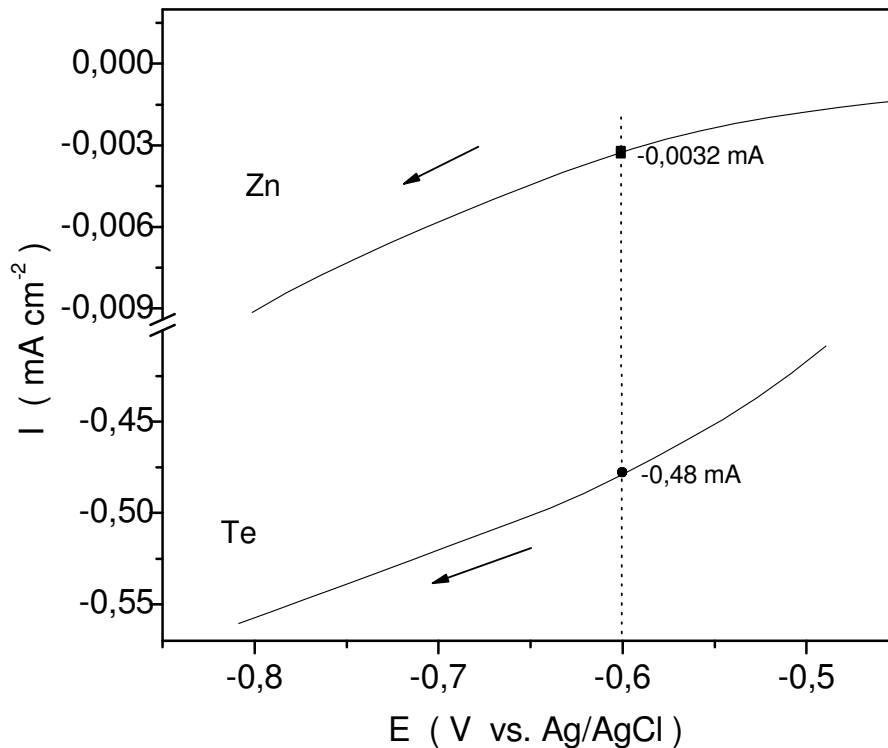


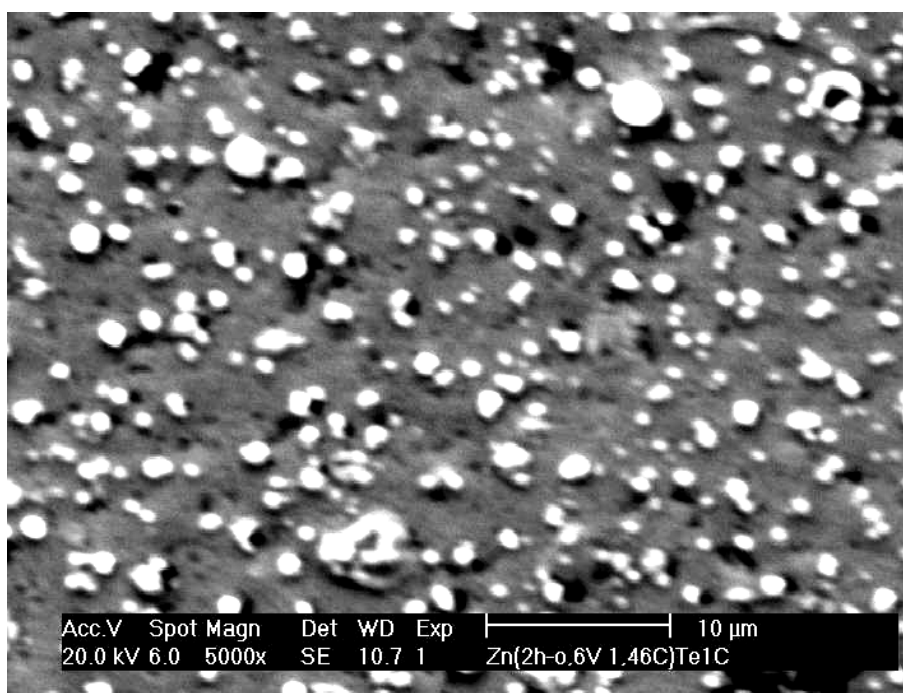
Figura 3.13 - Ampliação da voltametria cíclica de Zn e Te a 10 mV/s em temperatura ambiente, na região de interesse de formação de ZnTe.

### 3.5.2 - Caracterização física e química dos filmes Zn, Te e ZnTe sobre TCO

Com os resultados obtidos, foram definidas as primeiras condições para a formação do codepósito ZnTe, que será formado sobre TCO. A partir dos resultados de voltametria cíclica, foram obtidos filmes de Te e Zn sobre TCO em dois estágios no modo potencioestático a -0,6V. Para obtenção destes filmes foram usadas como eletrólitos as soluções estoques de Zn<sup>2+</sup> (pH = 5,5) e Te<sup>4+</sup> (pH = 0,3), como indicadas no procedimento experimental. Inicialmente foi eletrodepositado o filme de Zn, cuja formação é lenta por ser realizada em potencial mais positivo que o potencial normal de Nernst para esta eletrodeposição, e portanto menos favorável, ou seja, esta eletrodeposição ocorre em regime de subtensão. Nestas condições foi obtida uma

carga de 1,46 C de  $Zn^{2+}$  em 7200s (2h). Para atingir uma proporção molar 1:1 de Zn e Te, aplicou-se uma carga de 0,73C que corresponde 50% da carga de  $Zn^{2+}$ , considerando que o número de oxidação (Nox) do  $Te^{4+}$  é duas vezes o do  $Zn^{2+}$ . O tempo para obter-se esta carga para o  $Te^{4+}$  foi de 50s.

A Figura 3.14 mostra a morfologia superficial do filme obtido pela a eletrodeposição de  $Zn^{2+}$  e  $Te^{4+}$  sobre TCO em dois estágios. Esta figura apresenta uma superfície típica deste tipo de depósito com grãos distribuídos uniformemente. Este resultado tem morfologia comparativa aos obtidos em amostras de ITO (Indium Tin Oxide) comercial testadas anteriormente.



Figuras 3.14 – MEV - Morfologia superficial de Zn e Te sobre TCO para eletrodepósito obtido em dois estágios.

A Figura 3.15 apresenta o espectro de EDX para o filme de Zn e Te obtido em dois estágios. A ausência de um pico significativo de Zn neste espectro está associada aos diferentes pH das soluções usadas que eram de 5,5 para  $Zn^{2+}$  e 0,3 para  $Te^{4+}$ . De acordo com o diagrama Pourbaix para ZnTe, em meio aquoso ácido,  $pH < 4,0$  tende à formação de  $Zn^{2+}$ , portanto à dissolução do filme de Zn ao iniciar a

eletrodeposição de Te (pH = 0,3). Este comportamento justifica a ausência do pico de Zn no espectro de EDX, pelo fato do Zn está em quantidade muito pequena (< 0,5%), ficou sobreposto na linha de base do espectro. Segundo Neumann-Spallart e Königstein<sup>33</sup>, nesta faixa de potencial (-0,6V), pH < 4,5 favorece a dissolução do Zn. Por outro lado, em pH > 4,5 ocorre a liberação de H<sub>2</sub> e/ou a formação de HTe<sup>-</sup>, em detrimento da formação do filme de Te.

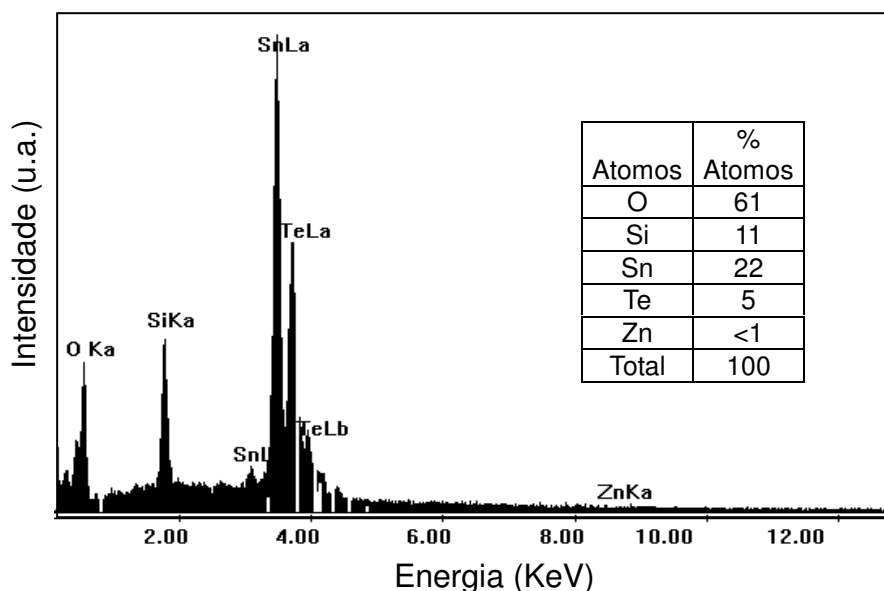


Figura 3.15 - Análise por EDX de Zn e Te sobre TCO para eletrodepósito obtido em dois estágios.

Na definição das variáveis para obtenção de um filme ZnTe estequiométrico, foram preparadas soluções em várias concentrações. A Tabela 3.3 apresenta as concentrações das soluções de Zn<sup>2+</sup> e Te<sup>4+</sup> preparadas para obtenção do filme ZnTe e verificar as proporções molares do filme formado. Foi observado que as concentrações de Zn<sup>2+</sup> maiores que 20 mM favorecem a eletrodeposição de Zn (98 at.%) e abaixo desta concentração ocorre um aumento da proporção de Te no eletrodepósito formado. Por outro lado, para concentrações de Te<sup>4+</sup> abaixo de 1,88 10<sup>-4</sup> mM não ocorre a eletrodeposição de Te. Concentrações de Te<sup>4+</sup> acima de 0,5 mM, o filme eletrodepositado é formado principalmente por Te (98 at.%). Todas estas soluções foram ajustadas para pH = 2,5 ajustado com solução de KOH 1,0 M.

Tabela 3.3 – Concentrações das soluções de  $Zn^{2+}$  e  $Te^{4+}$  para obtenção do filme ZnTe.

$Zn^{2+}$ (mM)	$Te^{4+}$ (mM)
50	$2,70 \cdot 10^{-7}$
30	$1,88 \cdot 10^{-5}$
<b>20</b>	$1,88 \cdot 10^{-4}$
10	<b><math>5,00 \cdot 10^{-4}</math></b>
5	$1,00 \cdot 10^{-3}$

Das análises de composição por EDX dos filmes obtidos, para a eletrodeposição de filme ZnTe estequiométrico, as concentrações que melhor aproximam a proporção Zn:Te (4:1), foram 20 mM em  $Zn^{2+}$  e  $5,00 \cdot 10^{-4}$  mM (ou 0,5 mM) em  $Te^{4+}$  (75 at.% em Zn).

Para verificar a influência da temperatura, foram obtidos filmes nas condições definidas (-0,6 V, pH = 2,5,  $Zn^{2+}$  20 mM e  $Te^{4+}$  0,5 mM) a 40°C, 60°C, 70°C e 80°C. Foi observado aumento dos níveis de corrente com formação de filme mais uniforme até 60°C. A partir desta temperatura os níveis de corrente continuavam aumentando, mas os filmes formados eram visivelmente mais rugosos em comparação aos filmes obtidos a temperatura ambiente. Por outro lado, os filmes obtidos a 60°C, a proporção Zn:Te melhorou (67 at.% em Zn). Outro fator que contribuiu para melhorar esta proporção foi a inserção de agitação da solução, foi observado aumento dos níveis de corrente e a proporção Zn:Te melhorou (60 at.% em Zn). De acordo com Mahalingam<sup>43</sup>, a densidade de corrente aumenta com a temperatura (30°C – 90°C) e que, para banhos obtidos a 70°C, obtém-se filmes de estequiometria próxima a 1:1 de Zn e Te, com filmes uniformes e de baixa rugosidade.

A partir destes resultados foram feitos sucessivos voltamogramas em função do pH da solução de ZnTe, para avaliar o efeito do pH na estequiometria do eletrodépósito formado. Nesta busca foram feitos experimentos a valores de pH (1,8; 2,0; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 e 5,5) usando KOH (1,0 M) para ajustar o pH. O eletrólito preparado para a codeposição de ZnTe (20 mM em  $Zn^{2+}$  e 0,5 mM em  $Te^{4+}$ ) resultou em pH = 1,8.

Para o voltamograma obtido em pH = 1,8 observou-se um processo catódico em -1,27 V com um máximo de corrente catódica de 35 mA/cm<sup>2</sup>. Este processo de

acordo com o diagrama de Pourbaix<sup>41</sup> pode ser atribuído à formação de Te e H<sub>2</sub>Te, que é favorável em pH muito ácido. Não foi observado um pico anódico correspondente.

A Figura 3.16 apresenta as voltametrias cíclicas para a codeposição de ZnTe nos pH (2,0; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 e 5,5) obtidas a 10 mV/s, nas concentrações 20 mM em Zn<sup>2+</sup> e 0,5 mM em Te<sup>4+</sup>, à temperatura de 60°C, sob agitação e na ausência da luz visível (escuro).

Em pH = 2,0 foi observado um pico catódico em -1,32 V, na mesma região de potencial que em pH = 1,8, mas com uma ordem de grandeza três vezes menor, com um máximo de corrente anódica de -12,70 mA/cm<sup>2</sup>. Nesta figura, na curva obtida em pH = 2,0 foi possível observar além do processo catódico, um processo anódico em 0,55 V da ordem de 3,97 mA/cm<sup>2</sup>. Este processo pode ser atribuído à dissolução do Te formado. Em pH = 3,0 foi observado um processo catódico em -1,50 V da ordem de -4,98 mA/cm<sup>2</sup>. Neste pH foi observado um pequeno pico anódico na região de oxidação do Zn em -0,55 V da ordem de -0,32 mA/cm<sup>2</sup> e um segundo pico anódico em 0,52 V atribuído à oxidação do Te da ordem de 2,28 mA. Em pH = 3,5 foram observados três processos catódicos diferentes: em -1,50 V e -1,35 V com um máximo de corrente catódica da ordem de -6,79 mA e -5,58 mA, respectivamente, na região de formação de Zn, e um terceiro processo em -1,27 V da ordem de -4,97 mA/cm<sup>2</sup>, que pode ser atribuído à formação de Te e H<sub>2</sub>Te. Neste pH foram observados três processos anódicos que correspondem à dissolução das fases formadas nos três processos catódicos. Os dois processos em -0,93 V e -0,50 V com um máximo de corrente anódica da ordem de 0,99 mA e 0,76 mA, respectivamente, estes processos podem ser atribuídos à dissolução do Zn formado nos dois processos catódicos. O terceiro processo em 0,49 V com um máximo de corrente anódica da ordem de 1,9 mA pode ser atribuído à dissolução do Te, que ocorre na mesma região de potencial observado em pH 2,0 e 3,0. Para o voltamograma obtido em pH = 4,0, os três processos anódicos observados em pH = 3,5 aparecem sobrepostos em -1,50 V da ordem de grandeza de -12,70 mA/cm<sup>2</sup>. Neste pH observa-se dois processos anódicos. O primeiro processo em -0,79 V da

ordem de  $7,16 \text{ mA/cm}^2$  que pode ser atribuído à dissolução do Zn. Neste pH observa-se um processo bem largo que sobrepõe a região intermediária entre os processos de oxidação do Zn e do Te. Esta nova fase intermediária pode ser atribuída à dissolução da liga ZnTe que a partir deste pH começa a formar-se. Em  $\text{pH} = 4,5$  foram observados dois processos catódicos em  $-1,31 \text{ V}$  e  $-1,16 \text{ V}$  da ordem de  $-3,07 \text{ mA/cm}^2$  e  $-0,92 \text{ mA/cm}^2$  respectivamente. Neste pH foram observados três processos anódicos. O processo na região de oxidação do Zn em  $-0,94 \text{ V}$  da ordem de  $1,28 \text{ mA/cm}^2$ , o segundo processo anódico em  $-0,20 \text{ V}$  da ordem de  $1,19 \text{ mA/cm}^2$  que pode ser atribuído à dissolução da fase ZnTe. O terceiro processo em  $0,35 \text{ V}$  da ordem de  $0,51 \text{ mA/cm}^2$  é atribuído à dissolução do Te. Neste pH, o processo atribuído ao Zn já se sobressai em relação ao de Te, indicando a tendência de preferência de deposição do Zn em detrimento do Te. Neste pH observa-se ainda uma melhor definição dos três picos referente a Zn, ZnTe e Te. Em  $\text{pH} = 5,5$  observa-se um único processo catódico em  $-1,50 \text{ V}$  da ordem de  $-6,46 \text{ mA/cm}^2$ . Neste pH, o processo anódico atribuído à dissolução do Zn, em  $-0,9 \text{ V}$  da ordem de  $2,56 \text{ mA/cm}^2$  é aproximadamente 5 vezes maior que os processos em  $-0,44 \text{ V}$  da ordem de  $0,44 \text{ mA/cm}^2$  que pode ser atribuído à dissolução da fase ZnTe, e o terceiro processo em  $0,24 \text{ V}$  da ordem de  $0,48 \text{ mA/cm}^2$  atribuído à dissolução do Te. As atribuições dos picos relativos a Te, ZnTe e Te, estão de acordo com Mishra<sup>61</sup> e Soliman e colaboradores<sup>62</sup>.

Estes resultados confirmam as observações feitas na obtenção dos eletrodepósitos em dois estágios, onde em  $\text{pH} < 3,5$  favorece a fase Te e em  $\text{pH} > 4,5$  favorece a fase Zn. De acordo com o diagrama Pourbaix<sup>41</sup> e Neumann-Spallart e Königstein<sup>33</sup> a faixa em torno de  $\text{pH} = 4,5$  corresponde a região de formação da fase ZnTe.

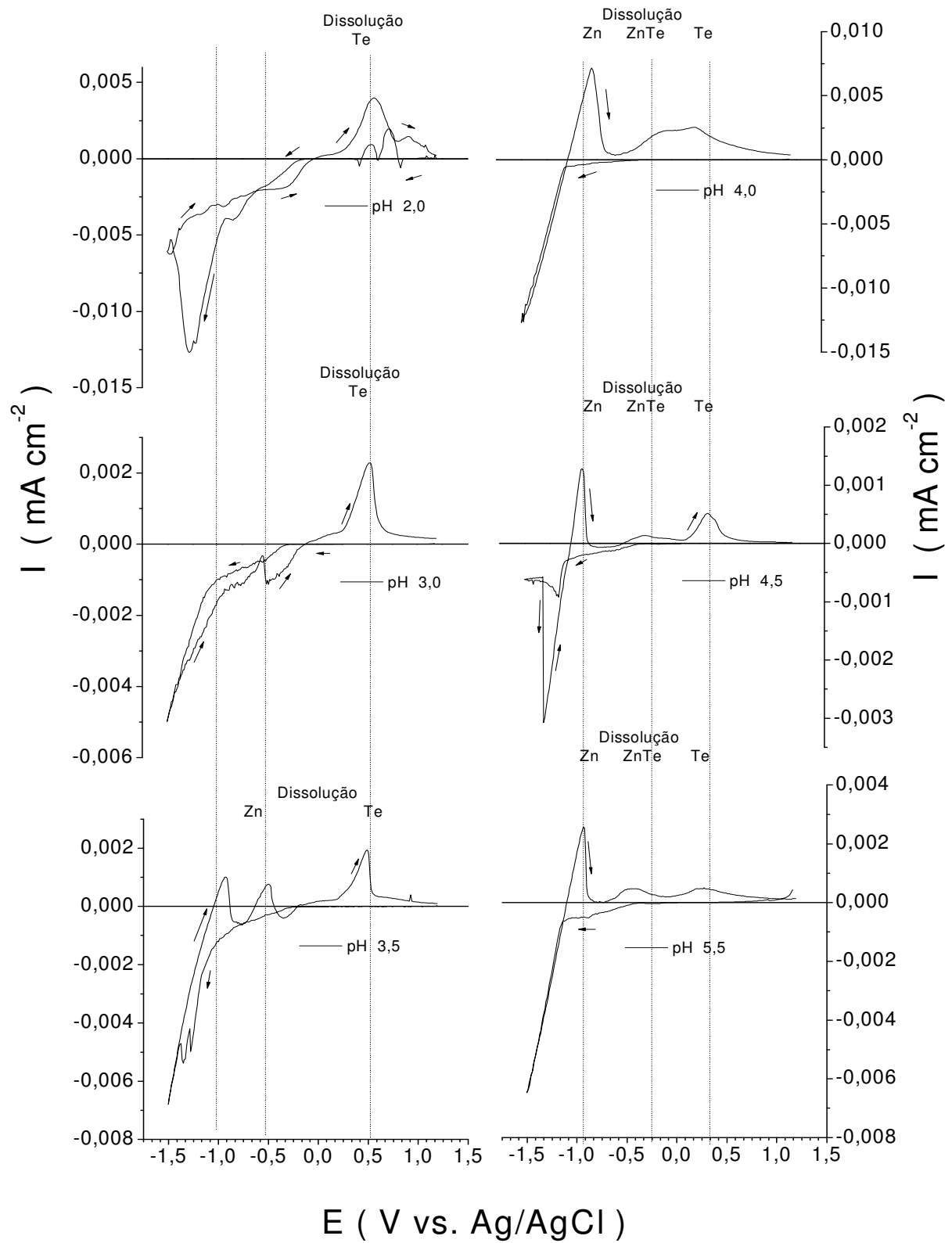


Figura 3.16 - Voltamograma cíclico para a eletrodeposição de ZnTe em pH (2,0; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 e 5,5) a 10 mV/s e temperatura 60°C com agitação sobre TCO.



As Figuras 3.17 e 3.18 mostram a influência da radiação visível nas correntes de deposição do filme ZnTe. Estes filmes foram obtidos nas concentrações 20 mM em  $Zn^{2+}$  e 0,5 mM em  $Te^{4+}$  e pH = 4,5, com variação do potencial de eletrodeposição (-0,35; -0,45; -0,60; -0,70 e -0,80 V vs. Ag/AgCl). A Figura 3.17 mostra a variação das correntes de eletrodeposição com o potencial na presença da radiação visível (claro). Esta figura mostra que os níveis de corrente no claro são menores que no escuro.

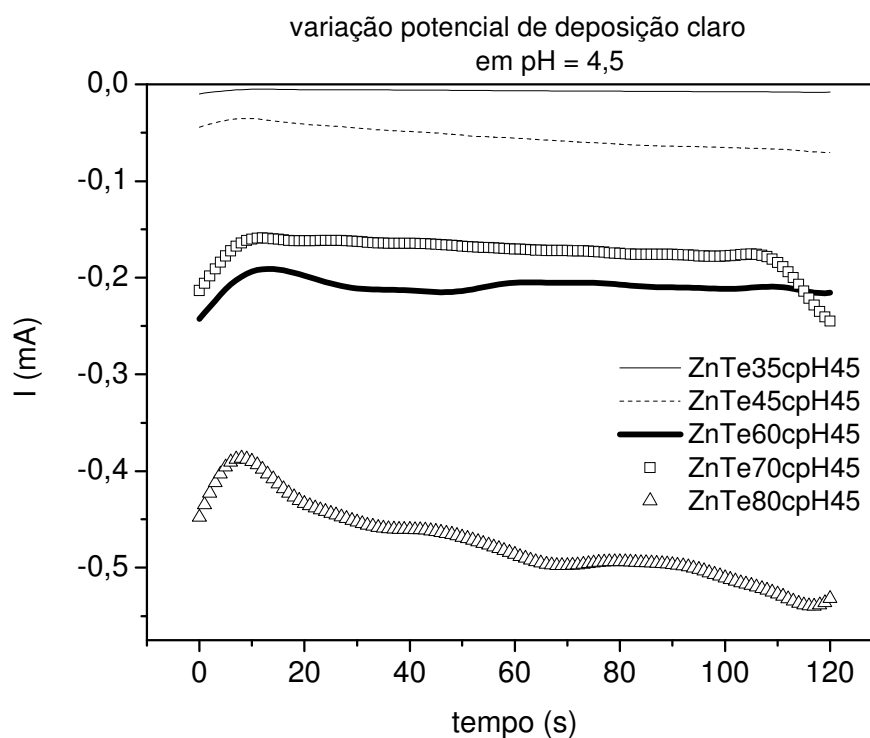


Figura 3.17 - Variação das correntes de eletrodeposição de ZnTe com o potencial na presença da radiação visível (claro).

A Figura 3.18 mostra a variação das correntes de eletrodeposição com o potencial na ausência da radiação visível (escuro). Foi observado que os eletrodepósitos feitos no escuro mostravam-se mais opacos que os feitos no claro e, conseqüentemente, pode-se afirmar que eram mais espessos, em acordo com aumento dos níveis de corrente.

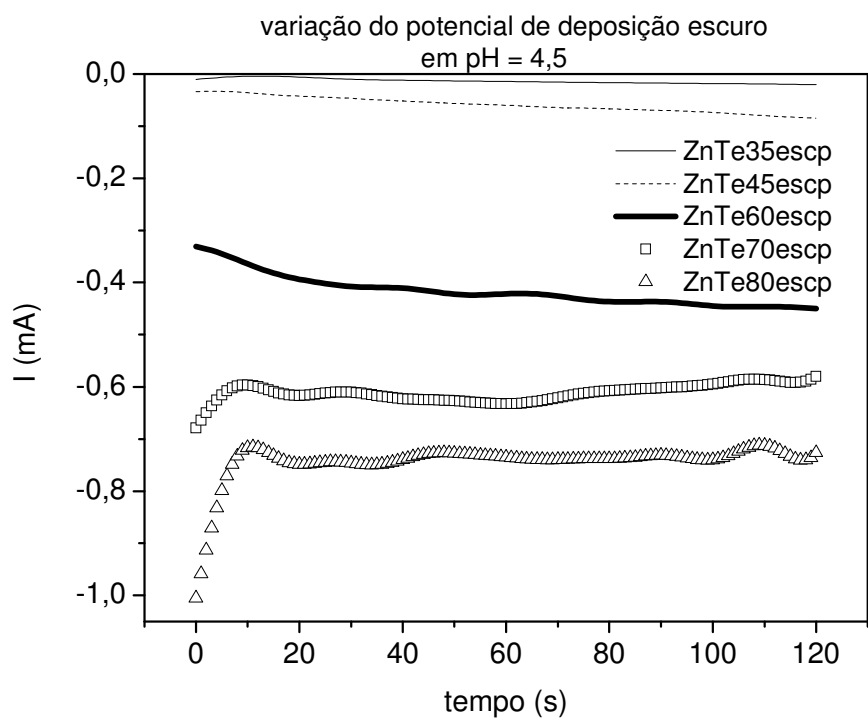


Figura 3.18 Variação das correntes de eletrodeposição de ZnTe com o potencial na ausência da radiação visível.

As Figuras 3.19 a 3.21 mostram a morfologia superficial dos filmes de Te a -0,6 V, Zn a -1,1 V e ZnTe a -0,6 V sobre TCO. Estes filmes foram obtidos potenciostaticamente a partir dos resultados de voltametria cíclica. Nestas figuras podem ser observadas as morfologias comparativas entre os filmes de Te, Zn e ZnTe em ampliações de 1000X. Estes filmes apresentam morfologia característica com grãos distribuídos uniformemente e tamanhos homogêneos. A morfologia do ZnTe está de acordo com Neumann-Spallart e Königstein<sup>33</sup>.

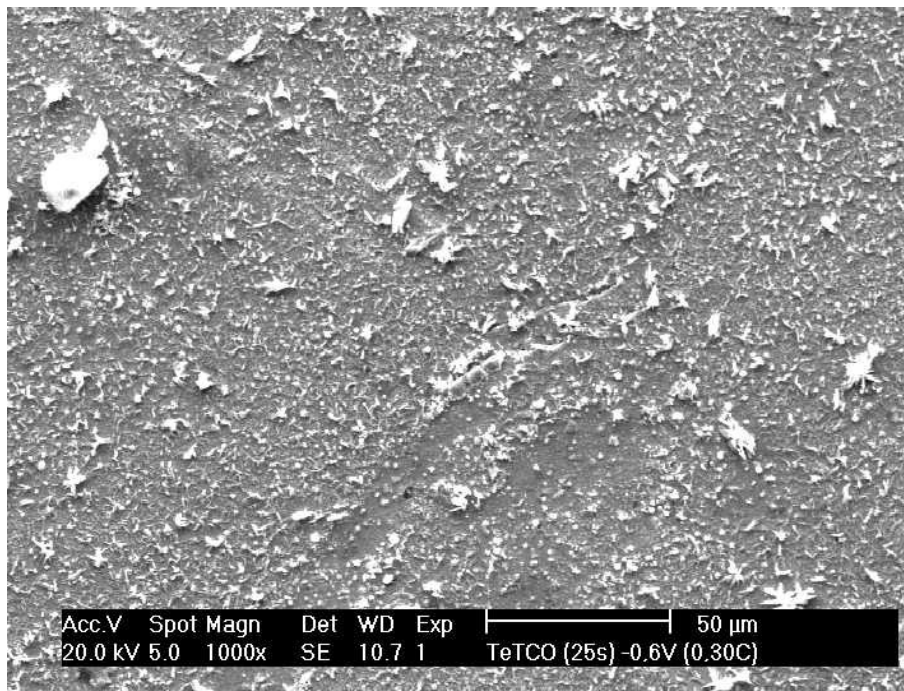


Figura 3.19 – MEV - Morfologia superficial de Te sobre TCO.

A Figura 3.22 mostra a variação percentual de Zn e Te em função do pH. Este gráfico foi obtido a partir dos espectros de EDX dos filmes ZnTe em pH (1,7; 2,0; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5). Nesta figura pode ser observada a composição do filme em função do pH. As análises semi-quantitativas da proporção Zn/Te nos filmes obtidos em cada pH, confirma os resultados de voltametria cíclica, onde foi observado que a formação destes é dependente do pH. A partir deste gráfico, pode-se prever o pH em que se deve trabalhar para uma dada proporção Te/Zn e definir qual filme de ZnTe que se deseja obter para o estudo de suas propriedades ópticas e a melhor aplicação fotoeletroquímica. A Figura 3.23 mostra a variação da proporção molar de Te/Zn. Este gráfico mostra um comportamento linear da proporção Te/Zn com o pH.

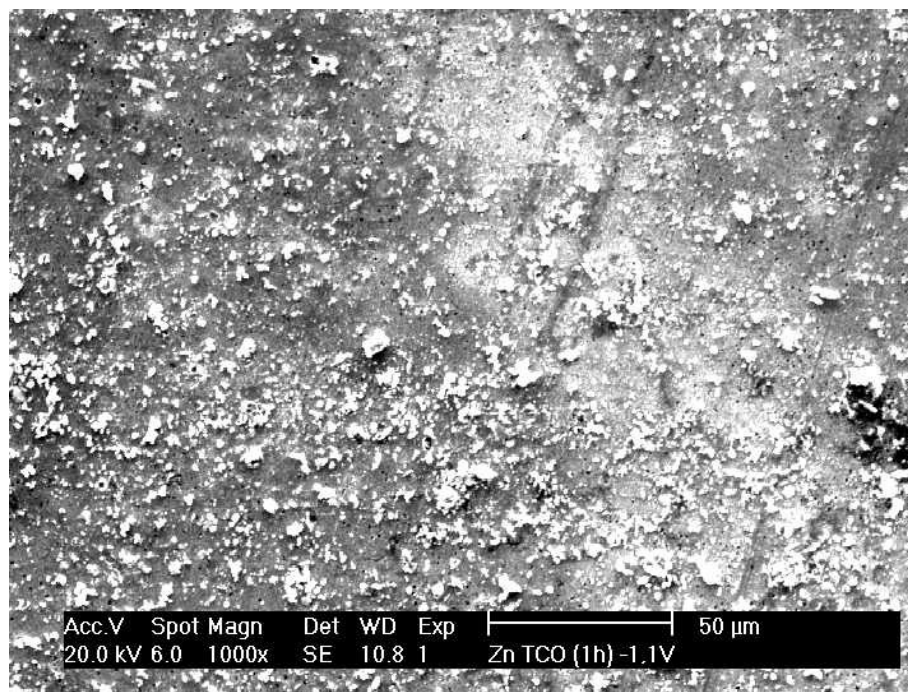


Figura 3.20 – MEV - Morfologia superficial de Zn sobre TCO.

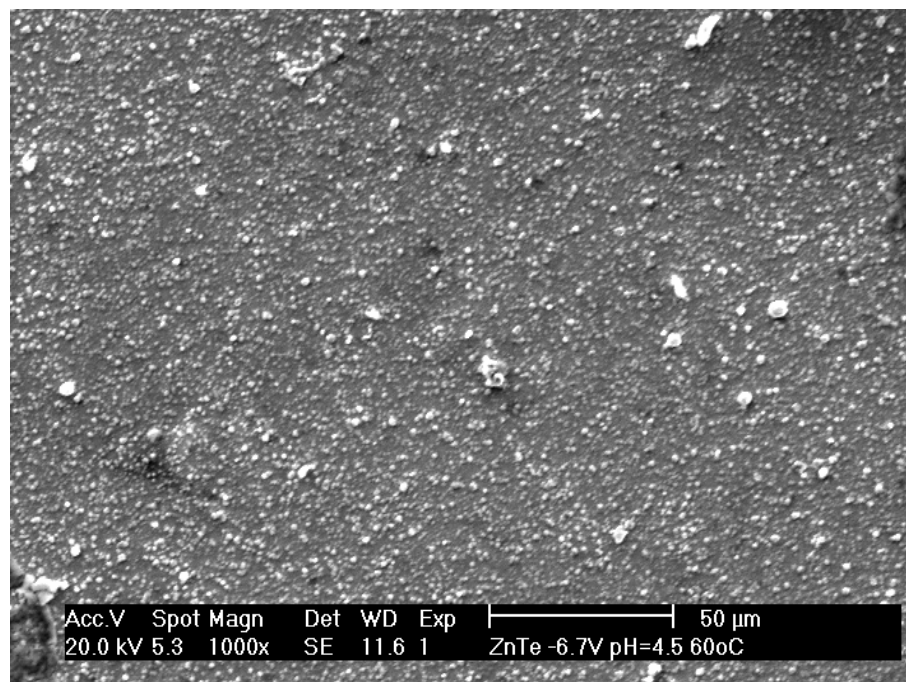


Figura 3.21 – MEV - Morfologia superficial de ZnTe sobre TCO.

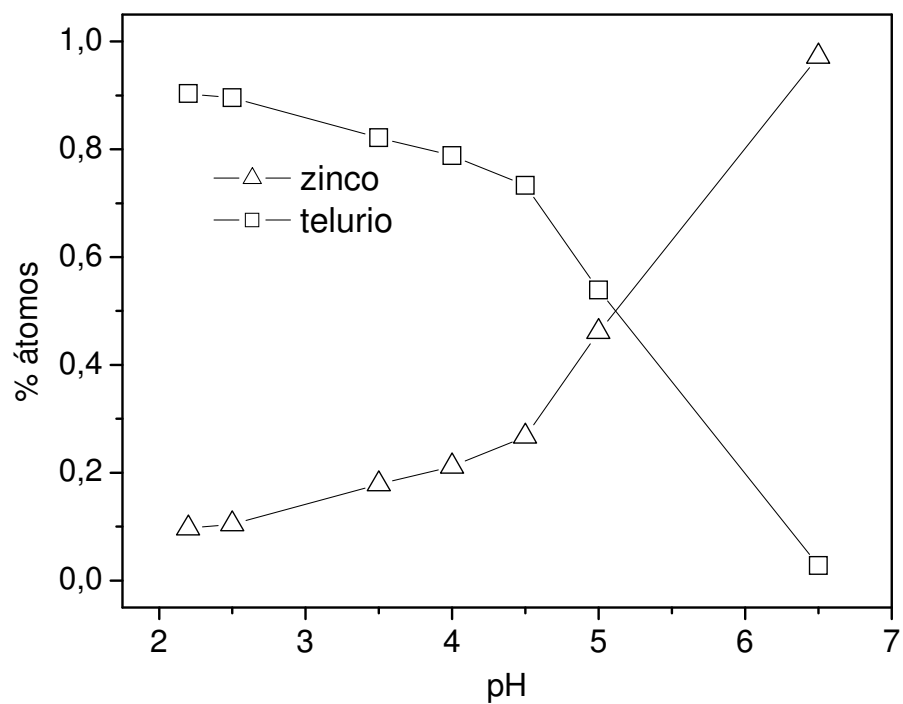


Figura 3.22 - Variação percentual de Zn e Te em função do pH.

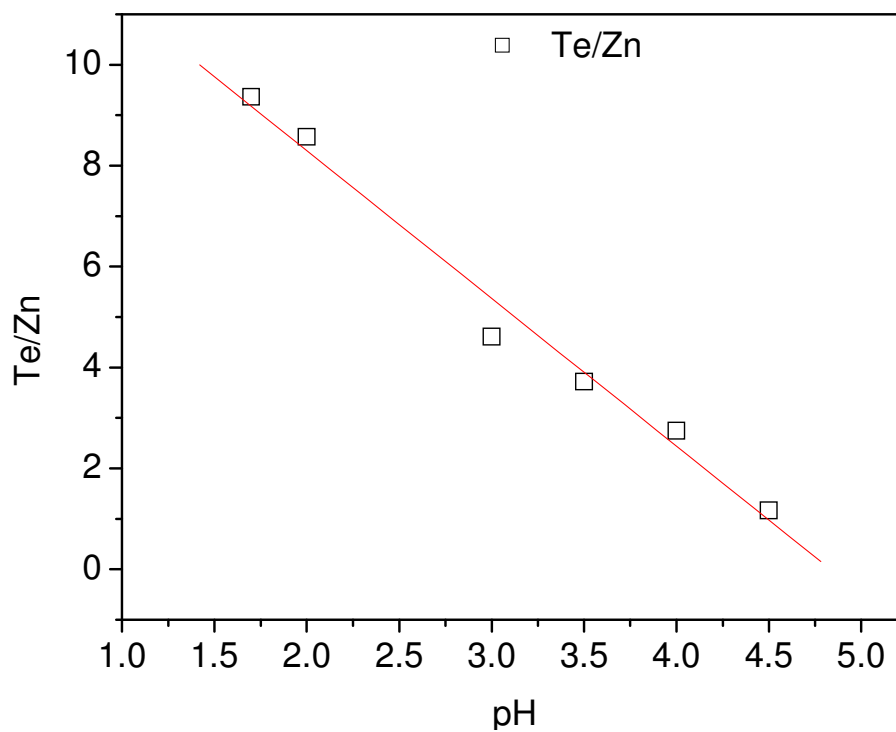


Figura 3.23 - Variação da proporção molar em átomos de Te/Zn.

### 3.5.3 – Identificação das fases por raios-X

Os estudos por difração de raios-X foram feitos para identificar as fases formadas no eletrodepósito ZnTe. A Figura 3.24 apresenta o espectro de raios-X obtido por radiação de filamento de cobre ( $\text{Cu K}\alpha$ ) para um filme ZnTe. Este filme foi eletrodepositado sobre TCO a  $-0,6\text{V}$ ,  $\text{pH} = 4,5$ , temperatura  $t = 60^\circ\text{C}$  e sob agitação magnética em 2 horas de eletrodeposição e, posteriormente, sofreu tratamento térmico em atmosfera ambiente a  $450^\circ\text{C}$  por 1 hora.

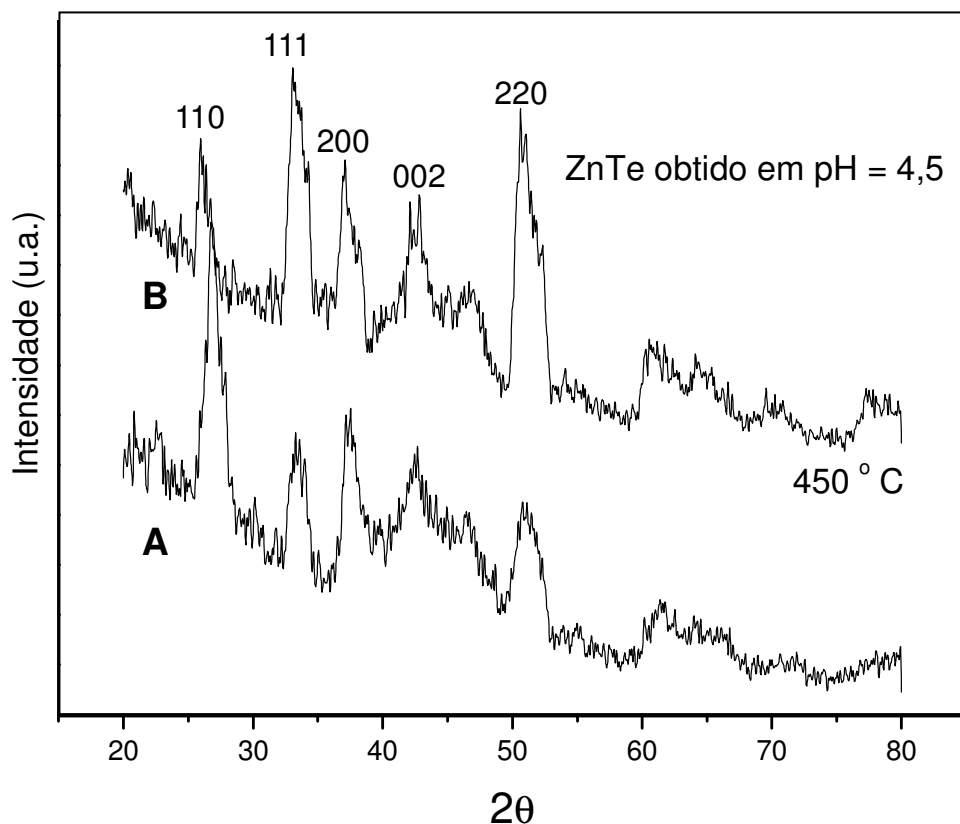


Figura 3.24 – Difratoograma de raios-X para (A) ZnTe sobre TCO a  $-0,6\text{V}$ ,  $\text{pH} = 4,5$ , temperatura  $t = 60^\circ\text{C}$ , sob agitação magnética em 2 h e (B) tratado termicamente a  $450^\circ\text{C}$  por 1h.

O filme obtido apresentou proporção molar 1:1 de Zn:Te, que é uma relação estequiométrica mais próxima da ideal para um semicondutor II-VI, ou seja, que teoricamente tem estrutura mais próxima dos semicondutores IV (Si). Os picos de difração apresentados pela amostra em estudo, foram comparados aos padrões do JPCDS, correspondendo a um sistema ortorrômbico. Os picos de difração em  $2\theta = 26,00; 33,12; 38,45; 42,89$  e  $52,33$  são atribuídos aos planos (110), (111), (200), (002) e (220), respectivamente<sup>63, 64, 65</sup>. Estes picos estão em acordo com os picos obtidos por Neumann-Spallart e Köngstein<sup>33</sup>. Esta figura mostra que o tratamento térmico melhora a cristalinidade do filme, onde os picos referentes aos planos (111) e (220) aumentam em intensidade e em definição.

### 3.5.4 – Caracterização Óptica

Foram feitas medidas ópticas (transmitância) para a caracterização do filme ZnTe. A Figura 3.24 apresenta o espectro de transmitância para um filme ZnTe obtido em pH = 4,5 em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ) obtido entre 350 nm e 950 nm (visível). A transmitância máxima ocorre em torno de  $\lambda = 702,3$  nm com transmitância de 15,9%. Esta baixa transmitância pode estar associada a uma alta espessura do filme ( $\sim 2$  nm). A Figura 3.25 apresenta o espectro de transmitância em função da energia, onde, por regressão linear da parte linear da curva, foi determinado que este filme têm  $E_g = 2,44$ eV. Segundo Neumann-Spallart e Köngstein<sup>33</sup>, valores de  $E_g$  dentro da faixa do visível podem ser usados como janela de conversão fotovoltaica em heterojunções para o uso como célula solar. Estes autores afirmam ainda que as propriedades ópticas dos filmes depositados sobre TCO, dependem fortemente dos parâmetros de eletrodeposição como: pH, concentração de Te e Zn e potencial de eletrodeposição.

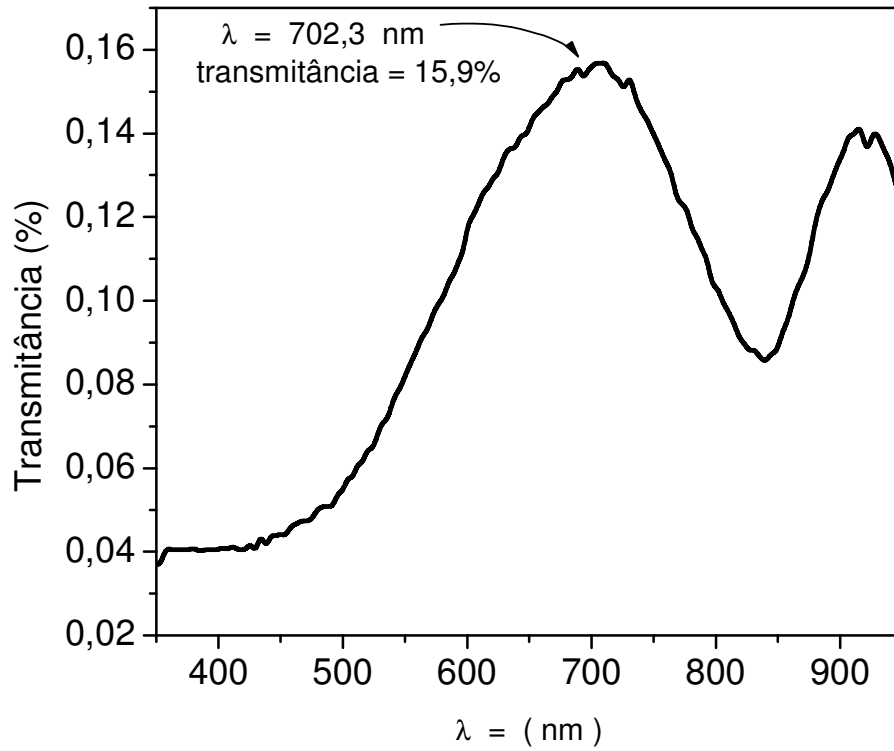


Figura 3.25 - Espectro de transmitância para ZnTe obtido em pH = 4,5

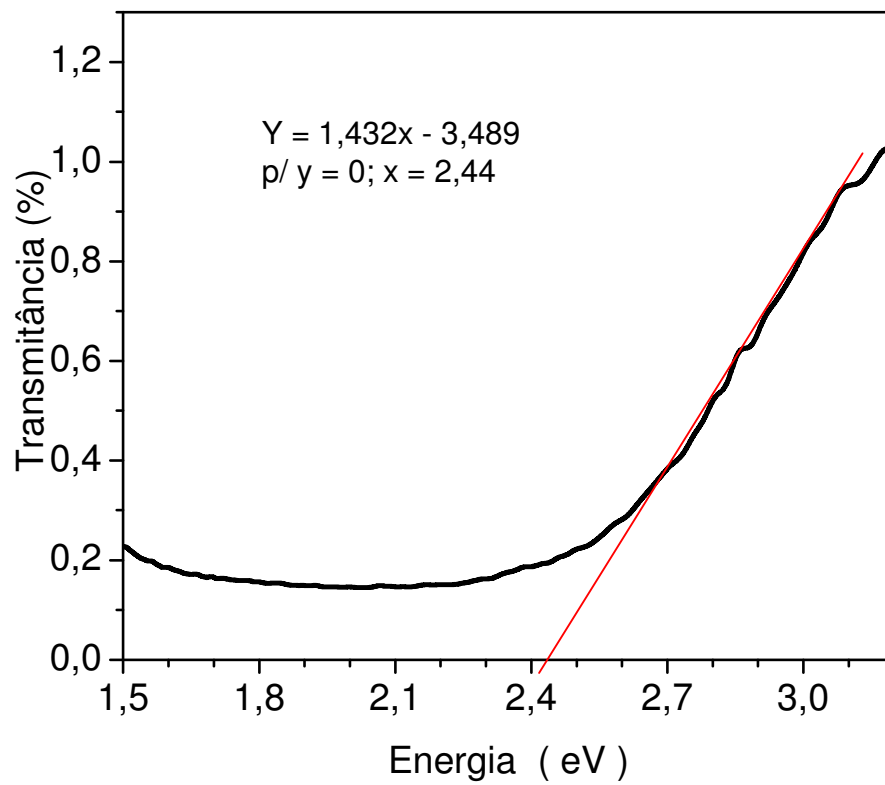


Figura 3.26 - Espectro de transmitância em função da energia ( $E_g$ )



## 6.0 - Conclusões

A faixa de potencial mais adequada para a codeposição de  $Zn^{2+}$  e  $Te^{4+}$ , é de -0,4 V a -- 0,7 V (vs. Ag/AgCl). Potenciais mais catódicos ocorre a deposição preferencial de Zn e, em menos catódicos, o depósito formado é composto principalmente por Te.

Os depósitos obtidos a - 0,6 V apresentaram melhor proporção Zn/Te no filme formado. Os níveis de corrente de deposição aumentam na ausência da luz visível, agitação da solução até 120 rotações por minuto e temperatura até 60°C, que contribuem para a redução da proporção Zn/Te.

A partir do controle das concentrações dos eletrólitos e do pH, pode ser definida diferente proporção estequiométrica dos filmes ZnTe. A melhor proporção Zn/Te, obtém-se a 20 mM em  $Zn^{2+}$  e 0,5 mM em  $Te^{4+}$ . O pH em que se obtém um filme estequiométrico na proporção 1:1 de Zn e Te, é 4.5.

A partir dos difratogramas de raios-X, foi observado a presença das fases ZnTe ortorrômbica, e que o tratamento térmico dos filmes eletrodepositados melhora a cristalinidade.

O cálculo do gap de energia para este filme 1:1 pelo método de extrapolação das curvas de transmitância foi satisfatório, apresentando um resultado próximo ao da literatura<sup>39, 40, 57</sup>.

## 7.0 - Perspectivas

Fazer o estudo fotoeletroquímico dos filmes semicondutores obtidos e determinar as características fotoelétricas como:.

- Voltagem de Circuito Aberto ( $V_{oc}$ )
- Corrente de Curto Circuito ( $I_{sc}$ )
- Potência Máxima ( $P_m$ )
- Voltagem de Potência Máxima ( $V_{mp}$ )
- Corrente de Potência Máxima ( $I_{mp}$ )

A partir destas características serão determinadas as propriedades para a montagem de uma célula fotovoltaica.

## 8.0 – Referências Bibliográficas

- 
- 1 - Functional Coatings <http://online.uminho.pt/projectos/grf/> 11/2005
  - 2 - Surface and Coatings Technology - <http://authors.elsevier.com/JournalDetail.html>
  - 3 - Turner, R. P. Semiconductor Devices, Holt Rinehart and Winston, New York, 1961 p.173-199.
  - 4 - Llewellyn, D. T. and Hud, R. C. Steel Metallurgy and Applications 3rd edition, Butterworth Heineman, 1998 p. 88.-128
  - 5 - Marder, A. R., The Metallurgy of Zinc-Coated Steel, Progress in Material Science, Bethlehem (USA), 45, 2000 p. 191-271.
  - 6 - Palma, E., Puente, J. M. e Morcillo, M. The Atmospheric Corrosion Mechanism of 55%Al-Zn Coating on Steel, Corrosion Science, 40, 1998 p. 61-68.
  - 7 - Silva, N. S., Freire, C. M. A., Ballester, M., Efeito do Tratamento Térmico na Microestrutura e Resistência à Corrosão de Revestimento de Liga 55Al-Zn, Campinas (Brasil), Apresentado no 21º Congresso Brasileiro de Corrosão - CONBRASCOR (T096) 2001.
  - 8 - Seré, P. R., Zapponi, M., Elsner, C. I. and Di Sarli, A. R. Comparative Corrosion Behaviour of 55aluminium\_zinc Alloy and Zinc Hot dip Coatings Deposited on Low Carbon Steel Substrates, Corrosion Science, 40(10), 1998 p. 1711-1723.
  - 9 - ASM Handbook , Corrosão, Hot Dip Coatings, Vol. 13, 4ª Ed. ,(1992), p. 432-445.

---

10 - Panossiana, Z., Mariacab, L., Morcillo, M., Flores, S., Rocha, J., Penãf, J.J., Herrera, F., Corvo, F., Sanchez, M., Rincon, O.T., Priddybailok, G. and Simancas, J. *Surface & Coatings Technology*, 190, 2005 p. 244-248.

11 - ISO 9223, Corrosion of metals and alloys, Classification of Corrosivity of Atmospheres, International Standards Organisation, Geneva, 1991.

12 - Yan Li – Formation of a Non-crystalline Corrosion Products on Zn-Al Alloy Coating Exposed to Seawater, *Corrosion Science*, 43, 2001 p. 1793-1800

13 - Silva, P. S. G., Costa, A. N. C., Mattos, O. R., Correia, A. N. and Lima-Neto, P., Evaluation of the Corrosion Behavior of Galvannealed Steel in Chloride Aqueous Solution and in Tropical Marine Environment, *Journal of Applied Electrochemistry* 36, 2006 p.375–383.

14 - Fabri Miranda, F. J., Silva Filho, J. F., Margarit, I. C. P. e Mattos, O. R. Corrosion Behaviour of Galvannealed Steel, 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, 2000, Paper No. 095.

15 - Chung S. C., Lin A. S., Chang J. R. and Shih H. C., EXAFS Study of Atmospheric Corrosion Products on Zinc at the Initial Stage, *Corrosion Science*, 42(9), 2000 p.1249-1268.

16 - Ligier, V., Wéry, M., Hihn, Jean-Yves, Faucheu, J., Tachez, M., Formation of the Main Atmospheric Zinc End Products:  $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Zn}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in  $[\text{Cl}^-]$   $[\text{SO}_4^{2-}]$   $[\text{HCO}_3^-]$   $[\text{H}_2\text{O}_2]$  Electrolytes, *Corrosion Science*, 41, 1999 p. 1139-1164.

17 - Propriedades únicas dos TCOs <http://clientes-.netvisao.pt/pmariado/desenho.03/2003>

---

18 - Thangaraju, B., Structural and Electrical Studies on Highly Conducting Spray Deposited fluorine and Antimony Doped SnO Thin Films from SnCl<sub>2</sub> Precursor, Thin Solid Films, 402, 2002 p. 71–78.

19 - Elangovan, E., Ramamurthi, K., Optoelectronic Properties of Spray Deposited SnO<sub>2</sub>:F Thin Films for Window Materials in Solar Cells, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 5(1), 2003 p.45-54.

20 - Cardoso W. S., Longo C., De Paoli M. A., Preparation of Optically Transparent Electrodes, Química Nova, 28(2), 2005 p. 345-349.

21 - Smith, A., Laurent, J.M., Smith, D. S., Bonnet, J. P., Clemente, R. R., Relation Between Solution Chemistry and Morphology of SnO<sub>2</sub> Based Thin Films Deposited by Pyrosol Process; Thin Solid Films, 266, 1995 p. 20-30.

22 - Giroto, E. M., Santos I. A., Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: Como Efetuá-las Corretamente, Química Nova, 25(4), 2002 p.639-647.

23 - Baranauskas, V., Santos, T. E. A., Schreiner, M. A., Jinguo Z., Mammana, A. P., Mammana, C. I. Z., Analysis of Nanocrystalline Coatings of Tin Oxide on Glass by Atomic Force Microscopy, Sensors and Actuators (B), 85, 2002 p. 90-94.

24 - Fantini, M. C. A., Estudo das Propriedades Ópticas, Elétricas e Estruturais de Filmes Vaporizados de SnO<sub>2</sub>:F, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1985.

25 - Curvex - <http://www.curvexvidros.snm.com.br/paginas/ProcessosFabricacao.htm> 09/2005

26 - Vidros Planos - <http://www.delta-technologies.com/Float1#Float1>. 05/2004.

---

27 - Fazer uma célula fotovoltaica Manuel Azevedo e António Cunha Departamento de Física Universidade de Aveiro

<http://www.cienciaviva.pt/docs/celulafotovoltaica.pdf> 07/2003

28 - A célula captadora de energia solar – [www.jceletro.hpg.ig.com.br/Geracao/Solar\\_cartilha.htm](http://www.jceletro.hpg.ig.com.br/Geracao/Solar_cartilha.htm) Manual de Energia Solar) 03/2003

29 - Células solares justificativa – [www.rcconsultoria.com.br/](http://www.rcconsultoria.com.br/) 03/2003

30 - Células solares INPE <http://www.inpe.br/> (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais).01/2004

31 - Elementos de um painel fotovoltaico – <http://www.airelibrelapalma.org> 08/2003

32 - Sistemas fotovoltaicos – Cláudio Monteiro (06/10/96)

<http://power.inescn.pt/claudio> 03/2003

33 - Neumann-Spallart, M., Königstein, C. Electrodeposition of Zinc Telluride, Thin Solid Films, 265, 1995 p. 33-39.

34 - Nogueira, J. G. M. Preparação e Caracterização de Filmes Semicondutores de Sulfeto de Cádmio. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, 1993.

35 - Nogueira, J. G. M. Preparação e Caracterização de Filmes de Seleneto de Cádmio e Telureto de Cádmio, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, 1999.

36 - Pauporté, T., Lincot, D. Electrodeposition of Semiconductors for Optoelectronic Devices: Results on Zinc Oxide, Electrochimica Acta, 45, 2000 p. 3345-3353.

---

37 – Correia, A. N., Estudo dos Estágios Iniciais da Eletrodeposição de Níquel, Cobalto e suas Ligas sobre Substrato de Carbono Vítreo, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1998.

38 – Seligma, L. Eletrodeposição de Multicamadas Metálicas em Silício, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

39 - Skoog, D. A., Leary, J. J., Principal of Instrumental Análisis, SaundersCollege Publishing, 1992, p. 535-564.

40 - Handbook , Materials Characterization, Voltammetry, Vol. 10, 3ª Ed. ,(1992), p. 188-196.

41 - Electrodeposition of ZnTe [www.esqsec.unibe.ch/ZnTe.htm](http://www.esqsec.unibe.ch/ZnTe.htm) 03/2005

42 - Mahalingam, T., John, V. S., Rajendran, S., Ravi, G., Sebastian, P. J. Annealing Studies of Electrodeposited Zinc Telluride Thin Films, Surface & Coating Technology, 155 (2 - 3), 2002 p. 245-249.

43 - Arico, A. S., Silvestro, D., Antonucci, P. L., Giordano, N., Antonucci, V., Electrodeposited Thin Film ZnTe Semiconductors for Photovoltaic Applications, Advanced Performance Materials, 4, 1997 p.115-125.

44 - Gentil, V., Corrosão, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro/RJ, 4ª Edição, 1994 p. 102-116.

45 - Jones, D. A., Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan Publishing Company, New York, 1998 p. 39-165.

46 - Borg, R. J., Dienes, G. J., The Physical Chemistry of Solids. San Diego: Academic Press, 1992 p. 45-60.

---

47 - Swart J. W., Materiais Elétricos  
<http://fisicanet.terra.com.br/electronica/Semicondutores.pdf> (capítulo 8), 02/2005

48 - Estrutura e modelos de ligação química para semicondutor  
[http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia\\_lqes\\_monografias\\_ricardo\\_semicondutores.pdf](http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_monografias_ricardo_semicondutores.pdf)  
02/2005

49 - Harrison, W. A. Elementary electronic structure. London: World Scientific Pub. Co., 1999 p. 88-102.

50 - Morrison, S. R. Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes, Plenum Press, New York, 1980 p. 30-75.

51 - King, R. B., Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Vol. 7, John Wile & Sons, New York, 1994 p. 3710-3739.

52 – Allongue, P and Souteyrand E., Metal Electrodeposition on Semiconductors. Part I .Comparison with Glassy Carbon in the Case of Platinum Deposition, Journal of Electroanalytical Chemistry, 286, 1990 p. 217-237.

53 - Allongue, P and Souteyrand E., Metal Electrodeposition on Semiconductors. Part 2 Description of Nucleation Processes, Journal of Electroanalytical Chemistry, 362, 1993 p. 79-87.

54 – Ngac, V. N., Vitorri, O. and Quarin, G., Voltammetric and Chronoamperometric Studies of Tellurium Electrodeposition on Glass Carbon and Gold Electrodes, Journal of Electroanalytical Chemistry, 167, 1994 p. 227-235.

55 – Bozzini, B., Baker, M. A., Cavallotti, P. L., Cerri, E., Lenardi, C. Electrodeposition of ZnTe for Photovoltaic Cells. Thin Solid Films, 362, 2000 p. 388-395.



---

56 – Basol, M. B. and Kapur, K. V. Preparation of ZnTe Thin Films Using a Simple Two-Stage Process, *Thin Solid Films*, 165, 1988 p.237-241.

57 – Königstein, C e Neumann-Spallart, M., Mechanistic Studies on the Electrodeposition of ZnTe, *Journal of Electrochemical Society*, 145(1), 1998 p.337-343.

58 - Mahalingam, T., John, V. S., Rajendran, S., Sebastian, P. J., Electrochemical Deposition of ZnTe Thin Films, *Semiconductor Science and Technology*, 17 (5), 2002 p.465-470.

59 - Mahalingam, T., John, V. S, Sebastian, P. J. Characterization of Zinc Telluride Thin Films for Photoelectrochemical Applications, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 14 (21), 2002 p .5367-5375.

60 – Han, Dong-Hun; Choi, Shin-Jung and Park\*, Su-Moon; Electrochemical Preparation of Zinc Telluride Films on Gold Electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 150(5), 2003 p.342-346.

61 - Mishra, K. K., e Rajeshwar, K., A Re-examination of the Mechanisms of Electrodeposition of CdX and ZnX ( X = Se, Te ) Semiconductors by the Cyclic Photovoltammetry Technique, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 273, 1989 p. 169-182.

62 - Solimana, M., Kashyoutb, A. B., Shabanac, M., Elgamala, M., Preparation and Characterization of Thin Films of Electrodeposited CdTe Semiconductors, *Renewable Energy*, 23, 2001 p. 471-481.

63 - Riveros, G., Gómez, H., Henríquez, R., Sshrebler, R., Córdova, R., Marotti, R. E., Dalchiale, E. A., Electrodeposition and Characterization of ZnX (X = Se, Te) Semiconductor Thin Films, *Boletín de la sociedad Chilena de Química*, v. 47 n.4,

---

2002.

64 - Rakhshani, A. E., Pradeep, B., Thin Film of ZnTe Electrodeposited on Stainless Steel, *Applied Physic (A), Materials Science & Processing*, 79, 2004 p. 2021-2025.

65 - Chaure, N, B., Nair, J, P., Jayakrishnan, R., Ganesan, V., Pandey, R. K., Effect of Cu-doping on the Morfology of ZnTe Films Electrodeposited from Nonaqueous Bath, *Thin Solid Films*, 324, 1998 p. 78-84.

66 - Paulo Silva, S. G. Estudo de Corrosão de Aços Zincados a Quente de Interesse Industrial, *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará*, 2001.

67 – McMurray, H. N., Parry, G. and Jeffs B. D., Corrosion Resistance of Zn-Al Alloy Coated Steel investigated Using Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Ironmaking & Steelmaking*, 25(3), 1998 p.210-215.

68 - Pech-Canul, M. A., Ramanauskas, R. and Maldonado, L. An Electrochemical Investigation of Passive Layers Formed an Electrodeposoted Zn and Zn-Alloy Coatings in Alkaline Solutions, *Electrochimica Acta*, 42(2), 1997 p.255-260.

69 – Santos, M. C., Miwa, D. W., Machado, S. A. S. e Avaca, L. A., Estudos da Deposição em Subtensão de Cadmio sobre Ouro Policristalino na Presença de Diferentes ânions Co-adsorvidos, 24(4), 2001 p.465-472.

70 – Jain, M., Godlevsky, V. V., Derby J. J., and Chelikowisky, J. R., First-principles Simulations of Liquid ZnTe, *Physical Review B*, 65, 2001 p.035212 1-7

71 – Ishisak, T., Saito, N., Takai, O., Asakura, S., Goto, K. and Fuwa, A., An Investigation into the Effect of Ionic Species on the Formation of ZnTe from a Citric Acid Electrolyte, *Electrochimica Acta*, 50, 2005 p.3509-3516.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)