

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

**ESTUDO DO PROCESSO DE
DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE FILMES
FINOS DE SULFETO DE CÁDMIO**

Autora: Rita de Cássia Simonáio Pompei

Orientador: Roberto de Toledo Assumpção

47/96

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR RITA DE CÁSSIA
SIMONAI O POMPEI E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 29 / 11 / 96.

P772e

29636/BC


ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA
DE FILMES FINOS DE SULFETO DE CÁDMIO**

Autora : Rita de Cássia Simonáio Pompei

Orientador: Roberto de Toledo Assumpção

Curso: Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais

Dissertação de Mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1996

S.P. - Brasil



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

P772e Pompei, Rita de Cássia Simonaio
Estudo do processo de deposição química de filmes
finos de sulfeto de cádmio / Rita de Cássia Simonaio
Pompei.--Campinas, SP: 47/96, 1996.

Orientador: Roberto de Toledo Assumpção.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.
1. Filmes finos. 2. Processos químicos. 3. Morfologia.
I. Assumpção, Roberto de Toledo. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica.
III. Título

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MATERIAIS**

Dissertação de Mestrado

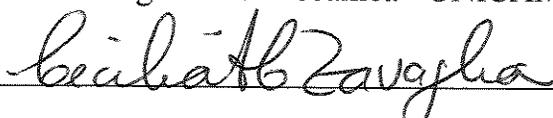
**ESTUDO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA
DE FILMES FINOS DE SULFETO DE CÁDMIO**

Autora : Rita de Cássia Simonáio Pompei

Orientador: Roberto de Toledo Assumpção



Prof. Dr. Roberto de Toledo Assumpção, Presidente
Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP



Profa. Dra. Cecília Amélia Carvalho Zavaglia
Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP



Prof. Dr. Francisco Benedito Teixeira Pessine
Instituto de Química - UNICAMP

Campinas, 29 de novembro de 1996

*Aos meus pais , Vilma e Pompeu,
que sempre me apoiaram em tudo que decidi fazer
e que me amam como ninguém mais.*

Agradecimentos

Aos meus irmãos e irmã: Luciana, pela força total, João Paulo, pelos auxílios de informática e pela companhia amiga, além da curiosidade, Luís Otávio pela admiração e amizade e Marco Aurélio, pelo rock cabeça. Agradeço também à Maria que me ajudou e me deu força durante todo o tempo.

Ao meu orientador Professor Dr. Roberto de Toledo Assumpção pela paciência e por ter me ensinado o que é importante em um trabalho científico.

A Rita Helena Jacon e à Cláudia Souto Cattani Aoki, pelas análises por Microscopia Eletrônica, auxílio experimental e pela amizade.

A todo o pessoal do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP com quem fiz amizades nesses últimos anos, em especial ao pessoal do Laboratório de Superfícies, Fátima, Paulinho, Sirlei, Rosivânia, Marcos, Rodnei.

Às meninas: Raquel, Carlinha, Cláudinha, Rosana, Ana Palmeireense Elisa, Nádjá, Anninha, Cris, Paula e Roberta, pelo carinho, amizade, festas, Ainda um abraço ao Walter pelas horas de diálogo científico, Dri por tantas parcerias, Caçapa pelo papo cabeça e per Toy un bacio.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

*“...desejei eu a inteligência, e ela me foi dada; invoquei o Senhor, e veio a mim
o espírito da sabedoria; e a preferi aos reinos e aos tronos,
e julguei que as riquezas nada valiam em sua comparação: nem pus em paralelo com
ela as pedras preciosas; porque todo o ouro em sua comparação
é um pouco de areia, e a prata será reputada como lodo à sua vista.
Eu a amei mais do que a saúde, e do que a formosura, e me resolvi a tê-la por luz:
porque a sua claridade é inextinguível. ”*

Livro da Sabedoria 7, 7-10

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE GRÁFICOS	v
ÍNDICE DE TABELAS	vi
NOMENCLATURA	vii
RESUMO	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUÇÃO	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. Características e preparação de Sulfeto de Cádmio	6
2.2. Preparação de CdS por CBD utilizando-se diferentes parâmetros	10
3. MATERIAIS E MÉTODOS	15
3.1. Materiais	15
3.2. Métodos	16
3.2.1. <i>Deposição</i>	16
3.2.2. <i>Caracterização dos filmes</i>	18
3.2.3. <i>Caracterização do processo de deposição</i>	24
3.2.4. <i>Métodos de análise dos dados</i>	26

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1. Características do filme	29
4.1.1. Aspectos morfológicos	30
4.1.2. Composição Química-Estequiometria dos filmes de CdS	40
4.1.3. Estrutura cristalina do filme - Difração de raio-X e Difração de elétrons.....	42
4.2. Influência da temperatura no processo de deposição	44
4.2.1. Aspectos morfológicos - Variação de acordo com a temperatura	46
4.2.2. Variação da Estequiometria.....	49
4.2.3. Cálculo da Energia de Ativação do processo.....	49
4.3. Formação do filme de CdS	51
4.4. Discussão sobre a influência da temperatura no processo de deposição.....	56
4.5. Caracterização do processo	58
5. CONCLUSÃO	64
6. BIBLIOGRAFIA.....	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1:	Estruturas cristalinas do CdS : a) hexagonal e b) cúbica. Pontos escuros átomos de cádmio, pontos claros átomos de enxofre.	7
Figura 3.1 :	Esquema da aparelhagem de deposição de filmes finos de CdS	18
Figura 3.2:	Exemplo de perfil de um filme de CdS obtido após medida por profilometria.	20
Figura 3.3:	Aspecto dos filmes de CdS observados lateralmente	22
Figura 3.4:	Montagem para medidas eletroquímicas do processo de deposição	24
Figura 3.5:	Esquema da tampa de teflon utilizada para definermos as posições da lâmina e do eletrodo dentro da solução e as distâncias enentre os eletrodos.	25
Figura 4.1:	Filmes finos de CdS como obtidos, com tempo de deposição de a) 1h, b) 6h e c) 18 h. Temperatura de deposição 30 °C	29
Figura 4.2:	Micrografia de filme fino de CdS obtido por deposição química, com tempo de deposição 1h.	31
Figura 4.3:	Detalhe da camada A. Micrografia de um filme de CdS com tempo de deposição 1h.	31
Figura 4.4:	Filme de CdS com tempo de deposição 10 minutos à temperatura de 30°C	32
Figura 4.5:	Micrografia da seção lateral de um filme fino de CdS . Tempo de deposição 1h	33
Figura 4.6:	Formação da camada C. Filme obtido com tempo de deposição 20 minutos. Temperatura 30° C.	33

Figura 4.7:	Micrografias de filmes finos de CdS. Detalhes das lamelas formadoras da camada C.	34
Figura 4.8:	Detalhes das estruturas formadoras da camada C em filmes com tempo de deposição 4 e 18 h.	34
Figura 4.9:	Micrografia de filme de CdS evidenciando presença de estruturas cúbicas.	35
Figura 4.10:	Variação da morfologia de filmes finos de CdS com o tempo de deposição à temperatura de 30°C	35
Figura 4.11:	Micrografia obtida para filme de CdS com tempo de deposição de 10 min e temperatura 30° C.	41
Figura 4.12:	Espectros de difração de raios-X obtidos para filmes com tempo de deposição de 1, 6 e 18 horas	42
Figura 4.13:	Padrões de difração de elétrons obtidos por MET para regiões de um filme de CdS com tempo de deposição de 10 min. e temperatura 30° C . a) camada A; b) camada C	43
Figura 4.14:	Micrografias de filmes finos de CdS C com tempo de deposição variando de 10 a 30 minutos	44
Figura 4.15:	Micrografias de filmes finos de CdS obtidos com tempo de deposição variando de 1 a 6 horas.	45
Figura 4.16:	Início da formação da camada A	52
Figura 4.17:	Desenvolvimento da camada A	53
Figura 4.18:	Esquema de formação da camada C sobre a camada A	54
Figura 4.19:	Esquema do crescimento da camada C após 6 horas.	55
Figura 4.20:	Espessura da camada de difusão dos íons formada próximo ao eletrodo, imerso na solução.	62

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 4.1:	Varição do diâmetro das semi-esferas da camada C com o aumento do tempo de deposição	36
Gráfico 4.2:	Varição da espessura dos filmes de CdS em relação ao tempo de deposição. Temperatura 30°C	37
Gráfico 4.3:	Varição do grau de cobertura da camada C com o aumento do tempo de deposição.	38
Gráfico 4.4:	Varição do diâmetro das semi-esferas da camada C em relação ao tempo de deposição, para três temperaturas.	47
Gráfico 4.5:	Varição da espessura em filmes de CdS em relação ao tempo de deposição, para três temperaturas.	48
Gráfico 4.6:	Relação entre espessura e temperatura para filmes finos de CdS - $\ln d/d_0$ versus $1/T$ (K)	50
Gráfico 4.7:	Curva de variação de potencial versus tempo obtida por medida de potencial em circuito aberto para o processo de deposição de filme fino de CdS à uma temperatura de 30°C	58
Gráfico 4.8:	Início da formação da camada C	59
Gráfico 4.9:	Varição de potencial versus posição de eletrodo em relação ao substrato para deposição de filme fino de CdS . Temperatura 30°C	61
Gráfico 4.10:	Curvas de variação de potencial versus tempo. Temperaturas de 23, 30 e 40 °C	63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1:	Estequiometria das duas camadas de filmes de CdS com temperatura de deposição de 30°C, determinados por análise de EDS.	40
Tabela 4.2:	Estequiometria de filmes de CdS com tempo de deposição 6 horas para várias temperaturas	49

NOMENCLATURA

Letras Latinas

A - aumento	[adimensional]
A - Constante	[adimensional]
A_C - Percentual de área coberta	[adimensional]
A_q - Área do quadrado	$[\mu\text{m}^2]$
A_{se} - Área média das semi-esferas	$[\mu\text{m}^2]$
d - espessura	$[\mu\text{m}]$
D_m - Diâmetro médio das semi-esferas	$[\mu\text{m}]$
D_i - Diâmetro da i -ésima semi-esfera	$[\mu\text{m}]$
D_{anel} - Diâmetro do anel de difração	[mm]
d_{hkl} - Distância interplanar	[Å]
ddp - Diferença de potencial	[V]
E_g - Energia do <i>gap</i>	[eV]
h - Constante de Planck	$[4,5 \times 10^{-15} \text{ eV.s}]$
L - Distância efetiva de trabalho	[mm]
N - Número de semi-esferas	[adimensional]
n - Constante de ordem de difração	[adimensional]
n - Índice de refração	[adimensional]
T - Temperatura	[K ou °C]
t - tempo	[min. ou hora]
V - Volume	[l]

Letras Gregas

λ - Comprimento de onda	[Å]
ν - Frequência de onda	[s ⁻¹]
Σ - Somatório	[adimensional]
θ - Ângulo	[°]

Abreviaturas

CBD - *Chemical Bath Deposition*

ddp - Diferença de potencial

EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy*

HCP - *Hexagonal Closed Packed*

h - Horas

MET - Microscópio Eletrônico de Transmissão

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

p.a. - Para Análise

TEA - Trietanolamina

TU - Tiouréia

Subscritos

c - Coberta

m - Médio

hkl - Índices de Miller

q - quadrado

i - I-ésimo elemento (contador)

RESUMO

POMPEI, Rita de Cássia Simonaio: *Estudo do Processo de Deposição Química de Filmes Finos de Sulfeto de Cádmio*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1996, 70 p., Tese (Mestrado).

Neste trabalho estudou-se o processo de deposição química a partir de solução, de filmes finos de sulfeto de cádmio, CdS, observando-se a variação do crescimento em função dos parâmetros de deposição como temperatura, tempo de reação e reagentes.

Os filmes foram depositados sobre substrato de vidro em meio básico contendo sal de cádmio, agente sulfenizante e complexante. Utilizou-se Microscopia Eletrônica de Varredura para obtenção da estequiometria e de imagens da morfologia dos filmes, além de determinação da espessura através de Perfilometria. Determinou-se a estrutura cristalina através de análise por difratometria de raios-X e difração de elétrons por Microscopia Eletrônica de Transmissão. Foi realizado, ainda, estudo eletroquímico do processo *in situ*.

Os filmes apresentaram composição de dupla camada, uma policristalina e outra mais fina de características amorfas, com diferente estequiometria, e espessura final de 2,3 μm . O processo se mostra heterogêneo e homogêneo sendo influenciado pelo tempo e temperatura de deposição.

Palavras chave: filmes finos, processos químicos, morfologia.

ABSTRACT

POMPEI, Rita de Cássia Simonaio: *Study of Chemical Deposition Process of Cadmium Sulphide Thin Films*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1996, 70 p. Tese (Mestrado).

In this work we have studied the chemical bath deposition process of cadmium sulphide thin films, CdS, and we have analysed the effect of various parameters (temperature, time of deposition and type of reactants) on the growth and film characteristics.

CdS films were deposited on glass substrate in an alkaline solution containing cadmium salt, sulfenizing and complexing agents. The morphology and stoichiometry of the films have been obtained by Scanning Electron Microscopy and the thickness was determined by Profilometry. X-ray diffraction and electron diffraction (using Transmission Electron Microscopy) were used to determine the crystalline structure. The deposition process also was studied *in situ*, using electrochemical measurements.

CdS films composition showed two layers, a polycrystalline and other with amorphous characteristics. Each layer has a different stoichiometry. The terminal thickness of 2,3 μm was obtained. The process is homogeneous and heterogeneous and can be influenced by time and temperature depositions.

Key Words: thin films, chemical process, morphology

1. INTRODUÇÃO

Através da história, os homens vêm desenvolvendo fontes de energia para as mais diversas atividades. Porém, o consumo desenfreado de fontes fósseis, o perigo das usinas nucleares e a destruição do meio ambiente durante a construção de hidrelétricas desafiam os pesquisadores de todo o mundo a encontrar novas fontes de energia que sejam menos poluentes e, também, renováveis. Dentre as várias possibilidades, o aproveitamento direto da luz solar para a produção de energia térmica ou elétrica surge como poderoso substituto, sendo nos dias de hoje uma realidade.

Para a transformação de energia solar em elétrica, cientistas têm construído, estudado e testado diversas composições de células solares. Estes dispositivos fotovoltaicos, cujo precursor foi a célula de silício monocristalino, podem ser fabricados usando combinações de materiais semicondutores. Uma dessas combinações são as células solares de filmes finos, onde filmes de dois ou mais materiais semicondutores são depositados um sobre o outro, formando heterojunções. Semicondutores amorfos com *gap* direto usualmente requerem pouca espessura para absorver efetivamente a radiação solar: a energia solar pode ser absorvida em células solares de heterojunções em um filme fino de $1\mu\text{m}$ - HOVEL (1980).

Vários filmes finos com variadas características óticas e elétricas têm sido usados para a construção das células solares. Um material interessante é o sulfeto de cádmio (CdS), principalmente quando usado como janela ótica: uma fração luminosa incidente com energia maior que a energia do *gap* do CdS é absorvida neste, sendo a restante transmitida - UDA *et al.* (1978). Muitos métodos foram desenvolvidos para a deposição do filme fino de CdS, porém, a técnica de deposição por banho químico é uma das mais simples e de mais baixo custo, que garante bons resultados, como aderência do filme ao substrato e valor de *band gap* adequado para a utilização em células solares - MONDAL *et al.* (1983).

O processo é simples, necessitando de pouca aparelhagem e, também, pouca energia para ser realizado: a temperatura de deposição é por volta de 30 °C. Os reagentes utilizados são, também, bem acessíveis. Basicamente, neste tipo de deposição, um complexo de cádmio (com amônia, cianeto ou trietanolamina) solúvel em água e um agente sulfenizante (tiouréia ou tioacetamina) em meio básico, fornecem, para solução, baixas concentrações de Cd^{2+} e S^{2-} respectivamente. Estes dois íons vão reagir à uma velocidade controlada, formando CdS. A velocidade de formação do filme depende de parâmetros como concentração de reagentes e temperatura. Neste trabalho os reagentes utilizados foram acetato de cádmio como fonte de Cd^{2+} , trietanolamina como agente complexante, tiouréia como agente sulfenizante e amônia como base.

O presente trabalho foi realizado com o objetivo de estudar o processo de deposição por banho químico a temperatura aproximadamente ambiente, através de caracterização dos filmes produzidos e também através de medidas eletroquímicas realizadas *in situ* durante o processo. Utilizando lâminas de vidro como substrato, verificamos como a morfologia, estequiometria e espessura do filme se alteram em relação ao tempo e temperatura de deposição, e como a estrutura cristalina se altera com o tempo. As medidas eletroquímicas revelaram que o processo ocorre diferentemente em relação à temperatura de deposição.

No capítulo 2, de Revisão Bibliográfica, serão abordados a natureza e propriedades do CdS e também quais reações ocorrem na deposição do filme pelo método de banho químico. Reações que ocorrem utilizando-se outros reagentes também serão mostradas para comparação. Na segunda parte, vários autores que produziram filmes de CdS por deposição em banho químico, utilizando vários parâmetros de reação, serão mencionados assim como os resultados por eles obtidos. O capítulo é finalizado com comentários do presente trabalho.

No capítulo de Materiais e Métodos (Cap. 3) são listados todo o material e reagentes utilizados na produção e caracterização dos filmes e do processo. Além disso, todas as técnicas utilizadas são descritas: microscopia ótica e eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), difratometria de raio-X, profilometria (medidas de espessura), difratometria de elétrons para caracterização dos filmes e medida eletroquímica em circuito aberto para caracterização do processo. Os métodos de cálculo e obtenção de resultados a partir dos dados colhidos também serão descritos.

Resultados e Discussão é o capítulo mais extenso, onde os dados e todos os resultados são apresentados. Estes dados e resultados consistem em imagens dos filmes obtidas por MEV e MET, espessura, variações da composição química dos filmes e alterações morfológicas apresentados em gráficos e/ou tabelas e estrutura cristalina dos filmes. O processo foi realizado para três temperaturas: 23, 30 e 40°C, sendo que a estrutura cristalina foi obtida apenas para filmes depositados à 30°C. A energia de ativação do processo de deposição também foi determinada. Após a discussão destes resultados, uma parte específica sobre a caracterização do processo será apresentada e comentada.

Os filmes obtidos são constituídos de duas camadas morfológica e estruturalmente diferentes (a primeira camada tem características amorfas enquanto a segunda é notadamente policristalina). A morfologia dos filmes é alterada com a variação do tempo e também da temperatura de deposição, sendo que outros parâmetros também podem ser estudados em outros trabalho como agitação da solução, diferentes concentrações dos reagentes e variação do substrato.

A caracterização dos filmes permitiu determinar o mecanismo de formação dos mesmos neste processo. Com a medida eletroquímica simples foi possível observar estágios, na formação dos filmes, que variaram quanto ao tempo de início e duração, dependendo da temperatura utilizada. A posição dos eletrodos influencia esta caracterização, que pode ser estudada utilizando-se ponte salina, duas soluções e eletrodos diferentes e mais precisos. O processo também pode ser observado *in situ* utilizando-se microbalança de quartzo, que determina a espessura dos filmes nos instantes iniciais do processo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. *Características e preparação de Sulfeto de Cádmio*

Sulfeto de cádmio, (CdS), é um semicondutor do tipo II-VI com energia de *gap* 2,4 eV, que pode ser utilizado para a fabricação de diversos dispositivos fotocondutores. A descoberta da célula fotovoltaica de CdS por D.C. Reynolds, em 1954 segundo STANLEY (1975), abriu caminho para o desenvolvimento de uma célula solar de filme fino de CdS.

Existem vários métodos de obtenção de filmes finos de CdS aplicado a este fim, como por exemplo, “spray pyrolysis”, pintura, evaporação à vácuo, “sputtering”, epitaxia de feixe molecular, eletrodeposição e deposição por banho químico - MATIAS (1993).

O método de deposição por banho químico, em inglês CBD - *chemical bath deposition*, vem sendo largamente estudado, por ser uma das técnicas de mais baixo custo e que garante bons resultados nos filmes produzidos. Outra vantagem é que, como nesta técnica a temperatura de deposição fica na faixa de 25-90°C, a escolha do substrato sobre o qual será depositado o filme é muito maior que para outras técnicas, como por exemplo, de *spray* químico, onde a temperatura de trabalho fica por volta de 300-600°C. Os filmes de CdS obtidos por CBD são policristalinos. O sulfeto de cádmio é encontrado na estrutura hexagonal com agrupamento compacto (hcp) e na estrutura cúbica do sulfeto de zinco ou esfarelita - SAVELLI (1979) - como pode ser visto na Figura 2.1.

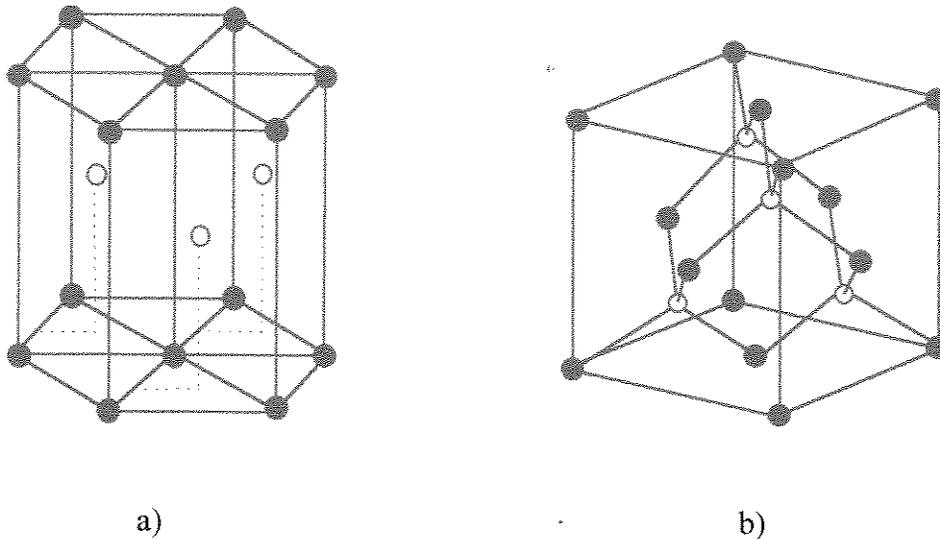


Figura 2.1: Estruturas cristalinas do CdS : a) hexagonal e b) cúbica. Pontos escuros átomos de cádmio, pontos claros átomos de enxofre.

A preparação de filmes finos policristalinos de sulfeto de cádmio (CdS) por CBD é baseada na reação de íons Cd^{2+} e S^{2-} num meio alcalino, com a presença de um agente complexante do íon Cd^{2+} . Os íons cádmio são provenientes de sais, tais como CdCl_2 - KURANOICHI *et al.* (1994), DHERE *et al.* (1995), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ - HAILIN *et al.* (1995), $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, - BRITT *et al.* (1993), STOLT *et al.* (1993) NAIR *et al.* (1987), CdSO_4 - DESHMULKH *et al.* (1990), ORTEGA-BORGES *et al.* (1993). Tiouréia e tioacetamina são as principais fontes de íons S^{2-} . Além do sal de cádmio utilizado, diversos outros parâmetros podem ser modificados antes e durante a deposição, tais como concentração dos reagentes, temperatura, tempo de deposição, pH, tipo do substrato, agitação e tipo de agente complexante.

A concentração de Cd^{2+} na solução de deposição deve manter-se baixa durante todo o processo, para que haja um melhor controle da reação. É para este fim que se utiliza o agente complexante do íon Cd^{2+} , para formar um complexo iônico com Cd^{2+} solúvel em água, que vai liberando estes íons lentamente para a solução. PAVASKAR *et al.* (1977), KAUR *et al.* (1980) CHOPRA *et al.* (1982), DANAHER *et al.* (1985), CHU *et al.* (1992), RIEKE *et al.* (1993), UPADHYAYA *et al.* (1994) e ZELAYA-ANGEL *et al.* (1995) utilizaram o íon complexo tetramônio cádmio $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, um complexo que é formado pela adição de excesso de NH_4OH à solução contendo Cd^{2+} . Este complexo requer uma temperatura de trabalho por volta de 90°C , para liberar íons Cd^{2+} para a solução. O Cd^{2+} proveniente da

dissociação do sal em água, combina-se com a amônia, formando o complexo - DHERE *et al.* (1995):



MONDAL *et al.* (1983) utilizaram trietanolamina como agente complexante em substituição à amônia, obtendo melhores resultados com relação à uniformidade e aderência do filme. Além disso, a utilização da trietanolamina como agente complexante permite que se trabalhe à uma temperatura de deposição quase ambiente (30°C), pois o complexo formado $[\text{Cd}(\text{TEA})]^{2+}$ utiliza menos energia de dissociação que $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

No íon complexo tetramônio-cádmio, todas as ligações entre ligantes e metal são formadas por dois elétrons do nitrogênio com o orbital vazio dz^2 do cádmio. No complexo $[\text{Cd}(\text{TEA})]^{2+}$ algumas das ligações são feitas com o oxigênio das cadeias da trietanolamina; a ligação entre oxigênio e o metal é mais fraca que com o nitrogênio, sendo mais fáceis de se quebrar e por isso o complexo $[\text{Cd}(\text{TEA})]^{2+}$ se dissocia mais facilmente que o $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

A trietanolamina é uma molécula bem maior que a de amônia o que significa que um complexo formado pela primeira com o íon cádmio não pode ser igual àquele formado pela amônia, pois haveria impedimento estérico entre as cadeias da TEA.

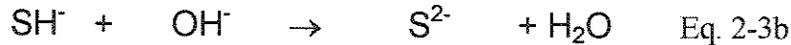
Uma outra vantagem de se utilizar TEA como agente complexante é que esta pode formar complexos iônicos com íons como Pb^{2+} - KAINTHLA *et al.* (1980), Cu^{2+} - SEBASTIAN *et al.* (1995) e Bi^{2+} - PRAMANIK *et al.* (1980), possibilitando a preparação de ligas e da dopagem de filmes de CdS.

Após a dissociação do sal de cádmio adiciona-se TEA, obtendo-se o complexo solúvel em água -MONDALL *et al.* (1983):

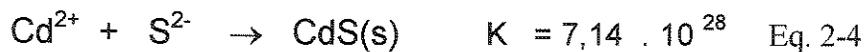


Adiciona-se, então, um álcali para elevar o pH da solução à aproximadamente 11. Mesmo em soluções que utilizaram TEA como agente complexante a substância básica utilizada foi amônia. A principal fonte de sulfeto é tiouréia, que produz filmes mais aderentes

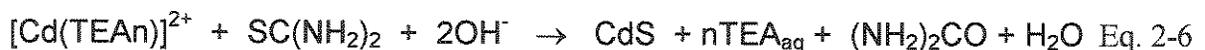
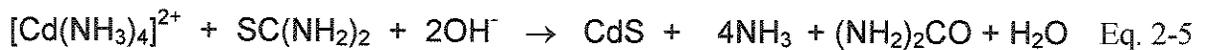
ao substrato - CALL *et al.* (1980). A tiouréia -TU- $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, sofre hidrólise alcalina, fornecendo íons S^{2-} :



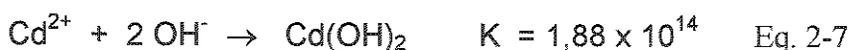
A deposição de CdS ocorre quando o produto iônico de Cd^{2+} e S^{2-} excede o produto de solubilidade(Kps) do CdS. Como o Kps do CdS é muito baixo ($1,4 \cdot 10^{-29}$), a precipitação de CdS é extremamente espontânea e acontece mesmo com uma baixa concentração dos íons correspondentes em solução. A concentração de sulfeto é controlada pelo equilíbrio da Equação 2.3b. A dissociação do complexo de cádmio controla, por sua vez, a concentração de íons Cd^{2+} em solução. Assim, a reação entre os dois íons produz CdS sólido:



As reações completas aceitas para o processo utilizando NH_3 - DOÑA *et al.* (1993) e TEA - MONDAL *et al.* (1983) podem ser escritas como:



Os estudos sobre o processo de deposição por CBD para sulfeto de cádmio começaram com KITAEV *et al.* (1965) que estabeleceu a termodinâmica básica para o processo de precipitação do sulfeto de cádmio, em soluções alcalinas contendo tiouréia (TU) como agente sulfetizante. Concluiu que, dependendo do pH e da concentração dos íons Cd^{2+} e da concentração de NH_3 , haverá formação ou não de uma fase sólida de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ que facilitará a deposição de CdS, ou seja, agiria como uma fase catalítica da reação. A equação de formação de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ é mostrada a seguir:



2.2. Preparação de CdS por CBD utilizando-se diferentes parâmetros

PAVASKAR *et al.* (1977) produziram filmes finos de CdS não dopados e dopados com prata, cobre, arsênio e índio. Todos os filmes dopados apresentaram estrutura amorfa enquanto que os não-dopados apresentaram uma mistura das duas fases cristalinas : 90% cúbica e 10% hexagonal. DESHMUKH *et al.* (1990), CHU *et al.* (1992) e GEORGE *et al.* (1995) também doparam filmes de CdS (com arsênio, boro e índio, respectivamente) a fim de variar as propriedades opto-eletrônicas do material .

UDA *et al.* (1978) construíram uma célula solar de heterojunção de filme fino de n-CdS/p-CdTe. O filme fino de CdS foi depositado por CBD sobre substrato de vidro com um depósito de In₂O₃:Sn. Os filmes obtidos eram alaranjados e muito aderente ao substrato, que foi rotacionado durante a deposição, tendo espessura máxima de 0,5 µm à temperatura de deposição entre 95 e 100°C. Os filmes eram policristalinos de estrutura mista (hexagonal e cúbica). Um filme de CdS com as mesmas qualidades foi obtido por CHU *et al.* (1992) que produziram filmes utilizando o mesmo procedimento só que trocando o sal de cádmio por acetato e acetato de amônio por cloreto de amônio. Os autores depositaram estes filmes a fim de utilizá-los em dispositivos fotovoltaicos. BRITT *et al.* (1993), usando os mesmos reagentes, construíram uma célula solar de CdS/CdTe com alta eficiência, onde o filme fino de CdS, com espessura de 0,07-0,10 µm, foi depositado por CBD. STOLT *et al.* (1993) construíram uma célula solar de ZnO/CdS/CuInSe onde o filme fino de CdS de 10 a 20 nm foi depositado por CBD. Em todos estes processos, uma solução tampão de NH₄⁺/NH₃ controla o pH da solução. de MELO *et al.* (1994), utilizando TU e este tampão, obtiveram filmes de CdS com estrutura cristalina puramente cúbica com baixa resistividade.

KAUR *et al.* (1980) estudaram a cinética de crescimento por CBD dos filmes de CdS em relação à temperatura de deposição, pH, agitação da solução e concentração dos reagentes utilizados. Obtiveram formação do filme mesmo sem a presença, em alguns casos, de uma fase sólida de Cd(OH)₂. Os filmes formados em presença de hidróxido eram muito aderentes ao substrato, fisicamente coerentes e reflexivos especularmente e quando se utilizou agitação vigorosa obtiveram estrutura apenas hexagonal. Filmes policristalinos preparados sem agitação apresentaram uma mistura de fases cúbica e hexagonal. Filmes obtidos na ausência de Cd(OH)₂ apresentaram menos aderência, uma certa porosidade e estrutura essencialmente cúbica. RIEKE *et al.* (1993) obtiveram os mesmos resultados que KAUR.

A influência da temperatura e do pH da solução foi estudado por NAIR *et al.* (1988) e KURANOICHI *et al.* (1994), observando que a variação destes parâmetros de reação afeta a morfologia, espessura e estrutura cristalina dos filmes obtidos, mesmo utilizando agentes complexantes diferentes (os primeiros usaram TEA e os últimos NH_4OH).

CALL *et al.* (1980) depositaram CdS por CBD, utilizando diferentes substratos, como vidro, molibdênio, alumínio, zinco e níquel. O agente complexante foi CN^- . Todos os filmes policristalinos obtidos tinham estrutura hexagonal e espessura de 0,5 a 1 μm , variando de acordo com o tempo de deposição. HAILIN *et al.* (1995) depositaram CdS por CBD, utilizando TEA e citrato como agentes complexante, sobre folhas de poliéster (PE). Obtiveram filmes policristalinos hexagonais com o método de TEA, porém com o método de citrato não conseguiram observar, por difratometria de raios-X, qualquer cristalinidade do material.

ZELAYA-ANGEL *et al.* (1994), por sua vez, utilizando o mesmo agente complexante que CALL *et al.* (1980) mas trocando o sal de cádmio $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ por CdCl_2 , obtiveram filmes com estrutura apenas cúbica trabalhando também à 80°C.

MONDALL *et al.* (1983), utilizando TEA como agente complexante e temperatura de banho 30°C, obtiveram filmes policristalinos de CdS muito aderentes ao substrato, com espessura final de, até, 2,5 μm . O aumento da temperatura implicou na diminuição de espessura dos filmes assim como aumento de concentração de TEA em solução. NAIR *et al.* (1987) prepararam os filmes de CdS utilizando o mesmo procedimento mas sob luz solar, para estudar a influência sobre o crescimento do filme, a estequiometria e a morfologia. O efeito predominante durante a reação foi o escurecimento da solução, mas que não afetou o crescimento dos filmes. A luz solar atuou como fonte térmica, elevando a temperatura do banho até 53°C. Foi possível então conseguir filmes de CdS de uma forma ainda mais barata, pois a temperatura foi obtida de uma fonte natural.

DANAHER *et al.* (1985) utilizaram o mesmo processo que UDA *et al.* (1979) e obtiveram CdS puramente hexagonal. Observações por MEV mostraram a formação de dois tipos de estrutura: uma camada densa com pequenos cristalitos de 0,1 a 0,2 μm de diâmetro, formando um filme rugosos e algumas protuberâncias grandes embebidas na primeira

camada, julgadas como partículas coloidais adsorvidas sobre o substrato. NAIR *et al.* (setembro, 1987) usaram TEA e obtiveram filmes policristalinos, também observando cristalitos super crescidos com forma esférica, de CdS. Os autores não concordam com DANAHER de que estas estruturas super crescidas sejam apenas partículas coloidais adsorvidas, mas sim que estes cristalitos originam-se a partir de alguns grãos policristalinos presentes no filme contínuo que começam a crescer em algum estágio de deposição, quando a concentração em solução de um ou ambos os íons constituintes começa a decrescer. Neste estágio alguns sítios de nucleação começam a crescer. Em algum momento, partículas coloidais são adsorvidas sobre estas estruturas limitando seu crescimento.

Em um trabalho mais recente, SEBASTIAN *et al.* (1993) encontraram algumas impurezas organo-metálicas no filme de CdS, preparados pelo mesmo procedimento anterior. Estudaram também o efeito da concentração de TEA e NH₃ sobre a morfologia do filme. Com excesso de NH₃ obtiveram filmes com uma maior presença de cristalitos sobre uma camada primária contínua. TEA em excesso resultou em filmes com cristalitos menores e em menor número sobre esta camada contínua. Com a diminuição de TEA a um ponto crítico, os filmes obtidos foram muito finos. Os autores encontraram uma concentração ótima dos reagentes para este processo: Cd:TEA:NH₃:TU = 1:3,75:14,4:1, com a qual obtiveram filmes com alta aderência. Em outro trabalho SEBASTIAN - (1993) obteve filmes de CdS tipo *p*, amorfos, por dopagem com cobre em CBD. Quanto mais cobre existia em solução, mais característica amorfa tinha o filme.

YATLOVA *et al.* (1993) fizeram estudos sobre cinética de precipitação de CdS, determinando uma ordem de reação para este processo, utilizando NH₃ como agente complexante. A velocidade de reação, segundo os autores, é determinada pela concentração dos reagentes, pH, temperatura e a área superficial da fase sólida (substrato), que muda constantemente por causa da formação, coagulação e sedimentação de partículas no curso da precipitação. Por este motivo os estudos foram feitos utilizando-se uma área superficial da fase sólida controlada, pela adição de pó de vidro à solução, com tamanho da partícula da ordem de 10⁻⁴ m. Por agitação, as partículas permaneceram em suspensão. Uma equação para a velocidade deste processo foi formulada. Como as medidas foram realizadas em três temperaturas diferentes, foi possível determinar a energia de ativação para o processo, aplicando a equação de Arrhenius: 20 kcal/mol.

ORTEGA-BORGES *et al.* (1993) estudaram o mecanismo do processo de deposição de CdS por CBD *in situ*, utilizando a técnica de microbalança de cristal de quartzo (em inglês QCM- quartz crystal microbalance). Esta técnica permite monitorar a espessura do filme depositado a partir do tempo zero de reação. Os autores estudaram a influência de vários parâmetros de reação, como tipos de sal de cádmio utilizados, concentração dos reagentes, pH, temperatura e velocidade de agitação. Através de um gráfico de espessura por tempo, definiram três regiões diferentes que estavam relacionadas ao: a) começo da nucleação, que tem um período de indução, b) começo do crescimento do filme e c) início do crescimento dos cristalitos aos 12,5 minutos.

DOÑA *et al.* (1992) fizeram um estudo também *in situ*, da cinética da deposição de filmes finos de CdS por CBD, utilizando medidas eletroquímicas durante a reação realizada em várias temperaturas. Determinaram a energia de ativação para o processo (20 kcal/mol). A técnica de medida eletroquímica *in situ* utilizada é chamada de mudança do potencial eletroquímico em circuito aberto. Para este tipo de medida foi necessário recobrir um lâmina de vidro com filme de níquel por evaporação, ligado à um medidor de tensão por um fino fio de cobre fixado com resina epóxi de prata. A medida é feita entre o substrato mergulhado na solução de deposição e um eletrodo de referência Ag/AgCl, conectado ao banho por uma ponte salina de ágar-ágar/KCl. As medidas de potencial foram feitas em relação ao tempo de deposição permitindo, através de equações, determinar a espessura do filme nos instantes iniciais de crescimento.

CARNEIRO (1996) preparou filmes finos de CdS, utilizando TEA como agente complexante, sobre lâminas de vidro e caracterizou-os morfológica, estrutural e opticamente. Os filmes eram compostos de duas camadas distintas: um depósito amorfo e uma segunda camada policristalina constituída por uma mistura de fases wurtzita e esfarelita. Os filmes apresentaram flutuações na composição estequiométrica. O autor observou, também, variações nas propriedades ópticas, sendo de particular importância a variação da E_g da ordem de 100 meV em torno do gap óptico aceito para o CdS ($E_g = 2,42$ eV).

Em recentes trabalhos, ASSUMPÇÃO *et al* (1994), POMPEI *et al* (1995), estudamos principalmente a morfologia da superfície dos filmes de CdS obtidos por CBD, utilizando microscopia eletrônica de varredura. As imagens obtidas nos mostraram filmes formados por

duas camadas distintas morfológicamente: uma camada contínua e fina, onde estruturas esféricas estavam embebidas.

Em outros trabalhos, CARNEIRO *et al* (junho - 1995), CARNEIRO *et al* (novembro 1995), apresentamos os resultados obtidos para o estudo sobre a variação das propriedades estruturais, morfológicas e óticas, incluindo variação do *gap* com o tempo de deposição, dos filmes finos de CdS produzidos pelo método de CBD, utilizando TEA e temperatura de 30°C

O presente trabalho foi desenvolvido para estudarmos o crescimento de filmes de CdS por CBD sobre substrato de vidro, utilizando TEA como agente complexante, acetato de cádmio, tiouréia e amônia. O enfoque foi estudar a deposição de CdS a fim de produzir células solares de filmes finos, a baixo custo, compostas também por sulfeto de cádmio. Os parâmetros estudados aqui são o tempo de deposição e a temperatura do banho. A deposição e o crescimento foram avaliados principalmente pelos resultados de morfologia, estequiometria e espessura dos filmes de CdS. Também uma medida eletroquímica *in situ* da deposição foi realizada a fim de obtermos dados sobre o que ocorre no início da reação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A produção de filmes finos de CdS através de deposição química a partir de solução é um método simples permitindo obtenção de filmes a baixo custo. O controle da deposição é feito monitorando-se a temperatura e tempo de deposição e a concentração dos reagentes empregados.

Estão relacionados a seguir os materiais e equipamentos, além dos métodos utilizados para a produção e análise dos filmes finos de CdS.

3.1. *Materiais*

Reagentes utilizados na preparação da solução de deposição:

- Acetato de cádmio diidratado P.A. [$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Riedel en Haën e Synth]
- Tiouréia P.A. [$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ Ecibra]
- Trietanolamina P. A. 7,4 M [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ Ecibra]
- Hidróxido de Amônio 13,4 M P.A. [NH_4OH Merck]

Solventes utilizados para a limpeza do substrato:

- Tricloroetileno P.A. [CH_2Cl_2 Ecibra]
- Álcool Etilico Absoluto P.A. [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Ecibra]
- Acetona P.A. [CH_3COCH_3 Ecibra]

- Os substratos utilizado para a deposição dos filmes foram lâminas de vidro para microscopia ótica [26x76mm “Teget”]. Para a cobertura de uma das faces do substrato utilizou-se resina plástica sintética e o solvente de resíduos de filmes de CdS foi ácido clorídrico concentrado.

3.2. Métodos

3.2.1. Deposição

Preparação das soluções

Preparou-se a solução de acetato de cádmio 1 M dissolvendo-se 2,6653 g do sal em 100ml de água destilada. A solução de tiouréia 1M, por sua vez, foi preparada pela dissolução de 0,7613g de TU também em 100 ml de água destilada. As massas foram medidas numa balança analítica Metler Instrument Corporation “H32”. A água utilizada já fora previamente levada à temperatura de trabalho (temperatura de deposição) por imersão da pisseta no banho termostaticado. A trietanolamina (TEA) foi utilizada concentrada assim como o hidróxido de amônio.

Preparação do substrato

As lâminas de vidro utilizadas como substratos foram limpas de acordo com o procedimento abaixo:

- lavagem com detergente em água corrente. Lavagem com água destilada e secagem ao ar;
- imersão em banho de tricloroetileno sob ultra-som por 5 minutos para desengraxamento e secagem ao ar;
- imersão em álcool etílico absoluto sob ultra-som por 5 minutos e secagem ao ar;
- imersão em acetona sob ultra-som também por 5 minutos e secagem ao ar.

Uma das faces da lâmina foi protegida com resina para evitar que o filme se depositasse em ambos os lados. Este procedimento visa facilitar as medidas realizadas no filme.

Procedimento de deposição

A deposição química a partir de solução, de filmes finos policristalinos de sulfeto de cádmio (CdS) é baseada na reação de íons Cd^{2+} e S^{2-} num meio alcalino, com a presença de um agente complexante do íon Cd^{2+} que permite o controle da concentração deste íon na solução, pois o complexante libera o íon vagarosamente para a reação.

Os filmes finos de CdS estudados neste trabalho foram depositados seguindo-se o procedimento descrito por MONDAL *et al.* (1983), que utilizou uma solução contendo íons de Cd^{2+} e S^{2-} em $\text{pH} \approx 11$ e complexante TEA. A solução foi preparada colocando-se 10 ml de acetato de cádmio 1M num balão de 100ml, seguidos de 5 ml de trietanolamina.

Após homogeneização, foram adicionados 10 ml de amônia concentrada (aproximadamente 13,4M) e finalmente 10 ml de tiouréia 1M. O volume de 100ml foi completado com água destilada e, após alguns poucos segundos de agitação, a solução foi transferida para um béquer de 100ml limpo e seco, contendo duas lâminas de vidro limpas. O béquer foi envolto em papel alumínio e colocado dentro de um banho termostatizado. A figura 3.1 mostra o esquema utilizado para deposição.

Foram feitas deposições com tempos de 3, 10, 20 e 30 min e de 1, 2, 4, 6 e 18 horas à temperatura de 30°C. Ao término de cada deposição, todas as lâminas foram retiradas da solução e lavadas com água destilada e secas em dessecador. Após esses procedimentos as lâminas foram novamente lavadas em água destilada e secas em dessecador. As amostras foram então preparadas para serem caracterizadas por vários métodos.

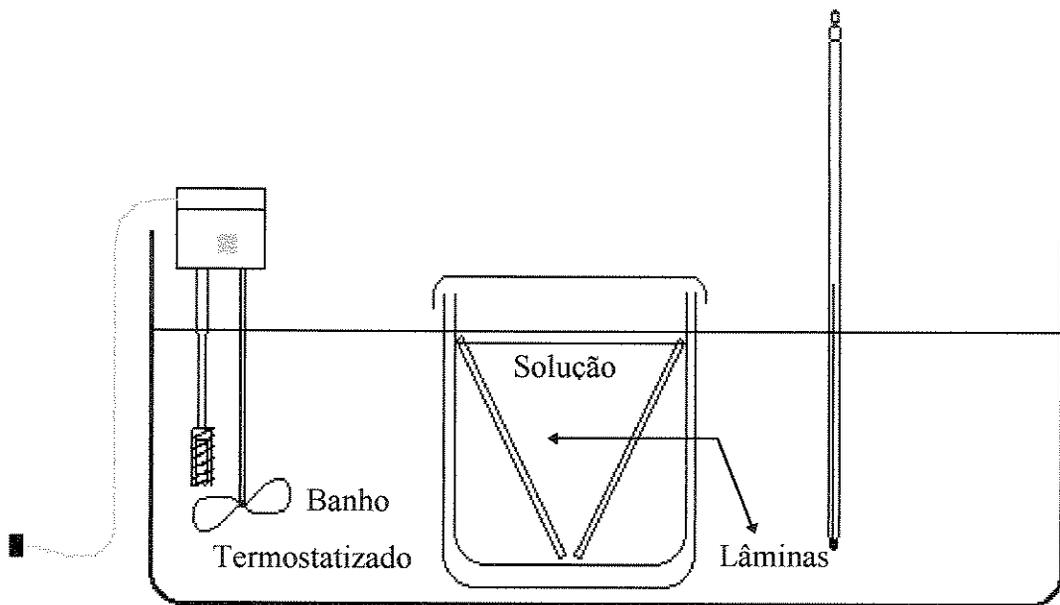


Figura 3.1 : Esquema da aparelhagem de deposição de filmes finos de CdS

3.2.2. Caracterização dos filmes

Características morfológicas

Microscopia ótica

A análise dos filmes por microscopia ótica permitiu direcionar as medidas a serem feitas por microscopia eletrônica de varredura. Foi utilizado um microscópio ótico de reflexão Carl Zeiss Jena “Neophot 32” para a execução das medidas.

Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

- **Morfologia**

A análise morfológica e estequiométrica é importante no estudo do processo químico da obtenção desses filmes, pois mostra a variação do aspecto do filme e de sua constituição em relação aos parâmetros de reação.

Para a realização das medidas em MEV as lâminas foram cortadas em dimensões de aproximadamente 5x5 mm e colocadas em suporte apropriado. A análise por MEV requer

que a superfície do material seja condutora, a fim de não acumular carga gerada pelo feixe de elétrons incidentes. Por este motivo, recobriu-se as amostras com filmes de aproximadamente 1000 Å de espessura de material condutor (ouro ou grafite), utilizando-se a técnica de “Sputtering”.

A utilização de microscópio eletrônico de varredura permitiu acompanhar a formação e evolução dos filmes de CdS. Os microscópios utilizados foram um MEV Cambridge Instruments “Cambridge Stereoscan” - Modelo 54-10 e um MEV JEOL “JXA-840”.

Para o estudo da morfologia dos filmes foi empregado, principalmente, o modo elétrons secundários, isto é, elétrons que são emitidos da amostra após a interação desta com o feixe eletrônico sendo captados e transformados em uma imagem que nos permite observar a topografia da amostra. Entretanto, como o detetor de elétrons utilizado não discrimina os elétrons secundários dos refletidos, estes últimos também estão presentes no sinal coletado fornecendo, junto com o contraste morfológico, um contraste composicional que, em alguns casos, é utilizado de maneira qualitativa na identificação de flutuações composicionais das amostras.

- **Estequiometria**

A estequiometria dos filmes foi determinada através de sinais de fluorescência de raios-X gerados após incidência do feixe, utilizando-se o modo EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). O sinal gerado é característico de cada elemento e também proporcional à quantidade em massa de cada elemento presente no filme. As medidas foram realizadas com tensão do feixe 20 KeV e tempo de acumulação de sinal de 30s.

Esta análise visou fornecer a relação entre cádmio e enxofre presente nas duas camadas formadoras do filme. Foram analisados filmes obtidos com temperatura de deposição de 30°C e tempo de deposição de 2 e 6 horas. As medidas foram realizadas em vários pontos das amostras incidindo-se sobre elas a sonda eletrônica de EDS.

O cálculo da estequiometria foi realizado dividindo-se a integral resultante da medida que corresponde à energia de raio-x característico de cada elemento, cádmio e enxofre, pela soma da integral do cádmio mais a integral do enxofre.

Como cádmio tem massa atômica 112,40 g e enxofre 32,06 , CdS 1:1, constituiu-se portanto de 77,81% de cádmio e 22,19% de enxofre em massa. Esta é a composição do CdS estequiométrico que será comparada posteriormente aos resultados composicionais dos filmes, obtidos por EDS.

- **Medidas de Espessura**

Determinar a espessura dos filmes de CdS produzidos é um passo também importante para acompanharmos o processo químico de deposição. As medidas foram feitas por profilometria , utilizando-se um perfilômetro Tencor Instruments “Alpha Step 2000”.

Nesta técnica mecânica é necessário que exista um degrau entre o filme e o substrato. Para produzir estes degraus, foram feitos dois riscos paralelos, retirando-se o filme, com cuidado para não riscar o substrato. Uma câmara localiza os degraus e posiciona a microagulha do aparelho sobre esta região. A microagulha faz então uma varredura de aproximadamente 400 μm sobre o filme, passando pela sua superfície e pelos degraus. A diferença de altura entre a superfície e o substrato nos fornece a espessura do filme. Como a superfície do filme é irregular, a espessura será uma média das alturas máximas e mínimas do filme em relação ao substrato.

O aparelho registra o perfil da superfície analisada num registrador. Um exemplo do perfil é mostrado na Figura 3.2.

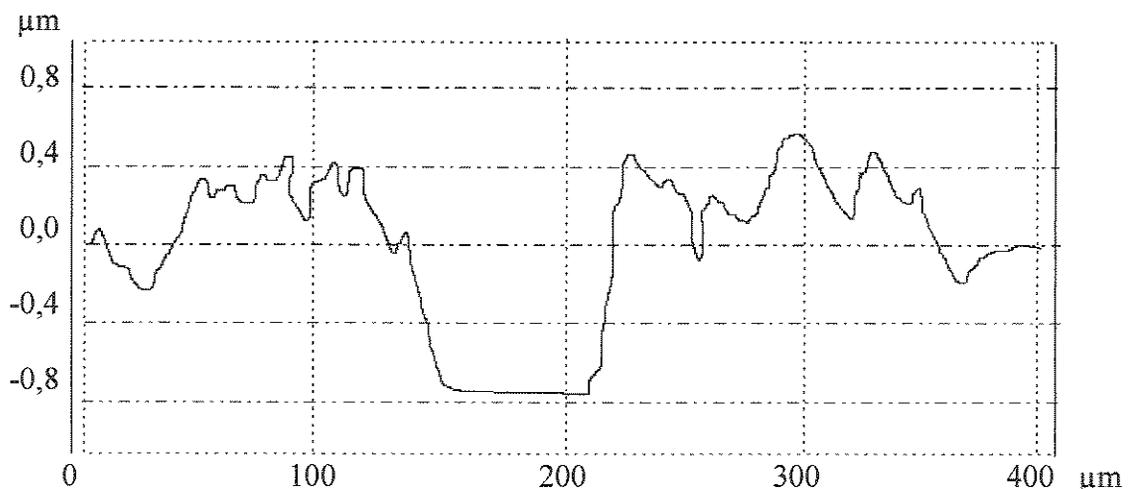


Figura 3.2: Exemplo de perfil de um filme de CdS obtido após medida por profilometria.

Estrutura

Difração de Raios-X

A análise por difração de raios-X foi realizada por CARNEIRO (1996), sendo conduzida num difratômetro de raios-X Philips "PW1710". Esta análise foi realizada para que a estrutura cristalográfica do filme fosse determinada.

Em um difratômetro de pó, raios-X são produzidos pelo bombardeamento de um alvo metálico (ânodo) por elétrons emitidos por um filamento aquecido (cátodo) pela passagem de corrente elétrica através deste - CULLITY (1967). O ânodo é mantido no potencial de terra enquanto o cátodo é mantido em um potencial negativo elevado, normalmente entre 30 e 50 KV, direcionando os elétrons ao alvo. Devido às transições eletrônicas ocorridas no alvo pela colisão com os elétrons incidentes, há emissão de raios-X característicos do material do alvo, tendo comprimento de onda particular.

Para a realização das medidas, cada amostra foi colocada em um goniômetro que, girando sobre si, provoca variação do ângulo de incidência dos raios-X emitidos pelo alvo. Estes raios são difratados por um sólido cristalino. O espectro obtido apresenta picos em determinados ângulos que estão associados aos planos com distâncias interplanares que satisfazem a "Lei de Bragg":

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (3.1)$$

onde:

λ → comprimento de onda dos elétrons;

θ → ângulo de incidência ;

n → ordem de difração;

d_{hkl} → distância interplanar, correspondente aos planos com índices de Miller (hkl);

O difratômetro foi operado com tensão 45 KV e corrente 20 mA. Utilizou-se tubo de Ferro, emitindo radiação $K_{\alpha 1}$ com comprimento de onda $\lambda_{\alpha 1} = 1,93604 \text{ \AA}$. Os espectros

foram obtidos à velocidade de varredura de $1,2^\circ/\text{min}$, entre 25° e 80° em 2θ . Analisou-se os filmes como obtidos, diretamente sobre o substrato.

Microscopia Eletrônica de Transmissão

Como foram observadas duas estruturas cristalográficas por raios-X e a morfologia dos filmes se apresentou conforme a Figura 3.3, decidimos fazer um experimento de microscopia eletrônica de transmissão, incluindo difração de elétrons, para estudarmos a estrutura dos filmes. O microscópio utilizado foi um MET Carl Zeiss Jena "CEM 902"

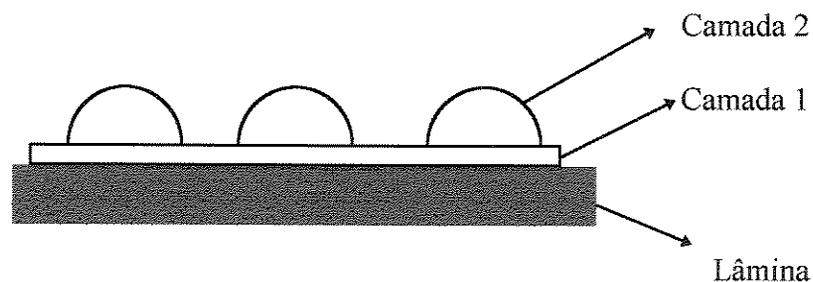


Figura 3.3: Aspecto dos filmes de CdS observados lateralmente

Em um MET, o feixe eletrônico gerado atravessa a amostra, interagindo com ela. A espessura da amostra geralmente utilizada é por volta de 1000 a 2000\AA . Os filmes de CdS analisados foram depositados diretamente sobre a rede de metal recoberta com material polimérico, própria para medidas por MET. O tempo de deposição foi de 10 minutos à temperatura de 30°C .

A interação do feixe com os filmes produziu imagens que foram captadas diretamente sobre um filme fotográfico. Esta imagem mostra a estrutura do filme em duas dimensões. O contraste numa imagem gerada por MET é o inverso do que ocorre no MEV pois elementos com densidade atômica maior trocam mais energia com os elétrons do feixe e provocam diminuição do sinal de saída, tornando a imagem escura nestes pontos.

O feixe de elétrons também pode sofrer difração, pois os elétrons tem comportamento de onda mecânica. A difração de elétrons também é expressa pela lei de Bragg (Equação 3.1).

O comprimento de onda dos elétrons é dado em função da ddp V , em volts, a que são submetidos. (ROCHOW -1978):

$$\lambda = \frac{12,236}{\sqrt{[V(1 + 0,9788 \times 10^{-6}V)]}} [\text{Å}] \quad (3.2)$$

Neste modo de operação os raios difratados são projetados no plano de um filme fotográfico formando um padrão de difração composto de pontos, círculos ou anéis concêntricos. Utilizou-se o modo de difração de elétrons do MET para análise dos filme de CdS.

Estudo da influência da temperatura

Para estudarmos a influencia da temperatura sobre o processo de deposição de CdS em banho químico, foram obtidos filmes com tempo de deposição de 10, 20 e 30 minutos e 1, 2, 4 e 6 horas com temperaturas de deposição de 23, 30 e 40°C, seguindo-se o mesmo procedimento descrito anteriormente.

Realizamos análises de morfologia, de composição (estequiometria) e de espessura. As análises composicionais foram realizadas apenas para filmes com tempo de deposição de 6 horas. As medidas de espessura foram realizadas apenas em filmes com tempo de deposição de 30 minutos, 1 e 2 horas, sendo que a espessura de filmes com tempo de deposição menor que 1 hora obtido em temperatura 23°C não pode ser medido, por limite do aparelho.

Foram obtidas curvas de espessura versus tempo e de diâmetro das semi-esferas da segunda camada versus tempo, para cada temperatura de deposição. Os resultados permitiram obter o valor para a energia de ativação, E_a , para o processo de deposição.

3.2.3. Caracterização do processo de deposição

Medida eletroquímica do processo de deposição

Uma medida eletroquímica foi realizada durante a deposição, visando fornecer dados sobre este processo principalmente nos primeiros minutos de reação de formação do filme de CdS. Esta medida foi conduzida utilizando-se o mesmo banho termostatzado à 23, 30 e 40°C e o mesmo procedimento de deposição usado para obtermos os filmes porém, acrescentando-se à solução dois eletrodos (fios de cobre), que são ligados à um medidor de tensão. O esquema da aparelhagem é mostrado na Figura 3.4.

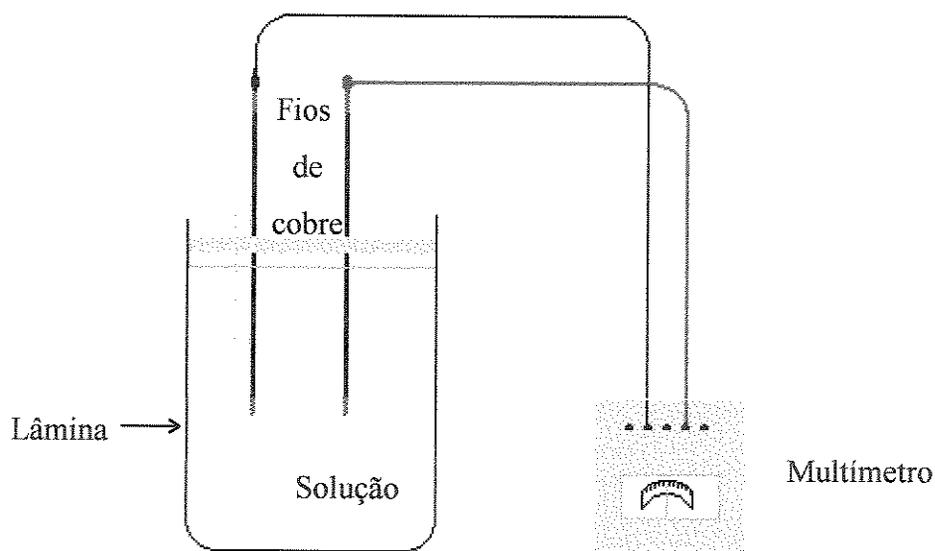
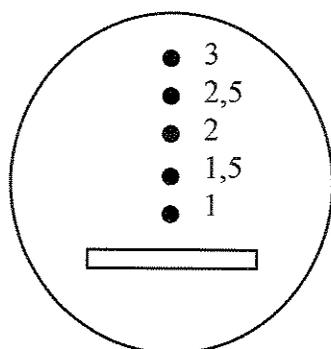


Figura 3.4: Montagem para medidas eletroquímicas do processo de deposição

Mediu-se a variação de potencial em mV entre os dois eletrodos de cobre : um deles preso à lâmina de vidro, que é colocada no sentido vertical dentro do béquer e o outro eletrodo fica na solução. Os fios de cobre utilizados têm um diâmetro de 0,7 mm. Apenas 0,5 mm dos fios imersos entraram em contato com a solução e o restante foi protegido com resina plástica, padronizando-se assim a área de contato dos fios com a solução.

Sobre o béquer foi colocado uma tampa de teflon que manteve a lâmina e o fio de cobre a uma distância definida durante todo o processo (Figura 3.5). As medidas com temperatura de deposição 30°C foram realizadas variando-se a posição do fio de cobre em relação à lâmina. As outras medidas (com temperatura 23 e 40°C) foram realizadas numa posição fixa (2,5) e comparadas com os resultados obtidos para temperatura de 30°C na mesma posição.



Distâncias entre os
eletrodos (em cm):

$$1 = 0,63$$

$$1.5 = 1,00$$

$$2 = 1,35$$

$$2.5 = 1,76$$

$$3 = 2,37$$

Figura 3.5: Esquema da tampa de teflon utilizada para definirmos as posições da lâmina e do eletrodo dentro da solução e as distâncias entre os eletrodos.

A variação da ddp foi medida durante 1 hora e o tempo é contado a partir do momento que adicionamos a solução ao béquer.

3.2.4. Métodos de análise dos dados

Morfologia

A análise da morfologia foi realizada por microscopia ótica e pela observação das micrografias geradas pela análise por MEV. As micrografias permitiram a análise visual dos filmes nos diferentes estágios de crescimento a diferentes temperaturas. As micrografias obtidas por MET também auxiliaram na determinação da morfologia dos filmes.

A partir de imagens com 5000x de aumento determinou-se a dimensão média das semi-esferas observadas. Para isso, mediu-se o diâmetro de várias semi-esferas e aplicou-se então a equação:

$$D_m = \frac{1}{N \cdot A} \sum_{i=1}^n D_i \quad (3.3)$$

onde:

D_m → diâmetro médio;

D_i → diâmetro da semi-esfera;

N → número de semi-esferas;

A → Aumento.

A porcentagem de cobertura foi calculada através da equação 3.4 utilizando-se o valor do diâmetro médio obtido pela equação 3.3, contando-se o número de semi-esferas presentes em um quadrado de 20 x 20 mm sobreposto às imagens com 1000x de aumento.

$$\% C = \frac{N \cdot A_m \cdot V}{A_q} \quad (3.4)$$

onde:

$\%C$ → porcentagem da área coberta;

A_m → área média da base da semi-esfera ($\pi \cdot D_m^2/4$)

A_q → área do quadrado ($4 \times 10^8 \mu\text{m}^2$);

V → aumento.

Determinação estrutural

- Método de Difração de raio-X

Foram obtidos espectros de difração para filmes com tempo de deposição de 1, 6 e 18 horas à temperatura de 30°C. As distâncias interplanares, d_{hkl} , dos planos que provocaram difração foram calculadas pela equação 3.1 e comparadas aos dados das fichas da JCPDS (1987)- CARNEIRO (1996).

- Microscopia Eletrônica de Transmissão - Difração de elétrons.

O padrão de difração obtido foi analisado pela indexação dos planos que provocaram a difração. Esta indexação é feita pela associação dos diâmetros dos anéis da figura de difração com as distâncias interplanares correspondentes, conforme a equação 3.5:

$$\frac{\phi_{anel} \cdot d_{hkl}}{2} = L \cdot \lambda \quad (3.5)$$

onde:

ϕ_{anel} → diâmetro do anel da figura de difração

L → distância de trabalho efetiva (distância entre a amostra e o filme fotográfico)

λ → comprimento de onda dos elétrons.

A distância de trabalho utilizada foi de 390 mm, a tensão do equipamento foi de 80 KV, o que significa um comprimento de onda de 0,0418Å para os elétrons do feixe, conforme a equação 3.4. A calibragem da distância L foi feita utilizando-se uma amostra com parâmetro de rede conhecido, que forneceu uma figura de difração com anéis finos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizando a técnica de MONDALL (1983) filmes finos de sulfeto de cádmio foram produzidos por deposição em banho químico, tendo sido usado como substrato, lâminas de vidro. Alguns parâmetros da reação de deposição foram analisados, como tempo e temperatura, em relação ao efeito causado nos filmes, a fim de observarmos a cinética de deposição de CdS por CBD.

Estudamos a deposição analisando primeiramente as características dos filmes produzidos, como: coloração, aspectos morfológicos, composição e espessura dos filmes, além de estrutura cristalina. As características morfológicas foram bastante exploradas, principalmente utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura. Obtivemos imagens de filmes de CdS com tempo de deposição de poucos minutos até 18 horas. Além das imagens, de onde retiramos muitas informações, a análise composicional e a determinação da espessura foram dados relevantes para compreendermos o processo de formação e crescimento dos filmes. A estrutura cristalina dos filmes, obtida por difração de raios-X, ajudou a esclarecer ainda mais o tipo de processo.

Como as deposições foram realizadas sob diferentes temperaturas, a energia de ativação do processo de deposição foi determinada. Os filmes não sofreram nenhum tipo de tratamento posterior.

Uma determinação da variação de potencial entre dois eletrodos imersos na solução, durante um certo tempo de deposição de CdS, constitui a medida eletroquímica do processo. Esta medida *in situ* do processo vem facilitar a compreensão do mecanismo e cinética de deposição, além de confirmar as fases de crescimento dos filmes. Esta medida foi realizada sob diversas temperaturas, o que ajudou a visualizar a velocidade de reação em relação à temperatura de deposição.

Neste capítulo são apresentados todos os dados e resultados referentes aos filmes obtidos e também ao processo em si, bem como a discussão destes.

4.1. Características do filme

Os filmes finos de CdS obtidos pelo processo de deposição por banho químico têm coloração que varia do amarelo claro a amarelo-alaranjado e são muito aderentes ao substrato. Apresentam ainda uniformidade e são opacos. Na Figura 4.1 podemos observar filmes de CdS como obtidos, com tempo de deposição de 1, 6 e 18 horas e à temperatura de 30°C.

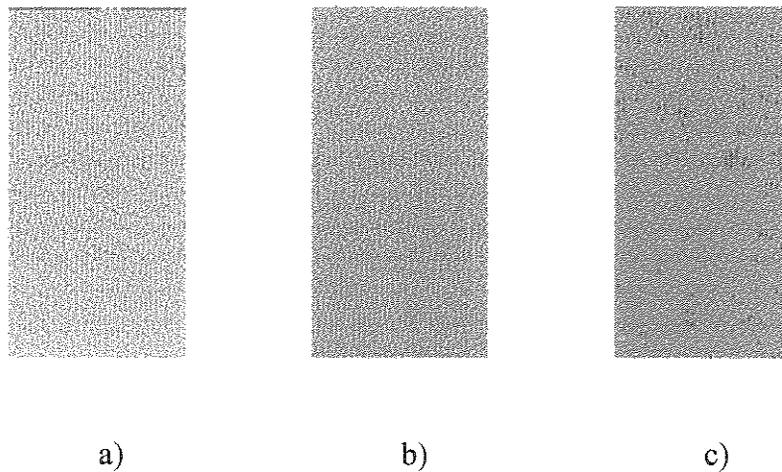


Figura 4.1: Filmes finos de CdS como obtidos, com tempo de deposição de a) 1h, b) 6h e c) 18 h. Temperatura de deposição 30 °C

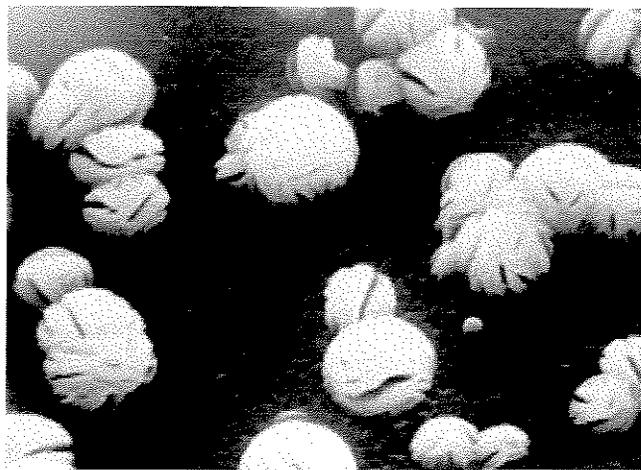
4.1.1. Aspectos morfológicos

A análise dos filmes de CdS obtidos por microscopia ótica nos mostrou que estes são formados por uma camada amarelada uniforme onde estão embebidas estruturas esféricas também amarelas, cujos diâmetros crescem com o aumento do tempo de deposição. A análise por MO permitiu, também, padronizar a deposição, colocando-se a lâmina reclinada.

Análise por microscopia eletrônica de varredura permite observações mais detalhadas de morfologia do filme pois, além do poder de ampliação ser superior à MO, MEV produz imagens em relevo da superfície. Outros dados também podem ser obtidos por MEV, como composição química da mostra, que foi feito para os filmes de CdS.

As imagens obtidas por MEV para os filmes finos de CdS foram ordenadas de forma a dar uma visão geral da morfologia e, também, acompanhar o processo de deposição.

A Figura 4.2 é a imagem de um filme de CdS obtido com temperatura de deposição de 30 °C e com tempo de deposição de 1 hora.



↔
1 μm

Figura 4.2: Micrografia de filme fino de CdS obtido por deposição química, com tempo de deposição 1h.

A imagem mostra duas camadas formadoras do filme. As características morfológicas das duas camadas são bem diversas. A primeira camada se estende por toda a superfície do

substrato de modo igual. Chamaremos esta camada de A. Sobre esta camada aparecem aquelas estruturas aproximadamente esféricas já mencionadas. Estas estruturas super crescidas em pontos definidos do filme formam uma outra camada, a qual chamaremos C.

A camada A é bem compacta. A Figura 4.3 é uma imagem ampliada (20.000 x) de uma região da figura anterior, mostrando em maiores detalhes, a primeira camada.

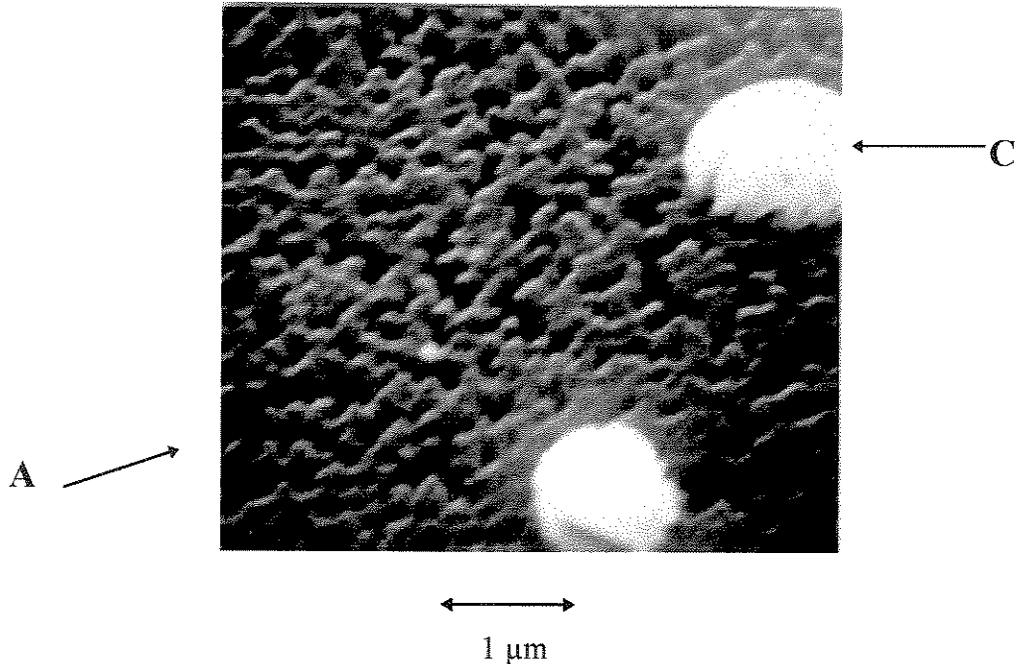
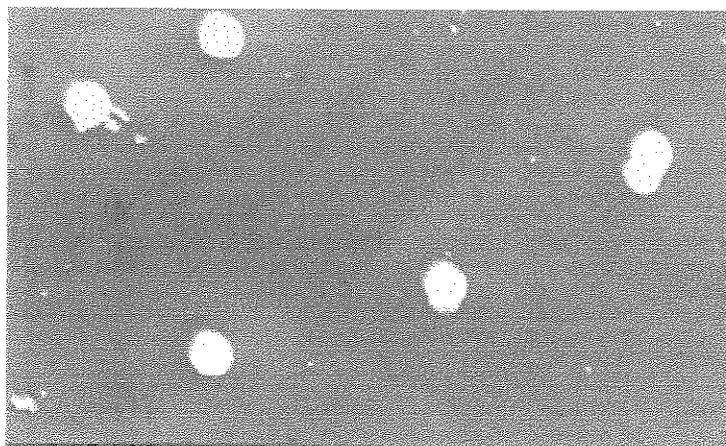


Figura 4.3: Detalhe da camada A. Micrografia de um filme de CdS com tempo de deposição 1h.

A camada A apresenta uma certa rugosidade, formando um relevo sobre o substrato. As duas estruturas esféricas num estágio adiantado de desenvolvimento coexistem com pequenos pontos brilhantes que são sítios de crescimento de outras estruturas da camada C.

A camada A é formada rapidamente, por volta de 3 minutos. A Figura 4.4 é a imagem de um filme com tempo de deposição 10 minutos.

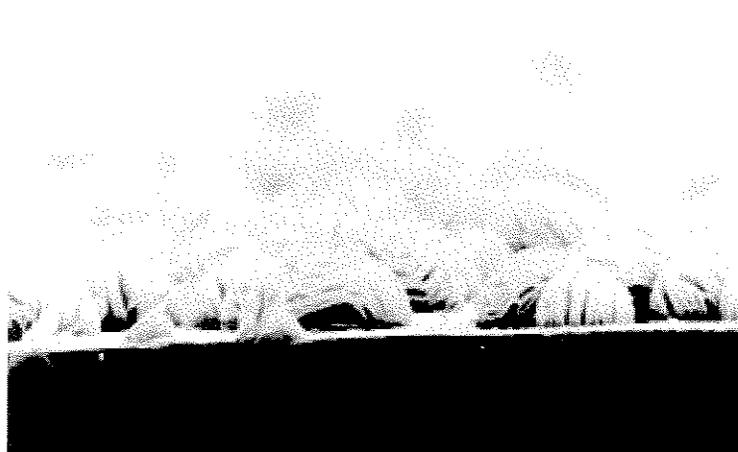


↔
2μm

Figura 4.4: Filme de CdS com tempo de deposição 10 minutos à temperatura de 30°C

Nesta imagem podemos observar uma certa textura sobre a qual estão presentes estruturas esféricas já desenvolvidas e alguns sítios de crescimento da camada C.

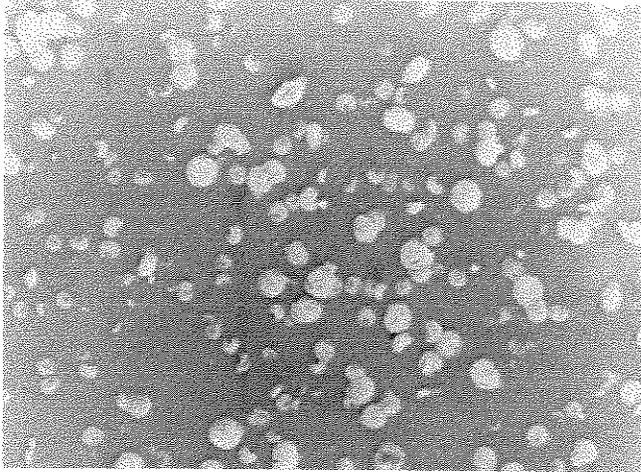
A relação entre a espessura das duas camadas aparece na Figura 4.5, através da imagem de uma seção lateral do filme de CdS.



↔
2μm

Figura 4.5: Micrografia da seção lateral de um filme fino de CdS . Tempo de deposição: 1h.

A parte escura no lado inferior da foto é o substrato (lâmina de vidro). Uma estreita faixa homogênea é a camada A. As estruturas formadoras da camada C são semi-esferas constituídas de lamelas de CdS sobrepostas. Na micrografia está assinalada a formação de uma semi-esfera.



5 μm

Algumas semi-esferas são formadas mais rapidamente que outras, como podemos ver na Figura 4.6.

Figura 4.6: Formação da camada C. Filme obtido com tempo de deposição 20 minutos. Temperatura 30° C.

Enquanto existem estruturas sendo formadas (que são indicadas na Figura 4.6) muitas semi-esferas já estão completas. A partir destes pontos elas vão apenas crescer. As diferenças de nucleação e crescimento das semi-esferas são observados também em filmes com tempo de deposição 2 horas, onde são encontradas semi-esferas de diâmetros variados.

Um detalhe de imagem mostra que algumas lamelas não se tornam parte das semi-esferas (Figura 4.7), ou faziam parte de uma semi-esfera que foi quebrada.

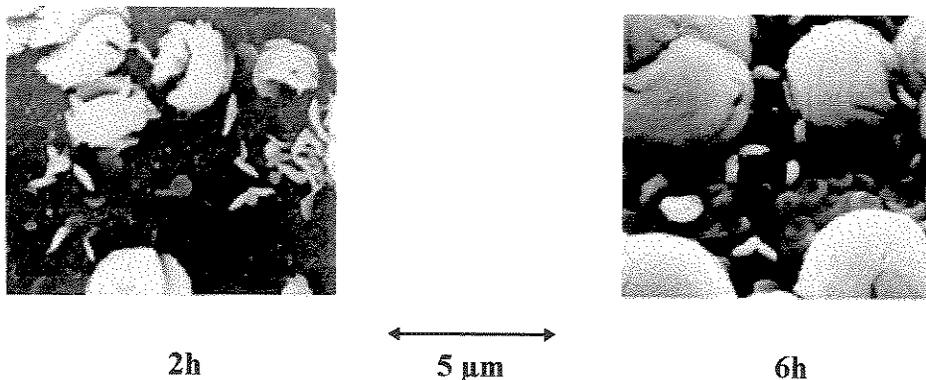


Figura 4.7: Micrografias de filmes finos de CdS. Detalhes das lamelas formadoras da camada C.

Estas lamelas cobrem a camada A aleatoriamente. Com o aumento do tempo de deposição (2 → 6h) as lamelas não crescem, porém a espessura destas estruturas aumenta bastante. Elas preenchem algumas espaços entre as semi-esferas.

Imagens de semi-esferas isoladas (Figura 4.8) de filmes finos de CdS com tempo de deposição de 4 e 18 horas ilustram os detalhes das estruturas e o crescimento da camada C.

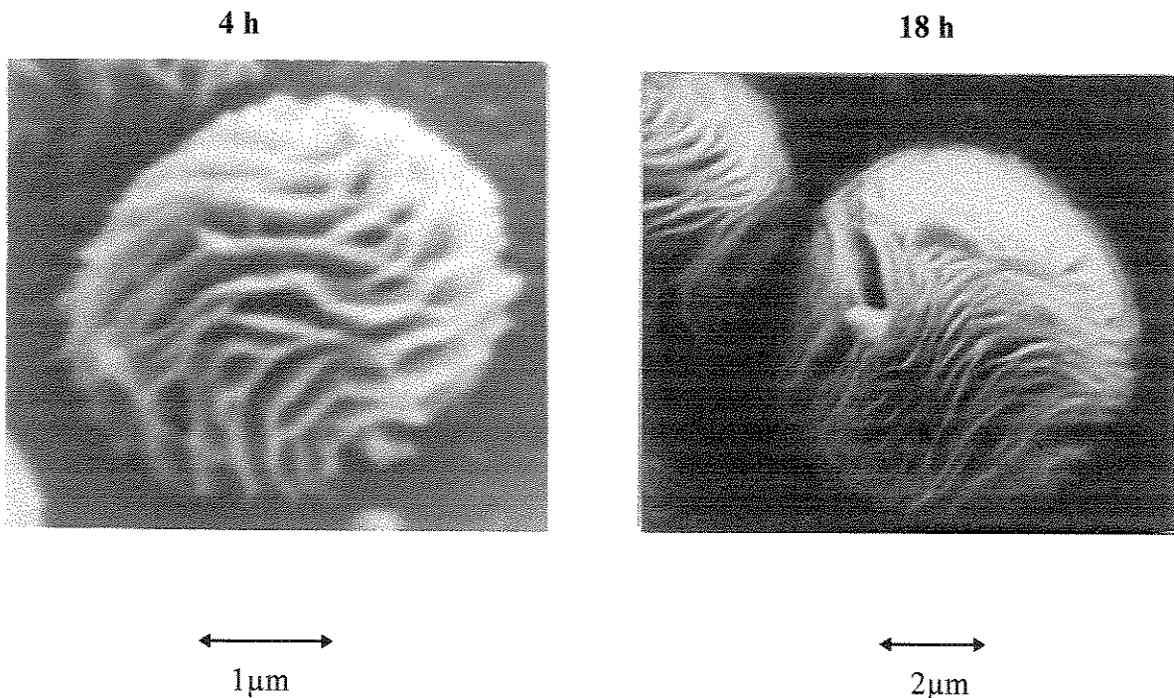


Figura 4.8: Detalhes das estruturas formadoras da camada C em filmes com tempo de deposição 4 e 18 h.

As semi-esferas praticamente dobraram de tamanho (diâmetro de 3 → 6 μm). Com o aumento do tempo de deposição mais lamelas são formadas na semi-esfera, resultando em estruturas mais compactas.

Na camada C ocorre, ainda, outro tipo de estrutura, de formato cúbico, ligadas à algumas semi-esferas. (Figura 4.9).

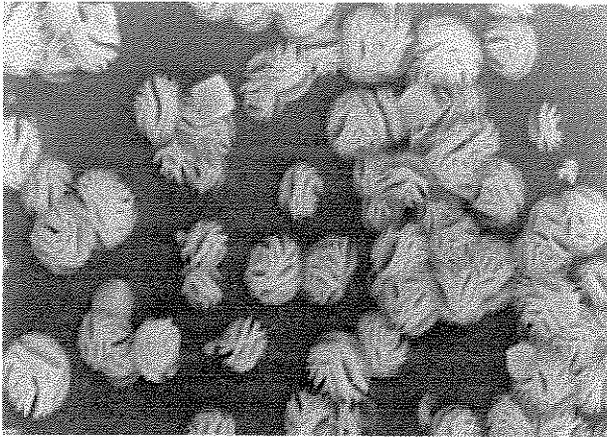


Figura 4.9: Micrografia de filme de CdS evidenciando presença de estruturas cúbicas.

Estas estruturas apareceram em filmes de CdS com tempo de deposição 1h quando se utilizou acetato de cádmio com um nível maior de impurezas. A relação Cd:S é de 5:1. Estes resultados foram obtidos por EDS em (MEV).

Comparando imagens de filmes de CdS obtidos com tempo de deposição entre 1 e 18 horas, podemos observar o crescimento da camada C, à temperatura de deposição de 30°C. Note que o aumento é o mesmo para todos os tempos nestas imagens.

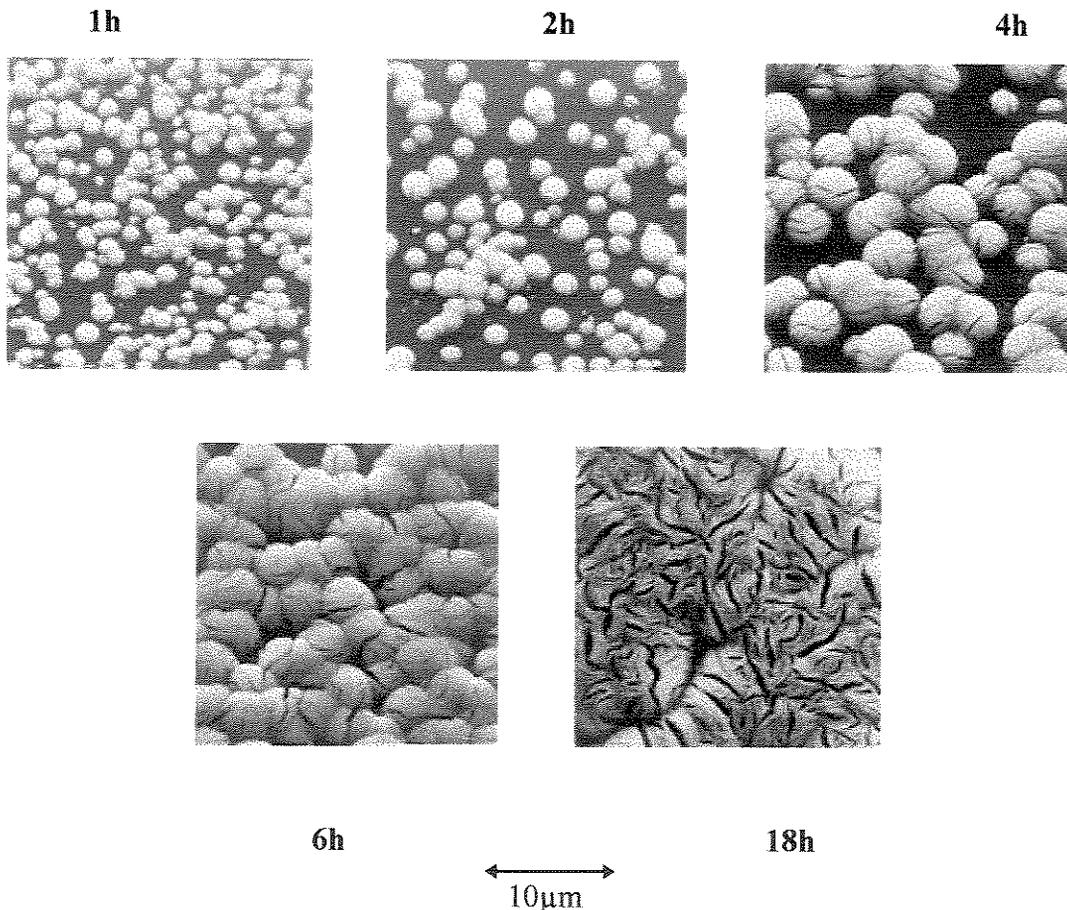


Figura 4.10: Variação da morfologia de filmes finos de CdS com o tempo de deposição à temperatura de 30°C

Nos filmes de uma e duas horas, as semi-esferas têm tamanhos variados; porém, nota-se um crescimento destas estruturas. Com 4 horas de deposição, as semi-esferas têm ainda diâmetros diferentes mas começam a ter tamanho mais homogêneo. Neste filme podemos observar que apesar de haver muitos espaços vazios e algumas semi-esferas isoladas, aquelas que estão vizinhas umas às outras começam a coalescer. No filme com tempo de deposição de 6 horas todas as semi-esferas têm praticamente o mesmo tamanho e estão coalescendo. No filme com tempo de deposição 18 horas já não podemos distinguir as semi-esferas. O que vemos é um filme poroso de CdS, constituído de lamelas orientadas ao acaso.

Medidas realizada a partir das imagens permitiram acompanhar graficamente o crescimento do filme de CdS, especialmente a camada C. O Gráfico 4.1 ilustra a variação do diâmetro das semi-esferas em relação ao tempo de deposição.

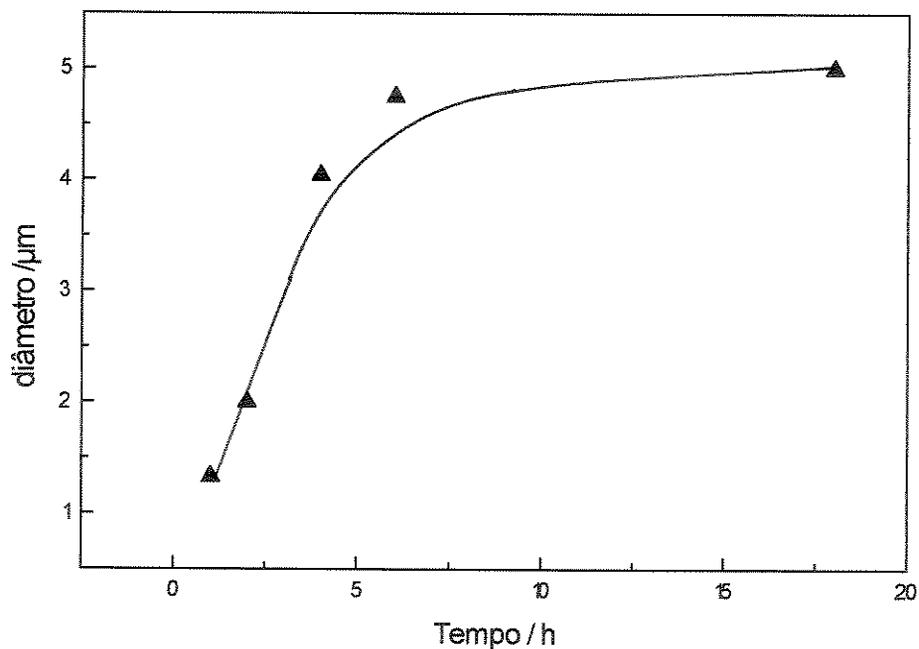


Gráfico 4.1: Variação do diâmetro das semi-esferas da camada C com o aumento do tempo de deposição

O diâmetro das semi-esferas cresce de modo linear entre 1 e 4 horas. A taxa de crescimento neste período é de cerca de 1 µm/h. Entre 4 e 6 horas o crescimento do diâmetro

diminui para $0,4 \mu\text{m/h}$. Visualmente não se nota tanta diferença no tamanho das semi-esferas presentes nos filmes obtidos com tempo de deposição igual a 4 e 6 horas. O que aconteceu é que existem mais semi-esferas de tamanho maior nos filmes de 6 horas e como a medida de diâmetro é uma média, ocorre esta diferença. A taxa de crescimento de diâmetro chega então a um valor bem pequeno: $0,02 \mu\text{m/h}$. Aqui a semi-esfera já encontrou um limite de crescimento de $5 \mu\text{m}$. O diâmetro médio das estruturas do filme de 18 horas foi determinado por medida em semi-esferas isoladas presentes em algumas regiões dos filmes.

As espessuras dos filmes de CdS depositados à temperatura de 30°C foram obtidas por perfilometria. Esta medida é referente à soma das espessuras da camada A mais a da C.

Podemos observar que a variação da espessura em relação ao tempo de deposição (Gráfico 4.2) tem um comportamento semelhante à variação do diâmetro das semi-esferas da camada C, em relação ao mesmo parâmetro (tempo de deposição).

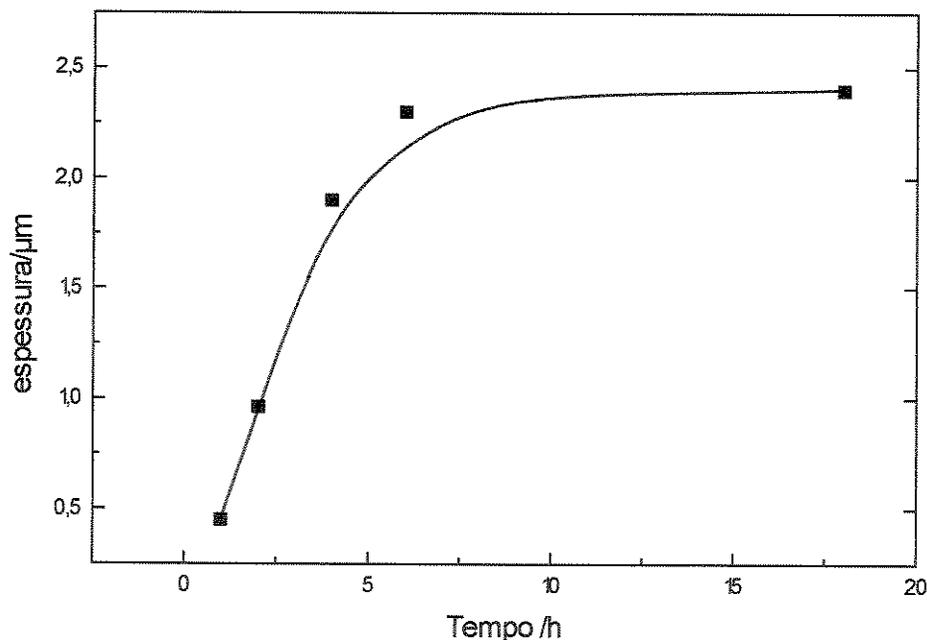


Gráfico 4.2: Variação da espessura dos filmes de CdS em relação ao tempo de deposição.
Temperatura 30°C

Entre 1 e 4 horas a taxa média de variação de espessura fica por volta de $0,5 \mu\text{m/h}$. Entre 4 e 6 horas, a taxa decai para $0,2 \mu\text{m/h}$. Finalmente, durante todo o período entre 6 e 18 horas

a espessura aumenta apenas 1000Å, de 2,3 à 2,4 μm de espessura final. A taxa de crescimento aqui é muito baixa: $\sim 8 \cdot 10^{-3} \mu\text{m/h}$ ou 80 Å / h.

Pelos dois gráficos não se nota um crescimento acentuado do filme entre 6 e 18 horas, o que parece ser um indicador de que o filme de CdS entra em equilíbrio com a solução após 6 ou 7 horas de deposição. Porém, podemos ver pelas micrografias que ocorre uma coalescência das semi-esferas, cobrindo a camada A totalmente. Demos o nome de cobertura à porcentagem de área da camada A coberta pela camada C, e a variação desta de taxa de cobertura. No Gráfico 4.3 podemos acompanhar a variação da cobertura em relação ao tempo de deposição.

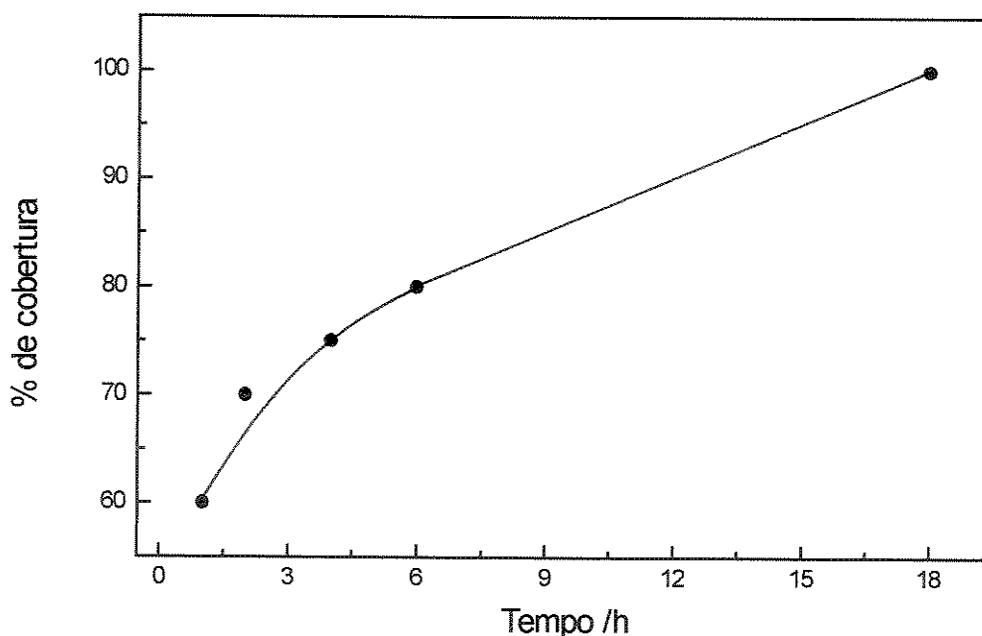


Gráfico 4.3: Variação do grau de cobertura da camada C com o aumento do tempo de deposição.

A porcentagem de cobertura cresce muito entre 6 e 18 horas, indicando que o filme de CdS ainda está crescendo, se não em espessura, longitudinalmente. Entre 4 e 18 horas a taxa

de cobertura se estabiliza por volta de 1,8%/h em área , sendo que em filmes com tempo de deposição 1 hora já existe 60 % de área coberta da camada A. Após 6 horas as semi-esferas crescem até se coalescerem. O CdS é formado e preenche os espaços vazios entre as estruturas da camada C.

4.1.2. Composição Química-Estequiometria dos filmes de CdS

Uma análise composicional dos filmes de CdS foi realizada através do método de EDS, usando o microscópio eletrônico de varredura. A relação entre as quantidades de cádmio e enxofre presente nas duas camadas é apresentada na Tabela 4.1

Tabela 4.1: Estequiometria das duas camadas de filmes de CdS com temperatura de deposição de 30°C, determinados por análise de EDS.

Tempo deposição	Camada A		Camada C	
	%Cd	%S	% Cd	%S
2h	72,5	27,5	91,3	8,7
6h	73,7	26,3	88,1	11,9

Obs.: Na tabela não está representada a quantidade de sinal medido.

Para a camada A, além da pequena variação da relação Cd:S, o sinal gerado aumentou 30%, ou seja, existe muito mais massa de CdS. Isto indica que camada A continua crescendo durante a deposição. A razão em massa Cd:S nesta camada é de 1:1. Para determinarmos a estequiometria foi necessário fazer uma ponderação dos sinais obtidos por EDS em relação aos pesos atômicos de cada elemento (Cd = 112,40 e S = 32,00).

A camada C apresenta uma estequiometria bem diferente da primeira camada. A relação Cd:S aqui é de ~ 4:1. O sinal de cádmio gerado nesta camada em filmes de 6 horas é nove vezes maior que o mesmo sinal na camada A. O sinal de enxofre, porém, é apenas 2 vezes mais intenso que o na camada A.

Entre os filmes obtidos com tempo de deposição de igual a 2 e 6 horas, além da diferença de sinal gerado, houve variação (na camada C) na razão Cd:S, sendo que em filmes com maior tempo de deposição há maior quantidade de enxofre.

Esta distribuição diferenciada de cádmio e enxofre entre as camadas pode ser vista na micrografia de filme de CdS com tempo de deposição 10 min., obtida em microscópio eletrônico de transmissão (Figura 4.11), onde ainda podemos obter detalhes da morfologia.

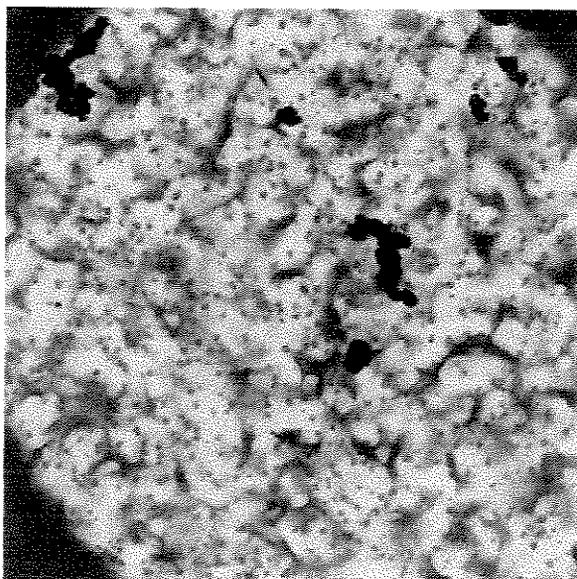


Figura 4.11: Micrografia obtida para filme de CdS com tempo de deposição de 10 min. e temperatura 30° C.

Os pontos escuros são núcleos de crescimento das semi-esferas, sendo ricos em cádmio. Como o Cd é mais pesado, ocorre maior absorção dos elétrons do feixe, ficando estes núcleos mais escuros que o restante. A distribuição dos sítios de crescimento da camada C é bem regular, isto é, os núcleos estão espalhados por toda a camada A. Esta imagem concorda com os resultados de estequiometria obtidos por EDS pois, como mostrado, a camada policristalina tem maior quantidade de cádmio e, dado que o número atômico do cádmio é maior que o do enxofre, 48 e 16 respectivamente, a imagem aparece mais escura pela diminuição do sinal transmitido.

4.1.3. Estrutura cristalina do filme - Difração de raio-X e Difração de elétrons

A figura 4.12 mostra o espectro de difração de raios-X obtidos para os filmes de tempo de deposição de 1, 6 e 18 horas - CARNEIRO (1996). Analisamos os filmes como obtidos, diretamente sobre o substrato. Utilizando a “Lei de Bragg” (eq. 3.1) calculamos as distâncias interplanares, d_{hkl} entre os planos cristalográficos correspondentes aos picos presentes nos espectros.

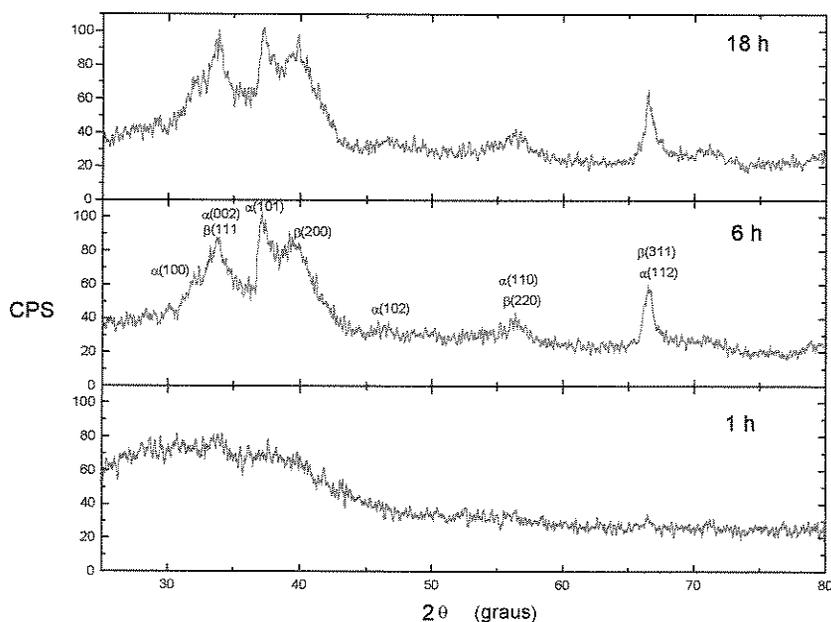


Figura 4.12: Espectros de difração de raios-X obtidos para filmes com tempo de deposição de 1, 6 e 18 horas

Os filmes de menor espessura que $0,4 \mu\text{m}$ praticamente não apresentaram picos de difração. Isto se deve possivelmente a 2 fatores: a) a espessura do filme é insuficiente para permitir a medida e b) o filme tem estrutura pouco cristalina ou amorfa. Os filmes de CdS depositados por 6 e 18 horas, $\approx 2,3 \mu\text{m}$ de espessura, são praticamente policristalinos constituído de duas fases: CdS com estrutura hexagonal compacta (HCP) tipo wurtzita, fase α , e CdS com estrutura cúbica tipo esfarelita, fase β . Assim, como a área do filme de 1h é constituído principalmente da camada A, podemos considerá-la pouco cristalina, enquanto a camada C é totalmente policristalina.

A análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão também forneceu dados de difração de elétrons para as regiões do filme de CdS. A Figura 4.13 mostra o padrão de difração de elétrons para as duas regiões em um filme de CdS de 10 min.

Segundo CARNEIRO (1996), a imagem da Figura 4.13a corresponde à camada A e a da Figura 4.13b corresponde à camada C. Os padrões de difração confirmam que a primeira camada tem características pouco cristalinas, sendo em grande parte amorfa e a segunda é policristalina, como já evidenciado pela análise por difração de raios-X - CARNEIRO (1996).

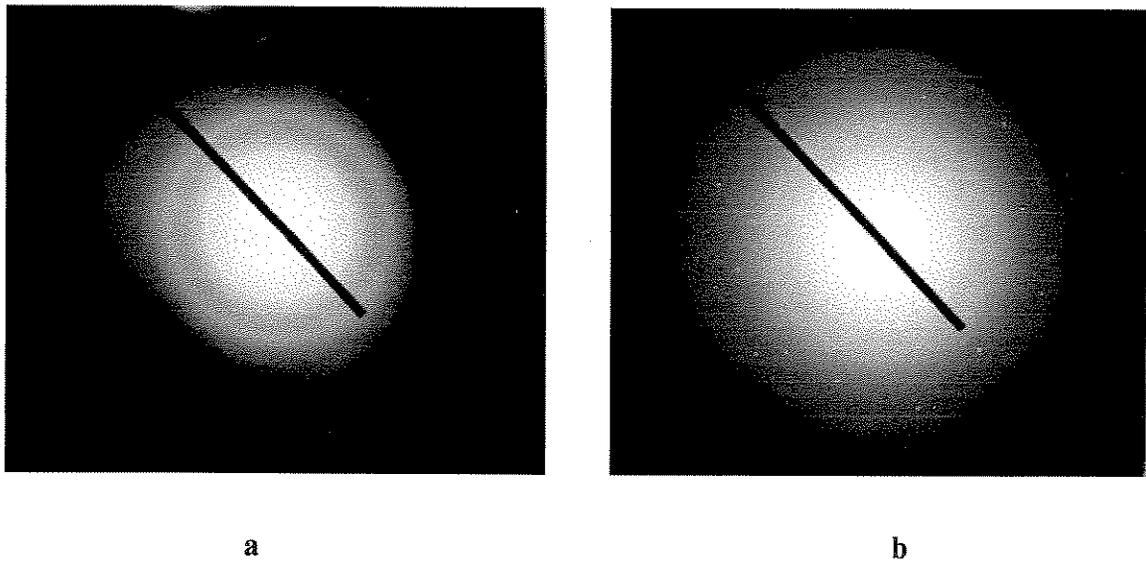


Figura 4.13: Padrões de difração de elétrons obtidos por MET para regiões de um filme de CdS com tempo de deposição de 10 min. e temperatura 30° C . a) camada A; b) camada C

As duas camadas mostraram ocorrência de CdS policristalino em duas fases: fase α , HCP tipo wurtzita e fase β , cúbica tipo esfarelita. Entretanto, a camada primária apresenta um padrão de difração onde os anéis parecem desfocados, formando halos espessos, uma característica típica de materiais amorfos ou com pouca cristalinidade - CHOPRA (1969). Segundo este autor, os anéis descontínuos presentes no padrão de difração da camada C, resultando em círculos pontilhados, são características de material policristalino. Segundo CARNEIRO (1996) ambas as camadas são constituídas de CdS policristalino; porém, a camada A apresenta CdS amorfo em maior quantidade que policristalino e a cristalinidade dos filmes aumenta com o tempo de deposição, ou seja, com o aumento da espessura e da porcentagem de cobertura do filme amorfo pelo policristalino.

4.2. Influência da temperatura no processo de deposição

Um dos parâmetros que afetam o andamento da reação de formação do filme de CdS é a temperatura de deposição. Este parâmetro foi estudado, a partir da análise de filmes obtidos à temperatura de 23 e 40°C, além daqueles já formado à uma temperatura de 30°C. A morfologia, a espessura e a estequiometria variam bastante em relação à temperatura de deposição, assim como o crescimento da camada C. Podemos acompanhar a formação e crescimento dos filmes através das micrografias obtidas por MEV, mostradas nas Figuras 4.14 e 4.15. Estas micrografias são de filmes obtidos com temperatura de deposição 23, 30 e 40°C com tempo de deposição variando de 10 min. à 6 horas.

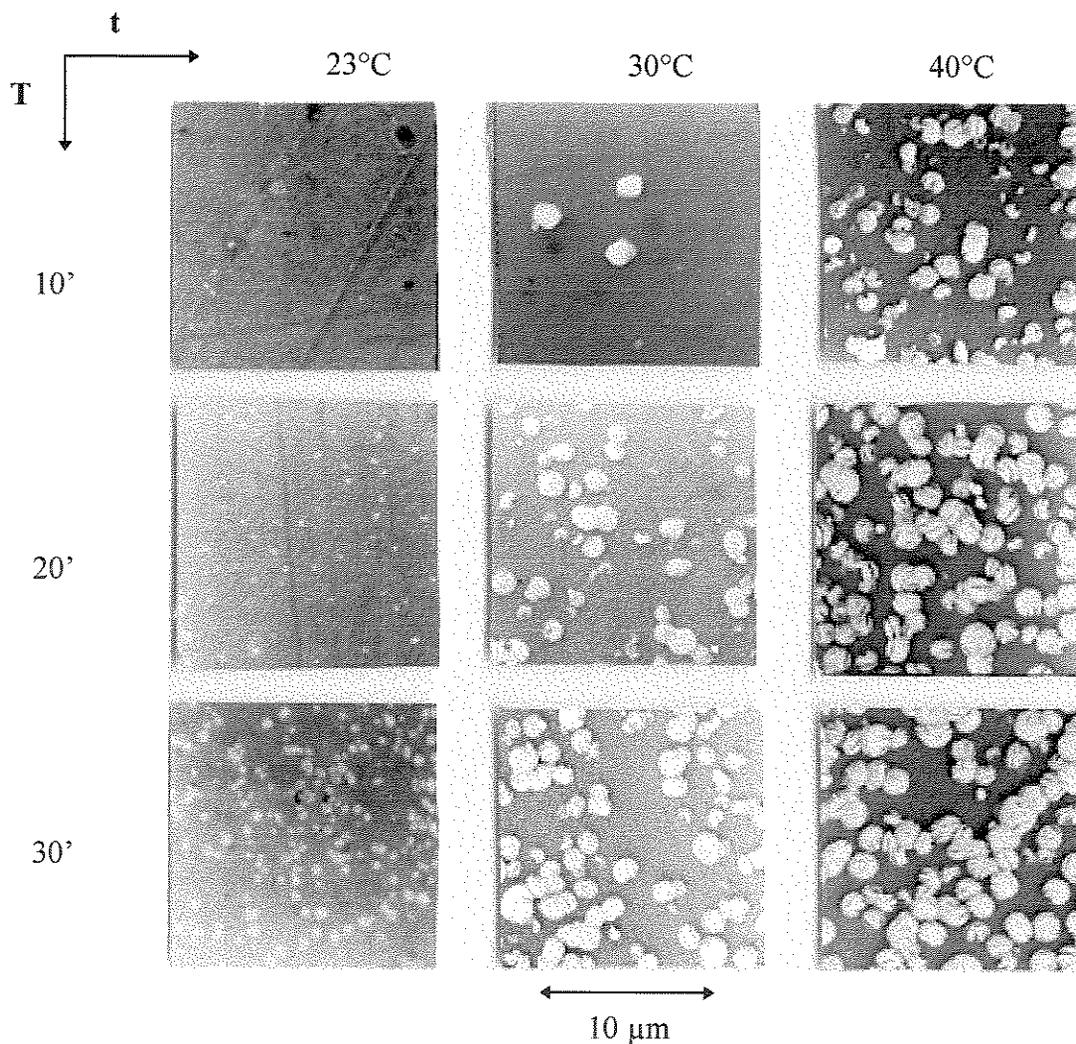


Figura 4.14: Micrografias de filmes finos de CdS C com tempo de deposição variando de 10 a 30 minutos

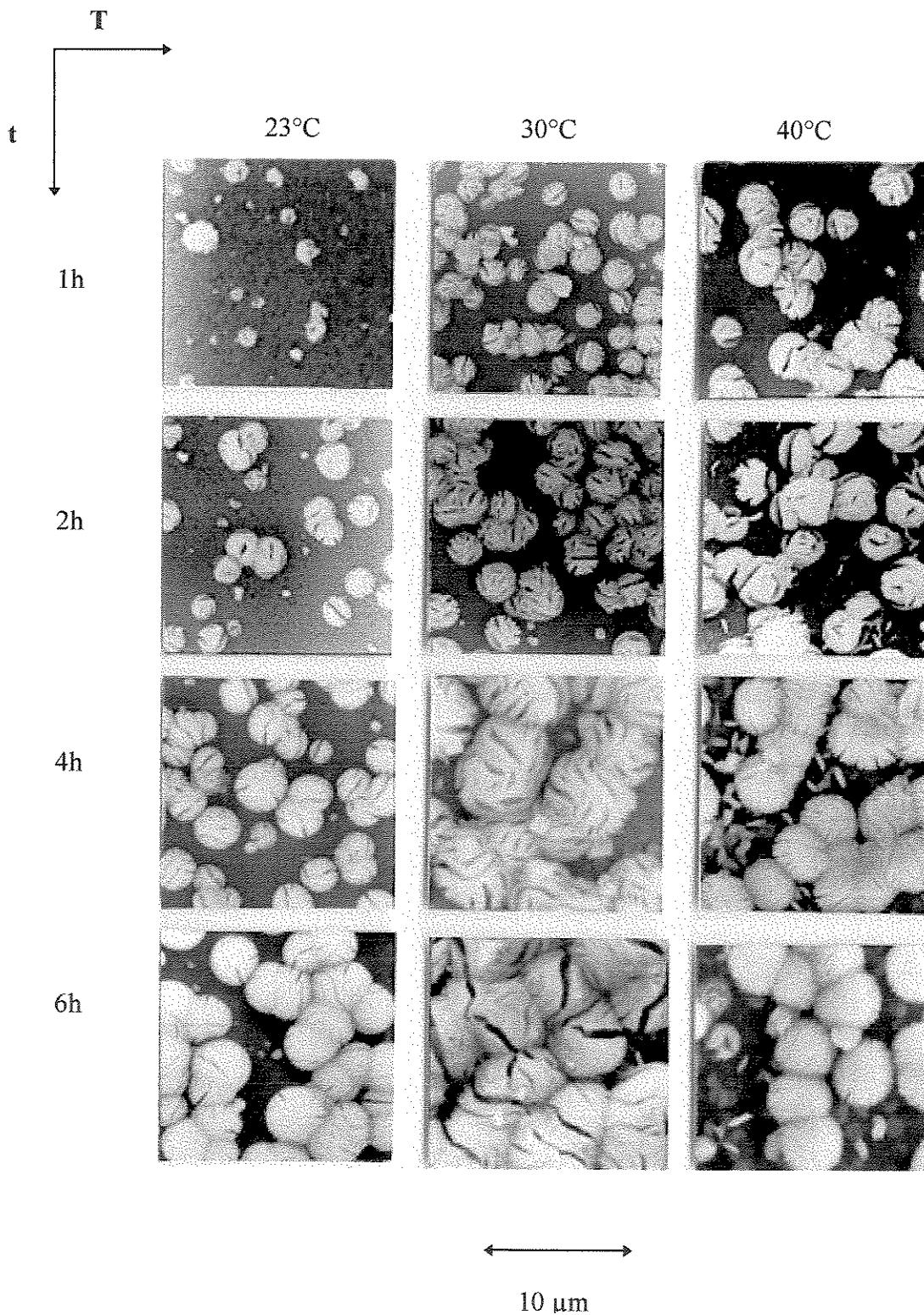


Figura 4.15: Micrografias de filmes finos de CdS obtidos com tempo de deposição variando de 1 a 6 horas.

4.2.1. Aspectos morfológicos - Variação de acordo com a temperatura

Na Figura 4.14 podemos observar os estágios iniciais de deposição para os filmes. Enquanto o filme obtido com temperatura de deposição 40°C e tempo de 10 minutos já está num processo avançado, onde as estruturas da camada C são bem visíveis, no filme obtido com temperatura de 23°C nota-se uma deposição incipiente. A deposição à 23°C é bem lenta e os estágios da deposição podem ser melhor observados: formação da camada A, nucleação em sítios específicos das estruturas da camada C, crescimento desta última camada.

Os primeiros estágios para filmes formados à 40°C ocorrem rapidamente, antes de 10 minutos de deposição. A formação do filme em temperatura de deposição 30°C parece ser de velocidade intermediária entre 23 e 40°C.

Até o tempo de deposição de 2 horas a evolução dos filmes obedece uma certa regra, ou seja, etapas são semelhantes para tempo de deposição diferentes. Porém de 2 para 4 horas ocorrem mudanças visíveis nesta regra e crescimento. As estruturas da camada C, até tempo de deposição 2 horas tinham tamanho decrescente de 40 para 23°C. Com 4 horas de deposição podemos notar que o tamanho das semi-esferas aumenta bastante em filmes com temperatura de deposição 30°C, mas em filmes obtidos em temperatura 40°C muda pouco.

Ocorre maior formação de semi-esferas entre 2 e 4 horas para filmes com temperaturas 23°C. Entretanto, vemos que ao invés de crescer muito, as semi-esferas ficam mais espessas, com menos lamelas formando a mesma semi-esfera. Semelhante fenômeno ocorre com os filmes de 40°C. De 4 para 6 horas ocorre pouco crescimento, mas já não podemos mais enxergar ausências de CdS (faixas escuras nas semi-esferas). As lamelas das semi-esferas ficam bem mais espessas e se coalescem entre si.

As semi-esferas do filme de 30 °C continuam crescendo, uma curiosidade é que as estruturas cúbicas com composição 5:1 de cádmio em relação à enxofre aparecem apenas em filmes obtidos à temperatura de 30°C. São bem visíveis nos filmes de 1 e 4 horas.

As semi-esferas dos filmes de 23 e 40 °C presentes em filmes de 6 horas são semelhantes àquelas obtidas à temperatura de 30°C , com tempo de deposição 18 horas (Figura 4.8). Porém os filmes de 6 horas tem menor cobertura da camada A pela camada C e suas semi-esferas são menores.

A diferença no processo de crescimento dos filmes em relação à temperatura pode ser notada observando-se a variação do diâmetro das semi-esferas em relação ao tempo de deposição (Gráfico 4.4). O diâmetro destas estruturas foi medido a partir de filmes com tempo de deposição mínimo de 30 minutos.

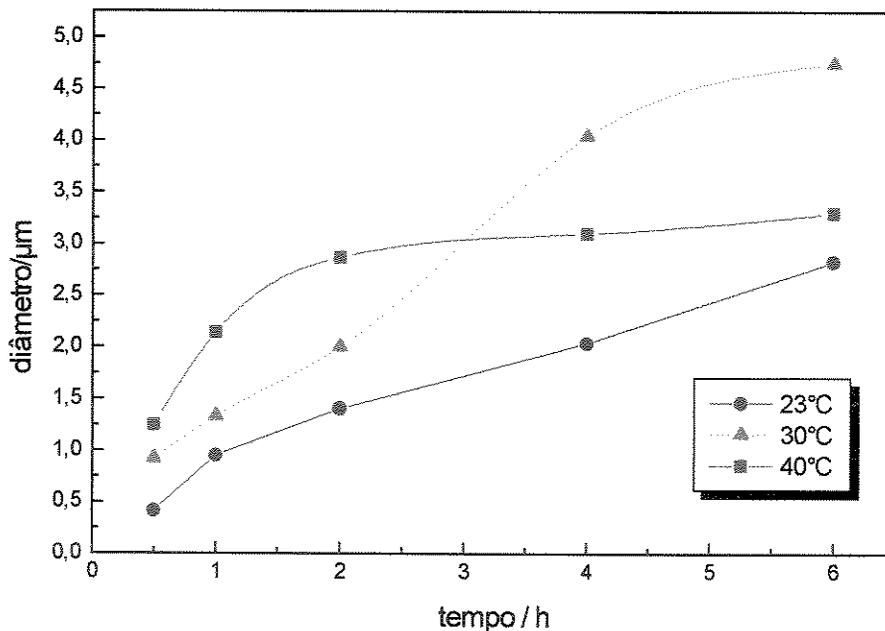


Gráfico 4.4: Variação do diâmetro das semi-esferas da camada C em relação ao tempo de deposição para três temperaturas.

As semi-esferas dos filmes obtidos à 40°C aumentam rapidamente de diâmetro, até 1,5 horas. Após este período a taxa de crescimento das semi-esferas diminui, formando no gráfico um patamar. O diâmetro final das semi-esferas neste filme de de cerca de 3,2µm.

Em filmes obtidos com temperatura de deposição de 23°C, o crescimento das semi-esferas é praticamente linear entre 1 e 6 horas. As semi-esferas atingem uma espessura de

2,8 μm no tempo de deposição 6 h. O diâmetro das semi-esferas deste filme tende a alcançar o diâmetro daquelas presentes em filmes de 40°C. As semi-esferas dos filmes obtidos com temperatura 30°C, como já foi observado, atingem diâmetro final de $\sim 5\mu\text{m}$.

A espessura dos filmes obtidos mostra a diferença da formação, em relação à quantidade de filme, até tempo de deposição 2 horas. No Gráfico 4.5 podemos notar este crescimento.

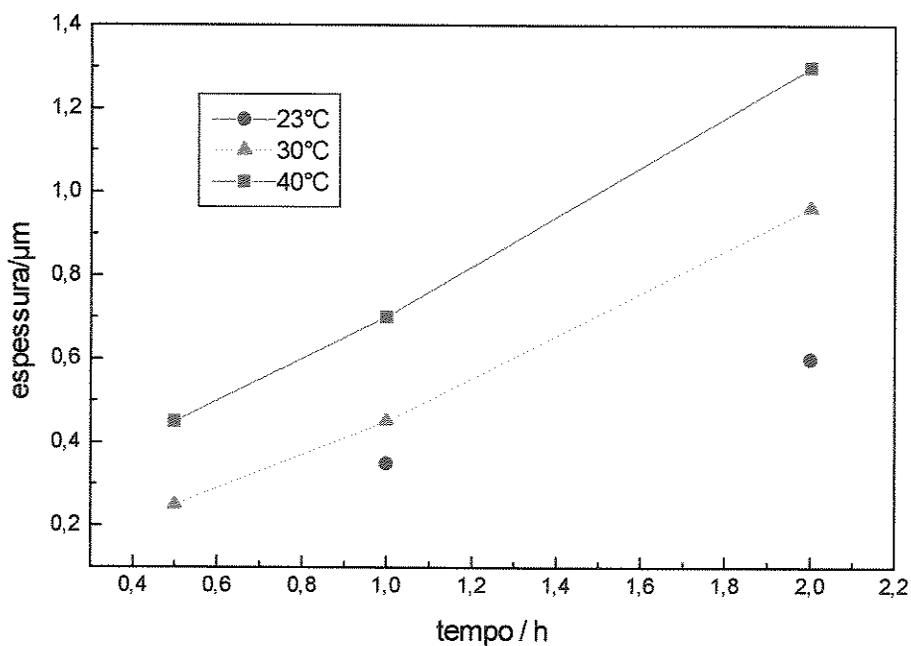


Gráfico 4.5: Variação da espessura em filmes de CdS em relação ao tempo de deposição, para três temperaturas.

4.2.2. Variação da Estequiometria

A estequiometria das camadas do filme varia de uma temperatura para outra. A Tabela 4.2 apresenta os resultados de análise por EDS para filmes de CdS com tempo de deposição de 6 horas.

Tabela 4.2: Estequiometria de filmes de CdS com tempo de deposição 6 horas para várias temperaturas

	Camada A		Camada C	
	%Cd	%S	%Cd	%S
23°C	68,5	31,5	86,2	13,9
30°C	73,7	26,3	88,1	11,9
40°C	75,1	24,9	78,1	21,9

4.2.3. Cálculo da Energia de Ativação do processo

Como as deposições foram estudadas às temperaturas de 23, 30 e 40°C (três) tornou-se possível determinar a energia de ativação do processo pela utilização da equação de Arrhenius, considerando d como função linear do coeficiente de velocidade, para tempo de deposição até 2h:

$$\ln d = \ln d_0 - \frac{Ea}{kT} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

onde: d = espessura do filme ;

d_0 = valor de d para $kT \gg Ea$;

T = temperatura em K;

k = constante de Boltzmann;

Ea = energia de ativação do processo.

Podemos encontrar E_a plotando-se $\ln d/d_0$ por $1/T$ chegando ao valor da energia de ativação para este processo químico de deposição. O Gráfico 4.6 mostra as retas obtidas para o processo em tempos de deposição de 1 e 2 horas.

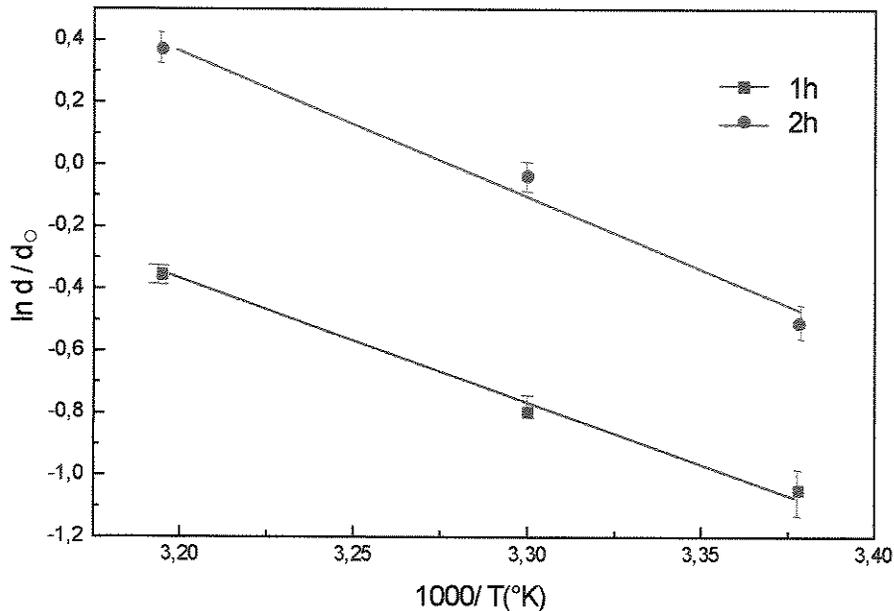


Gráfico 4.6: Relação entre espessura dos filmes finos de CdS e temperatura - $\ln d/d_0$ versus $1/T$ (K)

Para um tempo de deposição de 1 hora o valor de E_a é de 7,6 kcal/mol e para 2 horas, E_a é igual a 4,7 kcal/mol, bem menor que 20 kcal/mol - que é a E_a para a deposição de filmes finos de CdS realizada sem a adição de trietanolamina - BORGES (1993). A energia de ativação diminui com o aumento do tempo de deposição, indicando assim que a primeira camada de CdS age como uma fase catalítica do filme que é posteriormente depositado.

4.3. Formação do filme de CdS

Pretendemos, a partir deste ponto, explicar a formação e crescimento das camadas que constituem o filme de sulfeto de cádmio. A formação de CdS começa logo após a mistura dos reagentes, na solução e sobre a superfície do substrato. Segundo vários autores - KAUR *et al.* (1980), BORGES *et al.* (1993) e SEBASTIAN *et al.* (1993)- a nucleação dos sítios de crescimento, e o próprio crescimento do filme, pode ocorrer através de dois processos distintos: i) pela condensação íon-íon de Cd^{2+} e S^{2-} na superfície do substrato e/ou ii) pela adsorção de partículas coloidais de CdS sobre essa mesma superfície (crescimento cluster-cluster).

O processo ou mecanismo de crescimento íon-íon é aquele onde íons vão reagindo um a um, formando o filme. A camada A dos filmes estudados neste trabalho apresenta este tipo de mecanismo de formação, fato verificado por sua alta aderência à superfície do substrato.

Este processo de crescimento, segundo BORGES *et al.* (1993), além de depender dos processos de adsorção e reação entre os íons, envolve também difusão sobre a superfície, concentração dos íons envolvidos e mobilidade destes na solução. Isto quer dizer que o mecanismo de formação da camada A depende também do substrato que vai controlar o processo de adsorção de hidróxido e difusão dos íons sobre a superfície. Além disso, o ambiente onde são gerados os íons influenciam também no processo, pois a mobilidade dos íons é importante.

A formação da camada A é um processo heterogêneo pois há presença de uma fase distinta (substrato) que participa da reação sem se alterar. A nucleação ocorreria quando íons Cd^{2+} e/ou S^{2-} fossem adsorvidos pela superfície do substrato. Porém, uma adsorção preferencial destes íons sobre vidro não é conhecida - PAVASKAR *et al.* (1980), necessitando de algum outro “ligante” que una os íons à superfície. Este ligante seria uma fina camada sólida de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ produzido sob certas condições de pH e de concentração de Cd^{2+} na solução - KAUR *et al.* (1980).

A condição para formação de hidróxido existe nas soluções preparadas neste trabalho. Notou-se a formação deste hidróxido nos primeiros instante de reação, pela turvação esbranquiçada. Uma fina camada de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ recobre a superfície do vidro, repleta de terminações hidroxiladas. O cádmio do hidróxido é então adsorvido em vários pontos. Este início de nucleação tem o $\text{Cd}(\text{OH})_2$ como uma fase sólida catalítica. A Figura 4.16 mostra um esquema destes primeiros passos de formação do filme.

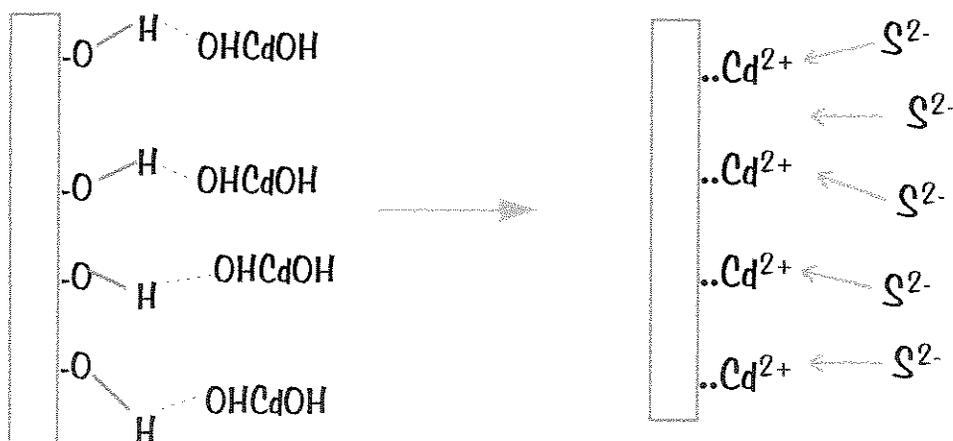


Figura 4.16: Início da formação da camada A

O S^{2-} é então adsorvido pelos íons cádmio, formando CdS . A partir daí, íons Cd^{2+} e S^{2-} presentes na solução vão se incorporando e formando pequenos núcleos que crescem e se coalescem, gerando a camada A (Figura 4.17). Este processo é rápido: em apenas 10 minutos a camada A já é visível em filmes com temperatura de deposição 30°C . A camada A não é totalmente contínua, pois a nucleação ocorre em sítios específicos porém, esta camada tem grande regularidade (veja a Figura 4.9). A camada se apresentou praticamente amorfa, o que pode estar relacionado com sua velocidade de formação, isto é, um crescimento desordenado, que não leva à formação de rede cristalina.

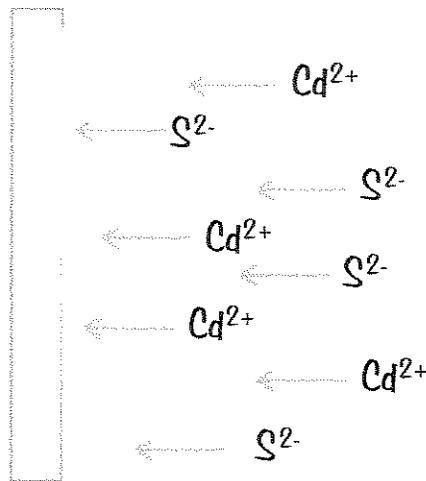


Figura 4.17: Desenvolvimento da camada A

Durante o crescimento da camada A surgem, em alguns sítios específicos, núcleos de crescimento de estruturas novas, as semi-esferas da camada C. Estas semi-esferas policristalinas dos filmes estudados, apresentaram duas fases cristalinas: hexagonal e cúbica, determinadas por difração de raio-X - CARNEIRO (1996).

Ao contrário de NAIR *et al.* (1987) que sugere mecanismo de crescimento apenas íon-íon também para estas estruturas, e também de DANAHER *et al.* (1985) que considera outro mecanismo de formação (cluster-cluster), a presença das duas fases cristalinas indica que o crescimento das semi-esferas neste processo de deposição sem agitação ocorre através dos dois mecanismos acima citados - KAUR *et al.* (1980).

O crescimento cluster-cluster é aquele onde partículas coloidais formadas em solução são adsorvidas nos sítios de formação das semi-esferas, provocando seu crescimento. A Figura 4.18 apresenta um esquema de nucleação e crescimento das semi-esferas.

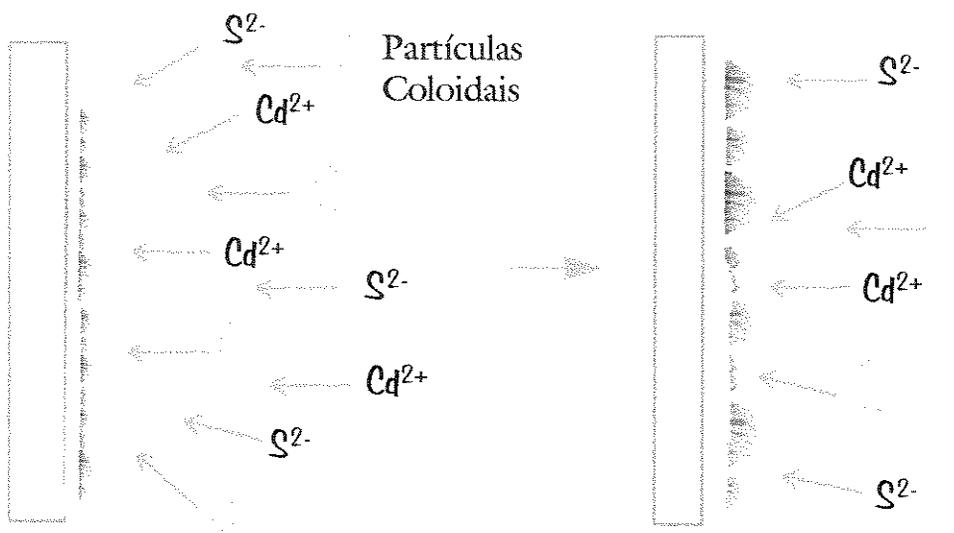


Figura 4.18: Esquema de formação da camada C sobre a Camada A

Durante o processo de crescimento das semi-esferas, ocorre também grande precipitação de CdS na solução, o que pode indicar que o mecanismo cluster-cluster existe. A solução se torna uma suspensão e a mobilidade de íons fica menor, diminuindo a velocidade de reação sobre o substrato. Mesmo assim as semi-esferas continuam a crescer. Porém, o tamanho destes cristalitos tem um limite de crescimento: quando as semi-esferas começam a coalescer, o diâmetro não mais aumenta. A coalescência refere-se à perda da interface que ocorre quando duas ou mais zonas reativas de núcleos de crescimento se encontram. Este processo é descrito algumas vezes como “overlap de núcleos” e os limites de crescimento para os núcleos individuais são dados pelo espaço disponível ao seu redor - BAMFORD (1980).

Os íons e as partículas coloidais vão preencher os espaços vazios entre as semi-esferas e entre as lamelas destas. A Figura 4.19 mostra o esquema do processo final de formação do filme de CdS.

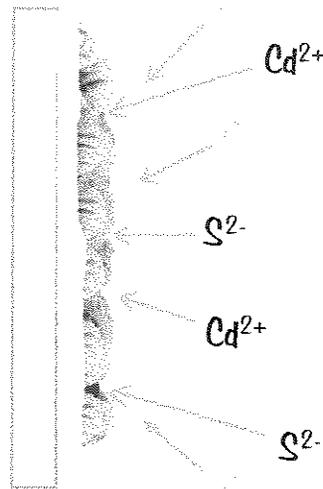


Figura 4.19: Esquema do crescimento da camada C após 6 horas.

A estequiometria da camada A permanece praticamente constante. Pelos resultados podemos mais uma vez afirmar que o crescimento da camada A é por mecanismo íon-íon, pois a razão Cd:S é de 1:1 (íons reagindo um a um favorecem composição estequiométrica).

A camada C é enriquecida com sulfeto após um certo tempo de reação (6 horas). A mobilidade do íons sulfeto é maior que a de íons cádmio, pois após 4 horas de reação a suspensão formada contém muitas partículas, dificultando o transporte de íons cádmio até o filme. Mesmo assim, a quantidade de cádmio é muito maior nesta camada a temperatura $30^{\circ}C$ (razão Cd:S é de 4:1).

4.4. *Discussão sobre a influência da temperatura no processo de deposição.*

Os resultados do estudo da influência da temperatura no processo de crescimento do filme podem ser explicados pelo processo de nucleação do CdS. As diferenças estruturais da segunda camada e seu crescimento são muito evidentes para cada temperatura. Durante e depois da formação da primeira camada, os íons Cd^{2+} e S^{2-} se combinam num centro de nucleação para produzir CdS, tanto sobre a superfície quanto na solução.

A quantidade de íons utilizados para a formação do filme depende da velocidade de formação de CdS sobre a superfície do substrato que não depende apenas da razão dos centros de nucleação na superfície do substrato em relação aqueles presente na solução mas também da velocidade de liberação dos íons - MONDAL *et al.* (1983).

A 30°C a velocidade de formação do CdS sobre o substrato é aproximadamente comparável a de liberação dos íons correspondentes, o que resulta na máxima utilização dos íons e maior espessura final.

À 23°C a temperatura não é suficiente para dissociar o complexo de cádmio, fornecendo poucos íons Cd^{2+} - MONDALL (1983). Portanto, a reação será muito lenta e a nucleação ocorre bem mais devagar. Num filme de 10 min. os núcleos da segunda camada são incipientes.

À 40°C a concentração de íons livres Cd^{2+} e S^{2-} cresce consideravelmente, o que resulta em alta velocidade de deposição. A velocidade de deposição é também aumentada devido a energia cinética dos íons e consequente aumento na interação entre eles. Entretanto, as velocidades de liberação de Cd^{2+} e S^{2-} passam a ser muito maiores que a velocidade de formação de CdS nas superfícies dos centros de nucleação. Assim somente uma fração dos íons são utilizados para formação do filme, resultando em estruturas semi-esféricas grandes porém muito separadas uma das outras.

O diâmetro das semi-esferas geradas à temperatura de 40°C é muito menor em comparação àqueles das semi-esferas geradas com temperatura de deposição 30°C. O limite

de crescimento das semi-esferas não é, neste caso, controlado pela coalescência destas estruturas mas pela cinética de reação.

A estequiometria dos filmes após um tempo de deposição de 6 horas mostra que os filmes com temperatura de deposição 23°C tem menos cádmio na camada A em relação às outras; aqui a proporção dos dois elementos não é estequiométrica (1:1).

Na camada C dos filmes com temperatura de deposição 40°C a proporção de Cd:S é praticamente 1:1, ou seja estequiométrica. Isto se deve à maior velocidade dos íons S^{2-} , que tem maior mobilidade iônica pois é um íon menor que o Cd^{2+} . Ocorrem então mudanças na estequiometria e na estrutura (morfologia). As semi-esferas se quebram (despreendem-se fatias - lamelas) que também vão crescer, mas não formam mais as semi-esferas. Estas lamelas podem ser observadas na Figura 4.15c (pág. 45).

Utilizando as variáveis tempo e temperatura, podemos produzir filmes de CdS com características e propriedades adequadas para cada uso. As propriedades ópticas e a energia do *gap* óptico, E_g , variam com a morfologia, estequiometria e a proporção relativa entre a fase amorfa e a policristalina - CARNEIRO (1996). O *gap* do material diminui com o aumento da cristalinidade, isto é, em filmes obtidos com maior tempo de deposição. Se queremos um *gap* maior podemos produzir filmes de CdS com tempo de deposição acima de 4 horas, utilizando temperatura 30°C.

Pelo processo estudado é possível se obter CdS amorfo e também com E_g variável sem necessidade de dopagem ou tratamento térmico posterior utilizando, o que poderia permitir a obtenção de filmes de CdS com *gap* otimizado. Filmes amorfos podem absorver mais quantidade de luz solar, utilizando menos material, menor espessura. Assim, utilizando temperaturas por volta de 20 °C, poderíamos produzir filmes amorfos sem necessidade de dopagem. Cada célula solar de heterojunção onde o filme de CdS é utilizado necessita de um certo tipo de morfologia e propriedades óticas. Cada uso determina as propriedades que se necessita deste material, que podem ser obtidas produzindo-se os filmes de CdS por CBD utilizando-se diferentes tempo e temperaturas de deposição.

4.5. Caracterização do processo

A formação da primeira camada do filme de CdS pelo processo de CBD é muito rápida (por volta de 7 min a camada A está praticamente formada para temperaturas iguais ou superiores à 30°C). Assim, para estudarmos o crescimento do filme de CdS nos instantes iniciais, realizamos medidas durante o processo de deposição. Esta medida, chamada de medida de potencial em circuito aberto (descrito no Capítulo 3) consiste em medir a variação da diferença de potencial entre dois eletrodos imersos na mesma solução, neste caso solução de deposição, em relação ao tempo.

O Gráfico 4.7 representa a curva obtida para uma deposição realizada numa temperatura de 30°C. Curva semelhante foi obtida por DOÑA *et al.* (1992), utilizando um método semelhante no qual dois eletrodos em recipientes contendo soluções eletrolíticas diferentes eram ligadas por ponte salina.

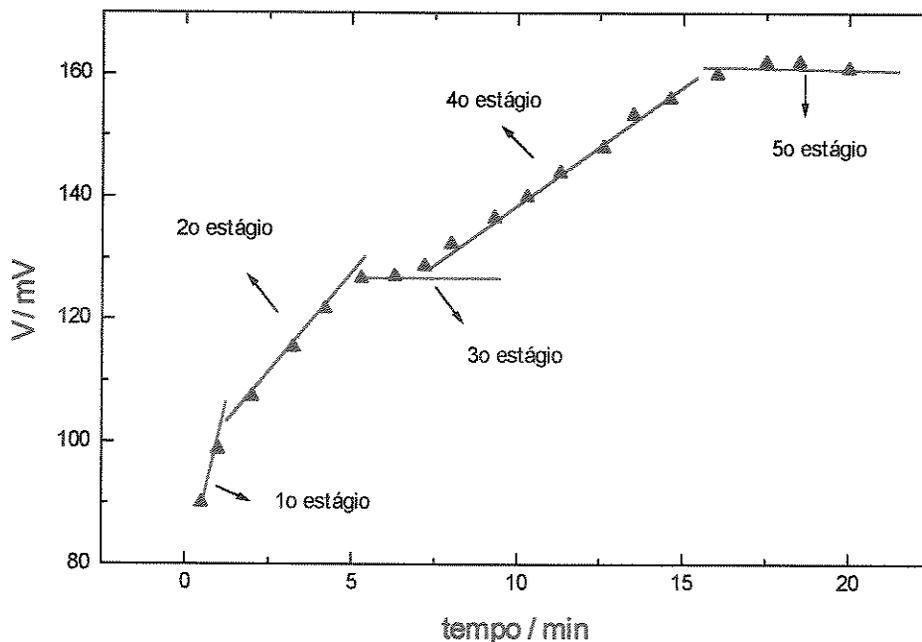


Gráfico 4.7: Variação de potencial em função do tempo obtida por medida de tensão em circuito aberto para o processo de deposição de filme fino de CdS à 30°C

Identificamos 5 estágios no Gráfico 4.7:

- ⇒ 1º Estágio : adsorção do $\text{Cd}(\text{OH})_2$ sobre o substrato de vidro;
- ⇒ 2º Estágio: nucleação do CdS amorfo;
- ⇒ 3º Estágio : crescimento da camada A;
- ⇒ 4º Estágio : nucleação de CdS policristalino e crescimento das semi-esferas;
- ⇒ 5º Estágio : início da coalescência.

O início da curva até aproximadamente 10 minutos indica a formação e crescimento da camada A, onde as oscilações são atribuídas ao processo de coalescência dos núcleos, resultando num filme compacto e aderente. A velocidade de crescimento aumenta até alcançar um patamar, onde o fluxo de íons será constante (1º e 2º estágios).

A transição entre o primeiro e segundo patamar é atribuída ao crescimento dos cristalitos da segunda camada - DOÑA *et al.* (1992). Após a formação da camada A, que contém pequenos núcleos policristalinos de crescimento, um maior fluxo de íons de Cd^{2+} começa a chegar sobre a superfície. O Gráfico 4.8 mostra o início do 4º estágio para cada temperatura.

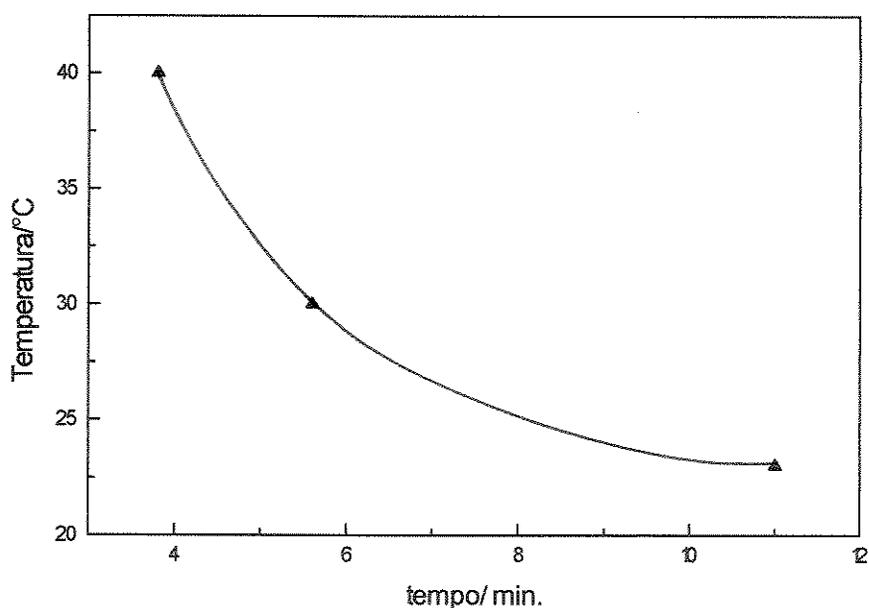


Gráfico 4.8: Início da formação da camada C

A camada C é formada por uma quantidade maior de cádmio em relação a enxofre (Cd:S = 4:1). A curva de ΔV reflete um maior fluxo de íons Cd^{2+} , positivos, chegando à superfície, para formar os cristalitos; porém, esses íons chegam num tempo maior. No 2º estágio, apesar de haver menos cátions chegando ao filme, as cargas se movimentam mais rapidamente. As medidas foram realizadas para diferentes posições dos eletrodos, que significam diferentes distâncias entre eles. Na posição 2 ocorreu maior reprodutibilidade nas medidas.

No Gráfico 4.8 são mostradas curvas de ΔV versus posição dos eletrodos para três diferentes tempo de deposição. A queda de ΔV quando se aumenta a distância entre os eletrodos é devido à uma queda ôhmica por causa de uma resistência da solução, que aumenta conforme aumenta o caminho percorrido pelos íons para levar a corrente. Assim a densidade de corrente é diminuída, e o sinal captado é menor.

Com o aumento do tempo de deposição um outro fator prejudica a densidade de corrente: a formação de uma suspensão de partículas de CdS na solução. Estas partículas vão fazer com que a mobilidade dos íons presente diminua, principalmente de Cd^{2+} e de S^{2-} , pois eles terão maior probabilidade de colisão com as partículas coloidais, reagindo com estas e formando CdS. Assim a quantidade de carga medida é menor quando os eletrodos estão mais longe um do outro.

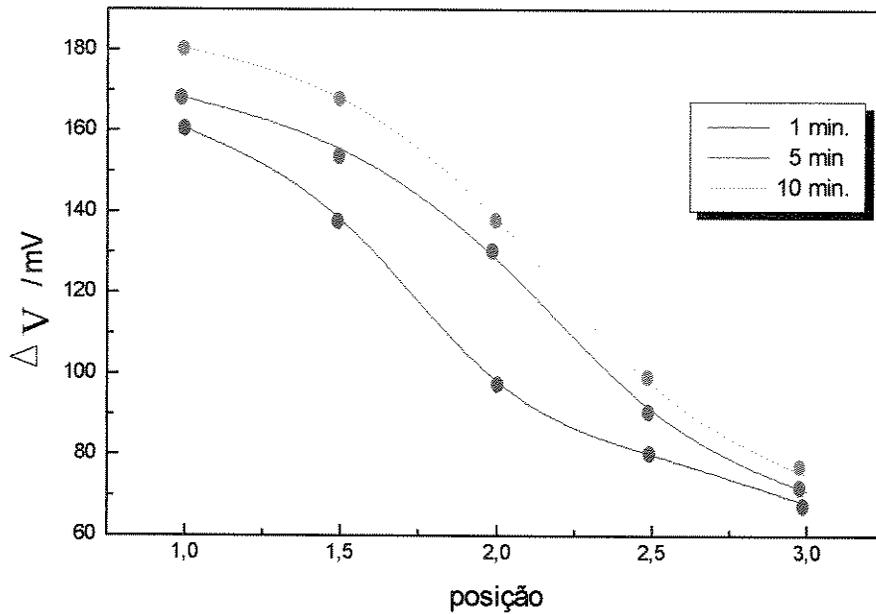


Gráfico 4.9: Variação de potencial versus posição de eletrodo em relação ao substrato para deposição de filme fino de CdS . Temperatura 30°C

A posição 2 foi a que mostrou menos desvios na medida. Por exemplo para posição 1 à 10 minutos, foi detectada uma ddp de $181 \text{ mV} \pm 10 \text{ mV}$. Para o mesmo ponto, na posição 2, a medida foi de $140 \text{ mV} \pm 3 \text{ mV}$. O desvio na posição 1 pode estar relacionado ao tamanho da camada de difusão (Figura 4.20) que se forma próximo ao eletrodo, onde a atividade iônica a_0 sofre variações até chegar à zero na interface metal-solução.

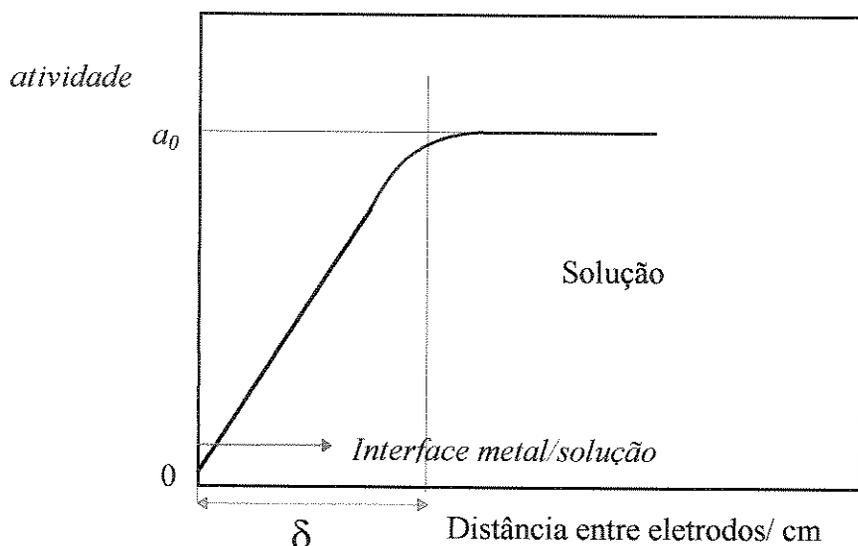


Figura 4.20: Espessura da camada de difusão dos íons formada próximo ao eletrodo, imerso na solução.

Na camada de difusão ocorre maior convecção dos íons. Se os eletrodos estiverem tão perto, a camada de difusão pode ser alterada, o que gera erros nas medidas.

Na verdade, para temperaturas iguais ou abaixo de 30°C , a posição 1,5 é também aceitável. Porém, o experimento foi realizado também à temperaturas de 40 e 23°C e esta posição demonstrou ser a mais adequada. Com a variação da temperatura, a curva de potencial varia. No Gráfico 4.9 são apresentados curvas de ddp vs. tempo para temperaturas de 23 , 30 e 40°C .

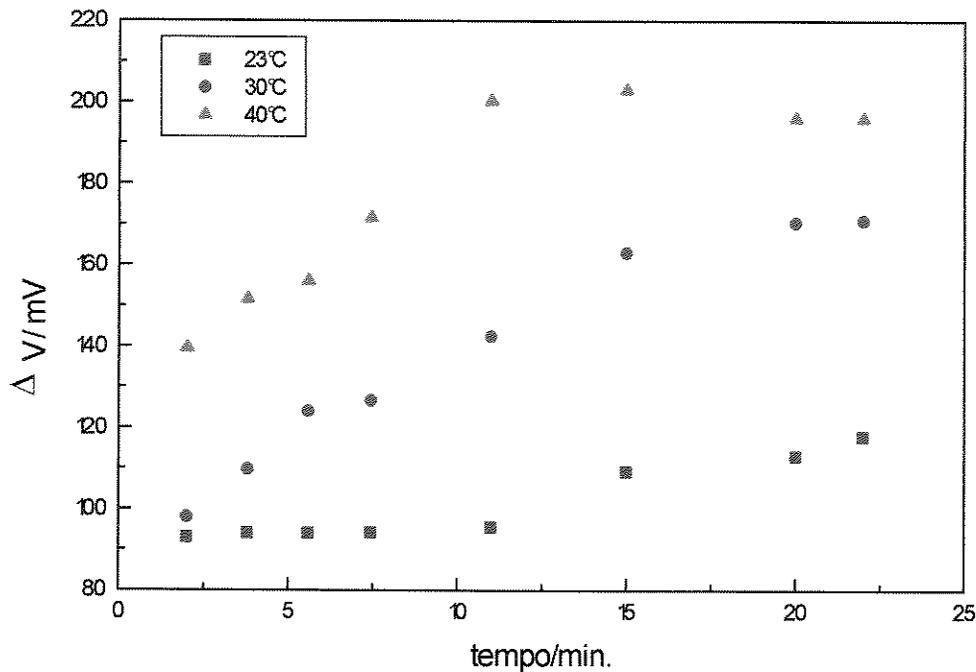


Gráfico 4.10: Curvas de variação de potencial versus tempo. Temperaturas de 23, 30 e 40 °C

Podemos observar que a 40°C o processo de formação da primeira e segunda camadas é mais rápido; os íons têm maior energia cinética e sua mobilidade é maior. O primeiro patamar ocorrerá a ~ 4 minutos. O aumento de energia cinética acelera o processo. Ao contrário, para temperatura de 23°C, o processo passa por uma fase que não é visível para outras temperaturas: um período de tempo de ativação, até aproximadamente 11 minutos, depois do qual a camada A começa a ser formada.

5. CONCLUSÃO

O processo de formação de filme fino de CdS por CBD utilizando trietanolamina como agente complexante do íon Cd^{2+} leva a um filme constituído por duas camadas distintas que se diferenciam sob vários aspectos:

- Morfologicamente: a primeira camada formada é muito fina em relação à segunda, é contínua e de aspecto rugoso. A segunda camada é constituída de semi-esferas feitas de lamelas, que crescem com o aumento do tempo de deposição;
- Estequiometricamente: enquanto a camada primária **A** tem composição muito próxima à estequiométrica (1:1) a camada **C** é formada por um excesso de cádmio em relação à enxofre (Cd:S ~ 4:1);
- Estruturalmente : a camada **C** é policristalina , com mistura de fases de CdS hexagonal e cúbico e a camada **A** tem características amorfas;
- Mecanismo de formação: um processo heterogêneo, além do homogêneo, ocorre para a formação da primeira camada: o mecanismo é íon-íon, e inicia com a reação de íons sobre o substrato. A segunda camada é formada apenas por processo homogêneo, também num mecanismo íon-íon. Além disso, outro mecanismo, chamado cluster-cluster (adição de partículas coloidais formadas na solução) se adiciona ao primeiro.

O processo químico de formação é fortemente influenciado pela temperatura. Com aumento de temperatura, a velocidade de formação das camadas é muito acelerada, e para temperaturas maiores a camada **C** apresenta maior porosidade. A estequiometria dos filmes também varia para diferentes temperaturas.

A energia de ativação do processo (E_a) é bem menor comparado àqueles que utilizam amônia como agente complexante : entre 4 e 7 kcal/mol do primeiro contra 20 kcal/mol para o último.

O processo de formação ocorre em estágios, que podem ser adiantados ou desacelerados pela variação da temperatura, observadas pelo estudo eletroquímico.

Sugestões para próximos trabalhos:

- Deposições sobre outros substratos como ITO (óxido de índio estanho - material cerâmico transparente e condutor);
- Estudo da influência da alteração de outras variáveis do processo como concentração dos reagentes, agitação da solução;
- Produção de filmes em temperaturas bem mais altas, utilizando tempo reduzido (entre 30 segundos e 5 minutos);
- Fazer várias deposições de curta duração sobre o mesmo substrato;
- Estudo eletroquímico utilizando ponte salina e eletrodo de referência;
- Estudo do processo químico utilizando microbalança de quartzo, para medir a espessura do filme de CdS se formando (instantes iniciais).

6. BIBLIOGRAFIA

- ASHCROFT, S. F. *Thermochemistry of transition metal complexes*. Interscience, New York, 1983.
- ASSUMPÇÃO, R., CARNEIRO, L. C., POMPEI, R. Surface Morphology of Chemically Deposited CdS Thin Films. In: *7th Latin American Symposium on Surface Physics*. July, 1994, Cancun, México.
- BORGES, R. O., LINCOT, D. Mechanism of chemical bath deposition of cadmium sulfide thin films in the ammonia-thiourea system. *J. Electrochem. Soc.*, v. 140, n. 12, p. 3464-3473, december 1993.
- BRITT, J., FERKIDES, C. Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency. *Appl. Phys. Lett.*, v. 62, n. 22, p. 2851-2855, may 1993.
- CALL, R. L., JABER, N.K., SESHAN, K., WHYTE, Jr. J. R. Structural and electronic properties of three aqueous-deposited films: CdS, CdO, ZnO, for semiconductor and photovoltaic applications. *Solar Energy Mat.*, v.2, n.3, p.373-380, march 1980.
- CARNEIRO, L. C., POMPEI, R., ASSUMPÇÃO, R. Band Gap Variation of Chemically Deposited CdS Thin Films. In: *XIII Simpósio Latino Americano de Física do Estado Sólido*, novembro 1995, Gramado, Brasil.
- CARNEIRO, L.C., POMPEI, R.C., ASSUMPÇÃO, R. Propriedades óticas, morfológicas e estruturais de filmes finos de CdS preparados por deposição química. In: *XVIII Encontro de Física da Matéria Condensada*. junho 1995 - Caxambú - MG, Brasil

- CARNEIRO, Luiz Carlos Cunha, *Variação da Energia do Gap em Filmes Finos de CdS*, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1996, 55 p. Tese (Mestrado).
- CHU, T. L., CHU, S. S., SCHULTZ, N., WANG, C., WU, C. Q. Solution-grown cadmium sulfide films for photovoltaic devices. *J. Electrochem. Soc.*, v.139, n. 9, p. 2443-2446, september 1992.
- CHU, T. L., CHU, S. S., FERREKEIDES, C., WU, C. Q., BRITT, J., WANG, C. High efficiency thin film CdS/CdTe heterojunction solar cells. *J. of Crystal Growth*, v. 117, n. 1-4, p. 1073, february 1992.
- CULLITY, B. D. "ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION" 3rd. ed., Addison-Wesley Publishing Company, Inc., London, 1967, p. 1-25, 78-96, 272-273, 431
- DANAHER, W.J., LYONS, L. E., MORRIS, G. C. Some properties of thin films of chemically deposited cadmium sulphide. *Solar Energy Mat.*, v.12, n. 2, p.137-148, june 1985.
- de MELO, O., HERNÁNDEZ, L., ZELAYA-ANGEL, O., LOZADA-MORALES, R., BECERRIL, M., VASCO, E. Low resistivity cubic phase CdS films by chemical bath deposition technique. *Appl. Phys. Lett.*, v. 65, n. 10, p. 1278-1280, september 1994.
- DESHMUKH, L.P. , PALWE, A.B. , SAWANT, V.S. Deposition and characterisation of CdS and CdS:As thin films. *Solar Energy Mat.*, v. 20, n. 4, p. 341-348, may 1990.
- DHERE, N.G. Recent developments in thin film solar cells. *Thin Solid Films*, v. 193/194, n. 3-4, p. 757-768, december 1990.
- DHERE, N.G., WATERHOUSE, D.L., SUNDARAM, K.B., MELENDEZ, O., PARIKH, N.R., PATNAIK, B. Studies on chemical bath deposited cadmium sulphide films by buffer solution technique. *J. of Mat. Sci. Mater. in Electr.*, v. 6, n. 1, p. 52-59, february 1995.
- DOÑA, J. M. , HERRERO, J. Chemical bath deposition of CdS thin films: electrochemical *in situ* kinetic studies. *J. Electrochem. Soc.*, v. 139, n 10, p. 2810-2814, october 1992.
- FRAAS, L.M., MA, Y. CdS thin films for terrestrial solar cells. *J. of Crystal Growth*, v. 39, n. 1, p. 92-107, july 1977.

- GEORGE, P.J., SÁNCHEZ, A., NAIR, P.K. NAIR, T.S. Doping of chemically deposited intrinsic CdS thin films to *n* type by thermal diffusion of indium. *Appl. Phys. Lett.*, v. 66, n. 26, p. 3624-3628, june 1995.
- HOVEL, H. J. Photovoltaic materials and devices for terrestrial solar energy applications. *Solar Energy Mat.*, v.2, n. 3, p.277-312, june 1980.
- HU, H., NAIR, P.K. Chemical deposition of photosensitive CdS thin films on polyester foils. *J. of Crystal Growth*, v. 152, n. 3, p. 150-157, july 1995.
- JCPDS, Powder Diffraction File - 1973, Fichas: I-20F5, I-37D9
- KAINTHLA, R.C. , PANDYA, D.K. , CHOPRA, K. L. Solution growth of CdSe and PbSe films. *J. Electrochem. Soc.*, v. 127, n. 2, p. 277-283, february 1980.
- KAUR, I., PANDYA, D. K., CHOPRA, K.L. Growth kinetics and polymorphism of chemically deposited CdS films. *J. Electrochem. Soc.* , v. 127, n. 4, p. 943-948, april 1980.
- KITAEV, G.A., URITSKAYA, A.A. , MOKRUSHIN, S.G. Conditions for the chemical deposition of thin films of cadmium sulphide on a solid surface. *Russ. J.I of Phys. Chem.*, v. 39, n. 8, p. 1101-1102, august 1965.
- KRONIK, L.; BURSTEIN, L., LEIBOVITCH, M., SHAPIRA, Y., GAL, D., MOONS, E. BEIER, J., HODES, G., CAHEN, D., HARISKOS, D., KLENK, R. SCHOCK, H.-W. Band diagram of the polycrystalline CdS/Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction. *Appl. Phys. Lett.*, v. 67, n. 10, p. 1405-1407, september 1995.
- KURANOUCI, S., NAKAZAWA, T, ASHIDA, A., YAMAMOTO, N. Cadmium sulfide thin films prepared by chemical bath deposition. *Solar Energy Mat.. and Sol. Cells*, v. 35, n. 1-4, p. 185-191, september 1994.
- MARYCHURCH, M. MORRIS, G.C. X-Ray photoelectron spectra of crystal and thin film cadmium sulphide. *Surface Science*, v. 154, n. 2/3, p. L251-L254, april 1985.
- MATIAS, João Guilherme Nogueira. *Preparação e caracterização de filmes semicondutores de sulfeto de cádmio*. Fortaleza: Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 1994, 99 p. Tese (Mestrado).

- MONDAL, A., CHAUDHURI, T. K. , PRAMANIK, P. Deposition of cadmium chalcogenide thin films by a solution growth technique using triethanolamine as a complexing agent. *Solar Energy Mat.*, v. 7, n. 4, p. 431-438, january/february 1983.
- NAIR, M.T.S., NAIR, P.K., CAMPOS, J. Effect of bath temperature on the optoelectronic characteristics of chemically deposited CdS thin films. *Thin Solid Films*, v. 161, complete, p. 21-34, july 1988.
- NAIR, P. K., NAIR, M.T.S. Solar-assisted chemical deposition of highly photosensitive CdS thin films. *Solar Energy Mat.* , v. 15, n. 6, p. 431-440, september 1987.
- NAIR, P.K., NAIR, M.T.S., CAMPOS, J. Photocurrent response in chemically deposited CdS thin films. *Solar Energy Mat.*, v. 15, n. 6, p. 441-452, september 1987.
- PAVASKAR, N. R., MENEZES, C.A., SINHA, A. P. B. Photoconductive CdS films by a chemical bath deposition process. *J. Electrochem. Soc.*, v. 124, n. 5, p. 743-748, may 1977.
- POMPEI, R.C., CARNEIRO, L.C., ASSUMPÇÃO, R.. Estudo da morfologia de filmes finos de CdS depositados quimicamente a partir de solução. In: *II Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais*. outubro, 1995, INPE - S. J. dos Campos, SP - Brasil
- PRAMANIK, P., BHATTACHARYA, R.N. A chemical deposition of thin film of Bi₂S₃. *J. Electrochem. Soc.*, v. 127, n. 9, p. 2087, september 1980.
- PRAMANIK, P., BISWAS, S. Deposition of nickel chalcogenide thin films by solution growth techniques. *J. of Solid State Chem.*, v. 65, p. 145-147, 1986.
- RIEKE, P.C., BENTJEN, S.D. Deposition of cadmium sulfide films by decomposition of thiourea in basic solutions, *Chem. Mater.*, v. 5, n. 1, p. 43-53, january 1993.
- ROCHOW, T. G., ROCHOW, E. G. "An Introduction to Microscopy by Means of Light, Electrons, X-Rays, or Ultrasound" Plenum Press, N. Y., 1978, p. 243-298.
- SAVELLI, M. et. alli. "Topics in Applied Physics" v. 31, Springer-Verlag, Berlin, Heideberg, N. Y., 1979, Cap. 6: Problems of the Cu₂S/CdS Cell, p. 213-256

- SEBASTIAN, P.J. *p*-type CdS thin films formed by *in situ* Cu doping in the chemical bath. *Appl. Phys. Lett.*, v. 62, n. 23, p. 2956-2958, june 1993.
- SEBASTIAN, P.J., CAMPOS, J., NAIR, P. K. The effect of post-deposition treatments on morphology, structure and opto-electronic properties of chemically deposited CdS thin films, *Thin Solid Films*, v. 227, n. 2, p. 190-195, july 1993.
- SHARMA, N. C., PANDYA, D. K., SEGHAL, H. K., CHOPRA, K. L. Electroless deposition of epitaxial $Pb_{1-x}Hg_xS$ films. *Thin Solid Films*, v.59, n. 2, p.157-164, may 1979.
- STOLT, R., HEDSTRÖM, J., KESSLER, J., RUCKH, M., VELTHAUS, K. O., SCHOCK, H.W. ZnO/CdS/CuInSe₂ thin-film solar cells with improved performance. *Appl. Phys. Lett.*, v. 62, n.6, p. 597-599, february 1993.
- UDA, H., TANIGUCHI, H., YOSHIDA, M., YAMASHITA, T. Polycrystalline thin film CdS/CdTe solar cells. *Japan J. Appl. Phys.*, v. 17, n. 3, p. 585-586, march 1978.
- UPADHYAYA, H.M., CHANDRA, S. Chemical-bath deposition of band-gap-tailored $Cd_xPb_{1-x}S$ films. *J. of Mater. Sci.*, v. 29, n. 10, p. 2734-2740, may 1994.
- WILKINS, R.G. The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes. Ed. Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1974.
- YATLOVA, L.E., URISTAYA, A.A., KITAEV, G.A., DZYUBA, T.I. Kinetics of cadmium sulfide precipitation. *Russ. J. of Appl. Chemistry*, v. 66, n.9, part 1, p. 1534-1537, september 1993.
- YU, I., ISOBE, T., SENNA, M. Preparation and properties of CdS thin films comprising nano-particles by a solution growth technique. *Mat. Res. Bulletin*, v. 30, n. 8, p. 975-980, august 1995.
- ZELAYA-ANGEL, O., ALVARADO-GIL, J.J., LOZADA-MORALES, R., VARGAS, H., FERREIRA DA SILVA, A. Band-gap shift in CdS semiconductor by photoacoustic spectroscopy: Evidence of a cubic to hexagonal lattice transition. *Appl. Phys. Lett.*, v. 63, n. 3, p. 291-294, january 1994.