

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR LUIS CARLOS CUNHA
CARNEIRO E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 28/02/96.


ORIENTADOR

VARIAÇÃO DA ENERGIA DO GAP EM
FILMES FINOS DE CdS

Autor: **Luiz Carlos Cunha Carneiro**

Orientador: **Roberto de Toledo Assumpção**

02/96

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

VARIAÇÃO DA ENERGIA DO GAP EM FILMES FINOS DE CdS

Autor: Luiz Carlos Cunha Carneiro

Orientador: Roberto de Toledo Assumpção

Co-Orientador: Jorge Ivan Cisneros

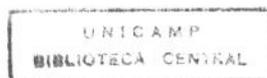
Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

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



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	C215.0
V.	
T.	27885
ST.	667/96
	D X
	R\$11,00
DATA	03/07/96
N.º CPD	

CM-0008946 9-7

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

C215p Carneiro, Luiz Carlos Cunha
 Variação da energia do gap em filmes finos de CdS /
 Luiz Carlos Cunha Carneiro.--Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientadores: Roberto de Toledo Assumpção, Jorge
 Ivan Cisneros.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Filmes finos - Propriedades óticas. 2.
 Semicondutores. 3. Processos químicos. I. Assumpção,
 Roberto de Toledo. II. Cisneros, Jorge Ivan.
 III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
 Engenharia Mecânica. IV. Título.

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

Dissertação de Mestrado

**VARIAÇÃO DA ENERGIA DO GAP EM
FILMES FINOS DE CdS**

Autor : **Luiz Carlos Cunha Carneiro**

Orientador: **Roberto de Toledo Assumpção**



Prof. Dr. Roberto de Toledo Assumpção, Presidente

Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP



Prof. Dr. César Constantino

Departamento de Física - UFSCAR



Prof.^a. Dr.^a. Maria Clara Filippini Ierardi

Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP

Campinas, 28 de fevereiro de 1996

*“A coisa com açúcar não é a coisa,
é a coisa com açúcar.”*

Caçapa

Agradecimentos

São 5:00 h. da manhã do dia 02 de fevereiro de 1996.

Depois de pensar muito, concluí que, se fosse agradecer a todos que me ajudaram, este trabalho dobraria de tamanho e, pior, ainda me esqueceria de "alguéns".

Assim, resolvi agradecer a todos em nome de uma pessoa que é capaz de expressar, por si só, a minha gratidão.

À Ruth Belinello os meus sinceros agradecimentos ou, como diria Juliana, "a graça descida".

Namastê

Sumário

Capítulo I - Introdução	1
I.1 Viabilidade, Aplicações e Aspectos Sociais da Utilização de Células Solares	1
I.2 A Célula Solar CdS/CdTe	2
I.3 Filmes Finos de CdS	3
Capítulo II - Revisão Bibliográfica	5
II.1 CdS em forma de <i>bulk</i>	5
II.2 Deposição de Filmes de CdS	6
II.2.1 - Deposição em Banho Químico	7
Capítulo III - Materiais e Métodos	13
III.1 Materiais Utilizados	13
III.2 Limpeza das Lâminas (substratos)	14
III.3 Método de Deposição	14
III.4 Limpeza do Material Utilizado e Cuidados Necessários	17
III.5 Microscopia Óptica	17
III.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	18
III.6.1 - Análises de Imagens	18

III.6.2 - Análises por EDS	19
III.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão	20
III.7.1 - Imagens por Elétrons Transmitidos	20
III.8 Caracterização Estrutural	21
III.8.1 - Difração de Elétrons	21
III.8.2 - Difração de Raios-x	22
III.9 Medições de Espessura	23
III.10 Análise Óptica	24
Capítulo IV - Resultados e Discussões	31
IV.1 Introdução	31
IV.2 Nucleação, Crescimento, Morfologia, Taxas e Espessura	32
IV.3 Estequiometria e Estrutura Cristalográfica	37
IV.4 Óptica	43
IV.4.1 - Natureza e valor da Energia do Gap	48
Capítulo V - Conclusões e Sugestões para Futuros Trabalhos	51
Referências Bibliográficas	53

Resumo

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)

Filmes finos de CdS foram preparados sobre lâminas de vidro para microscopia e caracterizados morfológica, estrutural e opticamente.

Os resultados de microscopia eletrônica (transmissão e varredura) mostraram que o filme é composto de duas camadas distintas: um depósito amorfo e uma segunda camada policristalina constituída por uma mistura de fases wurtzita e *zinc blend* (difração de elétrons e raios-X). Como resultado da existência destas camadas, da presença das fases alotrópicas e também de flutuações estequiométricas, os filmes apresentaram 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).

Palavras Chave

Filmes Finos - Propriedades Óticas, Semicondutores, Processos Químicos

Abstract

CARNEIRO, Luiz Carlos Cunha, *Band Gap Variation of CdS Thin Films*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1996, 55 p., Tese (Mestrado)

Cadmium sulphide have much technological attraction for their application on heterojunction optoelectronic devices, particularly solar cells.

In this work we study thin films of this material, prepared by chemical bath deposition (CBD) process. Morphologic, structural and stoichiometric data are correlated to the optical properties, namely the energy gap (E_g). Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Diffraction showed that the whole film is composed as thin amorphous layer preceding a thick polycrystalline phase. Transmittance and reflectance measurements carried out on specimens in the 0,4 - 2,4 μm thickness range showed a variation in E_g (about 200 meV) which can be understood in terms of the other above mentioned properties (surface morphology, stoichiometry and this relative proportion of the amorphous to the crystalline phase).

Key Words

Thin Films - Optical Properties, Semiconductors, Chemical Processes

Lista de Figuras

Capítulo I

Figura I.1 - Espectro de irradiação solar ao nível do mar **3**

Capítulo II

Figura II.1 - Estruturas cristalográficas do CdS - **a)** wurtzita, **b)** *zinc blend*
SAVELLI (1979) **5**

Capítulo III

Figura III.1 - Esquema da montagem experimental do banho de deposição **16**

Figura III.2 - Representação esquemática das medições ópticas de transmitância **24**

Figura III.3 - Esquema ilustrativo usado para o cálculo da transmitância dos filmes **25**

Figura III.4 - Esquema ilustrativo da esfera integradora utilizada nas medidas
de refletância **26**

Figura III.5 - Esquema ilustrativo usado para o cálculo da refletância dos filmes **27**

Figura III.6 - Representação das múltiplas reflexões internas em um filme fino
PANKOVE (1975) **28**

Capítulo IV

Figura IV.1 - Imagens ilustrativas de filmes de CdS - a) 1 hora, b) 18 horas	31
Figura IV.2 - Gráfico da espessura dos filmes em função do tempo de deposição	32
Figura IV.3 - Micrografia (MEV) dos filmes - a) 1 h, b) 4 h, c) 6 h, d) 18 h	33
Figura IV.4 - Vista lateral de um filme de 4 horas	34
Figura IV.5 - Gráfico da porcentagem de cobertura da camada amorfa pela policristalina em função do tempo de deposição	35
Figura IV.6 - Gráfico do diâmetro das semi-esferas em função do tempo de deposição	36
Figura IV.7 - Micrografia (MET) de um filme de 10 minutos	37
Figura IV.8 - Padrões de difração de elétrons a) camada amorfa b) camada policristalina	38
Figura IV.9 - Difrátogramas de R-x - amostras de 1, 6 e 18 horas	41
Figura IV.10 - Gráficos da transmitância em função do comprimento de onda da luz incidente amostras de 1, 2, 4, 6 e 18 horas	43
Figura IV.11 - Gráficos da refletância em função do comprimento de onda da luz incidente - amostras de 1, 2, 4, 6 e 18 horas	44
Figura IV.12 - Gráficos do índice de refração em função do comprimento de onda da luz incidente - amostras de 1, 2, 4, 6 e 18 horas	45
Figura IV.13 - Gráficos do coeficiente de extinção em função do comprimento de onda da luz incidente - amostras de 1 e 18 horas	45
Figura IV.14 - Gráficos do coeficiente de absorção em função da energia dos fótons incidentes - amostras de 1, 6 e 18 horas	46
Figura IV.15 - Gráficos para a obtenção da E_g - amostras de 1, 2, 6 e 18 horas	47
Figura IV.16 - Gráfico para a determinação da natureza do gap - amostra de 2 horas	48
Figura IV.17 - Gráfico da variação da E_g em função da espessura dos filmes	49

Lista de Tabelas

Capítulo IV

Tabela IV.1 - Dados de difração de elétrons da camada amorfa	38
Tabela IV.2 - Dados de difração de elétrons da camada policristalina	39
Tabela IV.3 - Dados de difração de raios-x - amostra de 6 horas	42

Nomenclatura Empregada

Letras Latinas

A - Aumento	[adimensional]
A - Constante	[adimensional]
A_c - Porcentual de área coberta	[adimensional]
A_{se} - Área média das semi-esferas	[μm^2]
A_q - Área do quadrado	[μm^2]
a - Parâmetro de rede	[Å]
c - Parâmetro de rede	[Å]
D_m - Diâmetro médio das semi-esferas	[μm]
D_i - Diâmetro da i -ésima semi-esfera	[μm]
D_b - Coeficiente de difusão dos buracos	[$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$]
D_e - Coeficiente de difusão dos elétrons	[$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$]
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 [$4,5 \times 10^{-15}$]	[eV.s]
I - Intensidade	[adimensional]
k - Coeficiente de extinção	[adimensional]
L - Distância efetiva de trabalho	[mm]
L_b - Caminho livre médio dos buracos	[μm]
m - Massa	[g]
m - Constante da natureza da transição eletrônica	[adimensional]
M - Molaridade	[M]
mv - Momento	[g.m/s]
N - Número de semi-esferas	[adimensional]
n - Constante de ordem de difração	[adimensional]
n - Índice de refração	[adimensional]
R - Refletância	[adimensional]
T - Transmitância	[adimensional]
T - Temperatura	[K]
V - Volume	[l]
V - Diferença de potencial	[Volts]
x - Espessura	[μm]

Letras Gregas

α - Coeficiente de absorção	[cm^{-1}]
λ - Comprimento de onda	[Å]

μ_b - Mobilidade dos buracos	[cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹]
μ_e - Mobilidade dos elétrons	[cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹]
ν - Frequência de onda	[s ⁻¹]
Σ - Somatório	[adimensional]
θ - Ângulo	[°]
τ_b - Tempo de vida dos buracos	[s]

Abreviaturas

CBD - *Chemical Bath Deposition*

ddp - Diferença de potencial

EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy*

FCC - *Face Centered Cubic*

HCP - *Hexagonal Closed Packed*

h - Horas

MET - Microscópio Eletrônico de Transmissão

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

P.A. - Para Análise

R-x - Raios-x

STC - Semicondutor Transparente e Condutor

TEA - Trietanolamina

UNAM - *Universidad Nacional del Mexico*

TV-CRT - *Television-Cathodic Rays Tube*

Subscritos

c - Coberta

c - Conjunto (substrato + fundo negro)

f - Filme

hkl - Índices de Miller

i - I-ésimo elemento (contador)

m - Médio

m - Medida

q - Quadrado

ref - Refletida

s - Substrato

Capítulo I

Introdução

I.1 - Viabilidade, Aplicações e Aspectos Sociais da Utilização de Células Solares

Desde o lançamento da "*Vanguard-1*" em março de 1958 até os recentes "*Skylabs*", células solares têm sido utilizadas como fonte energética em satélites artificiais, desempenhando crescente papel em diversas áreas, seja de comunicações, meteorologia, investigação de recursos naturais, pesquisa científica e aplicações espaciais.

No campo terrestre, o interesse por células solares como fonte alternativa de energia tem aumentado bastante desde a ocorrência da crise do petróleo em 1973 - COIANTE (1992). As previsões quanto ao crescimento populacional no próximo milênio indicam que, em relação à atualidade, em 2050, haverá o dobro de habitantes no planeta. Soma-se a isso o aumento da demanda energética devido não só ao crescimento populacional mas também ao aumento do gasto energético per capita. Esta situação deverá então abrir espaço para a utilização de fontes energéticas alternativas, pois os combustíveis fósseis largamente empregados hoje não serão suficientes para suprir a demanda. Tomando como base células com eficiência de 10%, seria necessária uma área de 807 Km², coberta por células solares, para suprir a demanda no ano 2000. O número parece grande, mas representa aproximadamente 4% da área desértica do planeta - KUWANO (1994).

Como vantagens da utilização de células solares, podemos citar que a energia gerada é "limpa", a fonte inesgotável, gratuita e disponível em todo local, possibilita conversão direta em energia elétrica, permite deslocamento (portabilidade) e tem vida longa.

Anteriormente, estes dispositivos fotovoltaicos eram empregados basicamente no fornecimento de energia em locais onde não havia eletricidade. Atualmente é possível vê-los em diversos produtos eletrônicos espalhados pelo mundo inteiro. Uma aplicação interessante consiste em geladeiras solares utilizadas para acondicionamento de vacinas, permitindo o transporte e aplicação destas em áreas de difícil acesso - KUWANO (1994).

Países como o Japão, Estados Unidos da América e Coréia têm seus próprios programas nacionais de pesquisa fotovoltaica com financiamento governamental e apoio industrial - KUWANO (1994), STONE (1994) e SONG (1994), respectivamente. No caso do Projeto Nacional Coreano, espera-se atingir a meta de U\$ 0.07 - 0.14/ KWh no ano 2000, utilizando-se células de CdTe com 12% de eficiência. Segundo previsões de Barnett, citado por NAIR (1987), estima-se um custo menor que U\$ 1/W para este tipo de célula no final deste século.

No Brasil existem hoje mais de 1000 residências rurais supridas com energia elétrica fotovoltaica - STONE (1994). Na estação Ecológica Juréia-Itatins, no município de Iguape, S.P., há 3 módulos solares de silício Siemens, que fornecem, juntamente com GLP e lenha, energia elétrica para o centro comunitário e para a escola - AGUIAR (1995). Para uma estação ecológica é a alternativa que melhor se adequa, pois não gera poluição atmosférica nem sonora.

O esforço científico atual está concentrado principalmente no aumento da eficiência e diminuição dos custos de produção dos dispositivos fotovoltaicos. Conforme veremos a seguir, em relação a ambos aspectos, CdS apresenta-se como forte candidato à pesquisa e produção de células solares.

1.2 - A Célula Solar CdS/CdTe

Durante as últimas quatro décadas, CdS vem sendo aplicado como semicondutor em fotocélulas e outros dispositivos fotocondutores, amplificadores de luz, detectores de radiação, dispositivos eletroluminescentes e lasers. Para a confecção de células solares de heterojunção, filmes finos de n-CdS têm sido utilizados em conjunto principalmente com filmes de p-CdTe, p-CuInSe₂ e p-Cu₂S - CHU (1991), UENISHI (1994) e SAVELLI (1979) respectivamente.

Resumidamente, uma célula solar pode ser construída, por exemplo, pela deposição sucessiva de filmes de n-CdS/p-CdTe/contato ôhmico, sobre um substrato transparente (vidro), coberto por um filme condutor também transparente (SnO₂:F, ITO-*Indium Tin Oxide*). Esta configuração é denominada "traseira", já que a iluminação se dá pelo lado do substrato - CHU (1991). Neste tipo de célula, a eficiência de conversão aumenta consideravelmente, quando o filme de CdS é depositado por banho químico, atingindo valores da ordem de 15% - CHU (1991) e FERKIDES (1994).

Pode-se observar na figura I.1, que a região do espectro solar ao nível do mar que fornece maior potência (faixa do visível, em vermelho, amarelo, verde e azul) situa-se exatamente entre os valores da energia do *gap* do CdTe (1,5 eV) e do CdS (2,42 eV) - CHU (1991) e SAVELLI (1979) respectivamente.

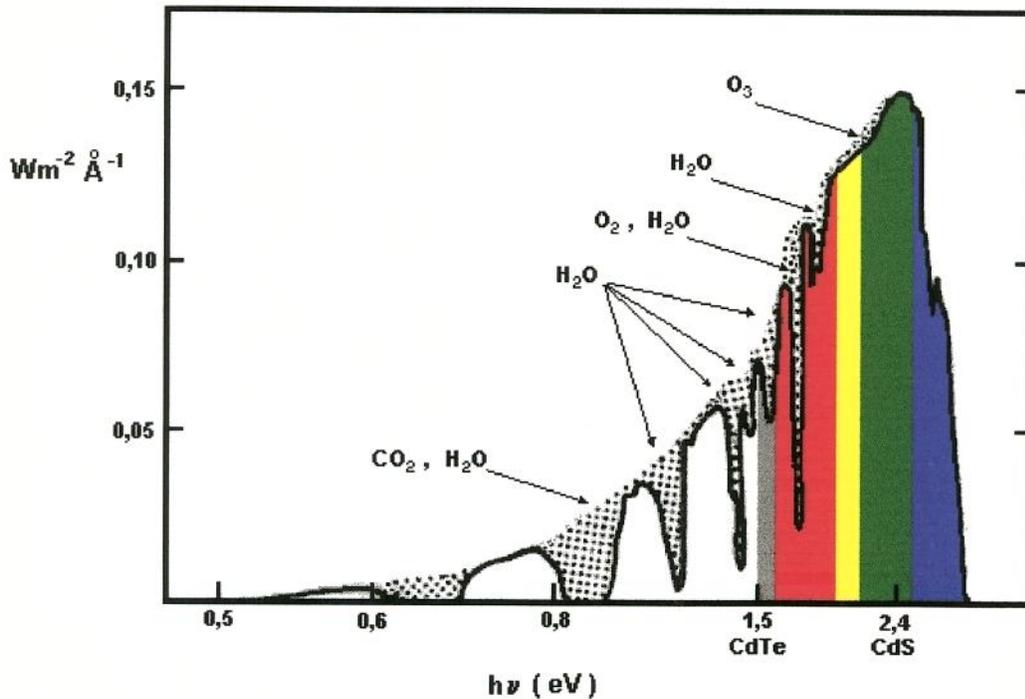


Fig. I.1 - Espectro solar ao nível do mar.

Em células de heterojunção, o filme de CdS tem basicamente duas funções: formar a junção com o material tipo p e atuar como "janela óptica" no dispositivo. Neste caso, a fração luminosa incidente com energia maior que a energia do *gap* do CdS é absorvida nele mesmo, sendo, a restante, transmitida. Parte da radiação transmitida é posteriormente absorvida no segundo filme (CdTe), que tem a energia do *gap* menor - HOVEL (1980). Deste modo, consegue-se otimizar a coleção de fótons do espectro solar na região de maior potência. A região que aparece colorida na figura I.1 corresponde à faixa de absorção da célula CdS/CdTe, estando também indicados os *gaps* dos dois materiais.

I.3 - Filmes Finos de CdS

Vários métodos podem ser usados para a deposição de filmes finos policristalinos de calcogenetos de cádmio, mas o mais simples e barato é a deposição em banho químico ou CBD (*Chemical Bath Deposition*) - MONDAL (1983). Este tipo de técnica exige poucos gastos com reagentes, consumo energético e equipamentos laboratoriais permitindo a obtenção de filmes com boa qualidade aplicáveis a células solares, conforme mostraram CHU (1991) e FERKIDES (1994). Visto que o crescimento do filme se dá em solução, há pouca limitação quanto a área depositada, o que possibilita a construção de células com grandes dimensões.

Neste trabalho, filmes finos de CdS foram obtidos por deposição em banho químico e caracterizados estrutural, morfológica e opticamente.

O capítulo II consiste em uma revisão bibliográfica que procura situar o leitor no estado da arte atual. Em seguida, são apresentadas as técnicas, equipamentos e materiais empregados neste estudo - capítulo III - onde veremos que o processo de CBD é bastante simples e esta simplicidade atua como aliada na obtenção de materiais com propriedades optoeletrônicas e estruturais otimizadas. Dando seqüência, apresentamos, no capítulo IV, os resultados e as discussões pertinentes e mostramos que ocorre uma variação da energia do *gap* da ordem de 200 meV nestes filmes de CdS, assumindo valores acima e abaixo do valor aceito para a energia do *gap* do CdS em forma de *bulk* (2,42 eV). Finalizando, no capítulo V, apresentamos as conclusões derivadas deste trabalho, destacando a possibilidade de otimização da energia do *gap* em filmes de CdS depositados quimicamente.

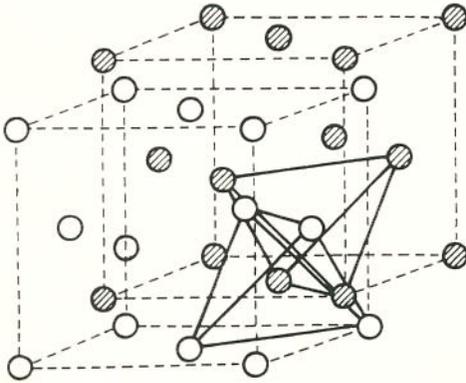
Capítulo II

Revisão Bibliográfica

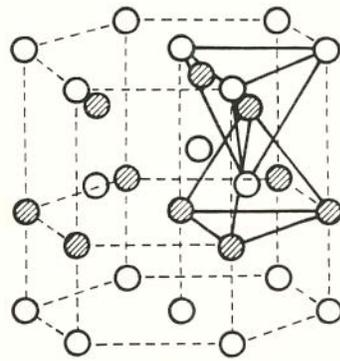
II.1 - CdS em Forma de Bulk

Sulfeto de cádmio é um composto binário II-VI que pode se cristalizar em duas formas alotrópicas com estrutura tipo *zinc blend* e wurtzita - SAVELLI (1979).

A estrutura *zinc blend* pode ser considerada como o resultado da interpenetração de duas células cúbicas de face centrada (FCC) com parâmetro de rede $a = 5,832 \text{ \AA}$. Cada cátion tem 4 vizinhos aniônicos a uma distância $a\sqrt{3}/4$ dos cantos de um tetraedro regular (fig. II.1a).



a) estrutura tipo *zinc blend*



b) estrutura tipo wurtzita

Fig. II.1 Estruturas cristalográficas do CdS

A estrutura wurtzita é formada pela interpenetração de duas células hexagonais compactas (HCP) deslocadas entre si por uma distância $3c/8$ ao longo do eixo c . Do mesmo modo que na célula *zinc blend*, os vizinhos aniônicos localizam-se nos sítios tetraédricos, mas a uma distância $3c/8$ ou $(3/8)^{1/2}a$, onde $a = 4,613 \text{ \AA}$ e $c = 6,716 \text{ \AA}$ (fig. II.1b).

Experimentos de reflexão e transmissão óptica levaram à seguinte expressão para o valor da energia do *gap*, que é de natureza direta, em função da temperatura:

$$E_g = 2,58 - (5,2 \times 10^{-4})T \quad [\text{eV}] \quad (1)$$

onde T é dada em K. À temperatura ambiente, $T = 300 \text{ K}$, a energia do *gap* assume o valor de $2,42 \text{ eV}$.

A densidade de portadores intrínsecos é muito baixa e a condutividade elétrica é controlada pela presença de defeitos naturais e impurezas.

Os valores típicos de algumas propriedades são listados a seguir - SAVELLI (1979).

- mobilidade dos elétrons - $\mu_e \approx 400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- mobilidade dos buracos - $\mu_b = 15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- coeficiente de difusão dos buracos - $D_b = 0,36 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
- tempo de vida dos buracos - $\tau_b = 2 \times 10^{-7} \text{ s}$
- caminho livre médio dos buracos - $3,0 < L_b > 7,0 \text{ }\mu\text{m}$
- índice de refração - $n = 2,3$ ($\lambda = 2 \text{ }\mu\text{m}$)
- peso molecular - 144,46

II.2 - Deposição de Filmes de CdS

Sulfeto de cádmio (CdS) é comumente usado como um semiconductor transparente e condutor (STC) em dispositivos optoeletrônicos. Várias técnicas, incluindo evaporação em vácuo, deposição química por fase vapor, eletrodeposição, *spray* químico e deposição em banho químico têm sido usadas para a deposição de filmes de CdS - CHU (1991).

Os filmes estudados neste trabalho foram obtidos pelo método de deposição em banho químico. A seção seguinte é relativa a este método e procura revelar ao leitor o estado da arte atual antes de entrar nos capítulos relativos aos experimentos (cap.III e IV).

II.2.1 - Deposição em Banho Químico

É a técnica mais simples e de menor custo não só em relação aos reagentes e equipamentos necessários, mas também em relação ao consumo energético - NAIR (1987).

De acordo com CHAMBERLIN (1966), o primeiro relato de deposição de CdS por CBD data de 1946, de autoria de Starkiewicz [*Nature* 28(1946) p. 158].

Basicamente, a solução de deposição contém um sal de cádmio dissociado em água que irá fornecer íons Cd^{+2} ; um agente complexante destes íons; um sal também dissociado em água, que atuará como fonte de íons S^{-2} e um controlador de PH que, em muitos casos, é o próprio agente complexante. A deposição se dá sempre em meio básico - CHU(1991) . O substrato é inserido neste banho, podendo ser tanto um metal quanto um isolante - REDDY (1981) e CALL (1980).

Pode ser utilizada uma grande variedade de reagentes. Fontes de cádmio: acetato, cloreto, nitrato ou sulfato; agentes complexantes: hidróxido de amônio, cianeto de potássio ou trietanolamina; agentes sulfetizantes: tiouréia ou tioacetamida - CHU (1991).

As propriedades dos filmes são influenciadas principalmente pela proporção relativa dos reagentes (composição), temperatura, agitação e PH da solução de deposição - KAUR (1980).

A condutividade elétrica em geral é muito baixa ($\approx 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) e melhores índices são conseguidos pela incorporação de impurezas aceitadoras ou aumento da proporção de cádmio por tratamento térmico. Um aspecto interessante é a possibilidade de dopagem no próprio banho - DESHMUKH (1990).

Segundo KAUR (1980), a nucleação dos filmes de CdS pode ocorrer tanto por um processo tipo íon-íon no substrato e na solução como por aglomeração de núcleos na solução. O primeiro é facilitado pela presença de uma fase sólida catalítica composta de hidróxido de cádmio, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, tanto na solução como no substrato. Se o substrato é liso e o banho é agitado, esta nucleação é beneficiada. Este processo leva à obtenção de depósitos aderentes, com boa coerência física, contínuos, especularmente refletores e com estrutura preferencialmente tipo Wurtzita (fase α , HCP). A nucleação por aglomeração de partículas coloidais de CdS é facilitada pela rugosidade do substrato e os depósitos são pouco aderentes, porosos, mais espessos e com estrutura tipo *zinc blend* (fase β , cúbica).

MONDAL (1983), investigando a deposição de CdS utilizando trietanolamina (TEA) como agente complexante obteve filmes de CdS constituídos de uma mistura das fases α e β ,

wurtzita e *zinc blend* respectivamente. Neste caso, o aumento da temperatura de deposição implicou numa diminuição da espessura final. Um aspecto interessante da utilização de TEA como agente complexante é que a mesma forma complexo com metais pouco solúveis em água, como Bi^{+3} , possibilitando a deposição destes calcogenetos por CBD.

Segundo NAIR (1987), os depósitos obtidos seguindo-se basicamente o método sugerido por MONDAL (1983), consistem de uma camada fina e contínua sobre a qual se depositam partículas coloidais nucleadas na solução. A diminuição da temperatura de deposição levaria esta camada fina a crescer em espessura pela menor taxa de precipitação no banho químico - NAIR (1988). Conforme relata SEBASTIAN (1993), a deposição da primeira camada estaria relacionada à nucleação íon-íon e, a da particulada, resultaria da adsorção ao substrato de partículas coloidais em suspensão na solução, concordando com o que foi exposto antes.

Recentemente procuramos mostrar que o crescimento destas duas camadas parece estar associado à existência de 3 processos distintos de nucleação: nucleação heterogênea de CdS sobre o substrato criando uma camada contínua e fina; nucleação homogênea de CdS sobre esta primeira camada e nucleação homogênea por aglomeração de CdS coloidal na solução, sendo ambos adsorvidos, posteriormente, à primeira camada. Ambas camadas apresentaram mistura de fases α e β - ASSUMPÇÃO (1994). No capítulo IV - Resultados e Discussões, o processo de nucleação será discutido com mais detalhes.

Filmes de CdS crescidos por CBD, utilizando CdSO_4 como fonte de cádmio e NH_3 como agente complexante, podem apresentar tanto CdS com estrutura monofásica tipo *zinc blend*, quanto também uma mistura de fases, wurtzita e *zinc blend*. - KOLHE (1984) e SAHU (1993). No segundo caso, os depósitos mostraram-se descontínuos e porosos, sendo estritamente estequiométricos e com energia do *gap* igual a 2,47 eV.

Resultados semelhantes aos citados acima são obtidos quando se utiliza CdCl_2 em substituição ao CdSO_4 . DANAHER (1985) obteve filmes de CdS com estrutura hexagonal, enquanto ZELAYA-ANGEL (1994) depositou filmes com estrutura cúbica. Ambos empregaram CdCl_2 .

A influência da temperatura e da concentração dos reagentes na solução de deposição em relação às propriedades optoeletrônicas de filmes de CdS depositados a partir do complexo $[\text{Cd}(\text{TEA})]^{+2}$ tem sido extensivamente estudada pelo Grupo de Sistemas Fotovoltaicos da UNAM no México, resultando uma série de artigos publicados entre 1987 e 1993.

A seguir apresentaremos, resumidamente, os resultados de maior destaque obtidos por este grupo.

Segundo NAIR (1987), a razão de concentração molar iônica [Cd^{+2}/S^{-2}], na solução de deposição, afeta sensivelmente a fotocondutividade e a transmitância dos depósitos. O aumento desta razão implica em valores maiores de fotocorrente e decaimentos mais lentos, atingindo um máximo quando [Cd^{+2}/S^{-2}] = 1:0,5. Similarmente, a transmitância também atinge um máximo para esta razão iônica. Uma redução na concentração de tiouréia na solução provoca um decréscimo da taxa de deposição, o que faz com que os filmes sejam mais transparentes.

Com o aumento da temperatura do banho químico, as taxas de deposição crescem, alterando o tamanho e a distribuição dos cristalitos e, conseqüentemente, ocorre um decréscimo da transmitância dos filmes. A fotocondutividade é crescente com o aumento da temperatura - NAIR (1988).

Citando ainda o grupo mexicano, a remoção de alguns contaminantes provenientes da solução pode ser feita atacando-se o filme com ácido acético diluído. Neste caso, a transmitância sofre um acréscimo da ordem de 20% e a fotocondutividade não é afetada - SEBASTIAN (1993). Baixas concentrações de hidróxido de amônio na solução implicam na não deposição do filme devido à rápida precipitação de CdS no banho. Aumentando-se a concentração de TEA na solução, reduz-se a quantidade e a dimensão do CdS particulado. Quando a trietanolamina é adicionada em excesso, os depósitos tornam-se muito finos, o que decorre da alta complexação do cádmio iônico. Aumentando-se a concentração de tiouréia ocorre maior adsorção de CdS particulado. Ou seja, a escolha adequada das concentrações dos reagentes na solução de deposição permite prever a morfologia obtida.

CALL (1980) depositou filmes de CdS em substratos de vidro, cobre e molibdênio utilizando cianeto, CN^- , como complexante. A espessura oscilou entre 0,5-2,0 μm em função do tempo de deposição para todos os substratos, indicando que a natureza do substrato não é um fator limitante neste caso.

Como mostrou REDDY (1981), é possível também construir-se absorvedores seletivos multicamadas por deposição em banho químico. Neste caso, filmes de PbS e CdS foram depositados sucessivamente sobre substratos metálicos e dielétricos. A escolha apropriada da espessura das camadas permite que se obtenham dispositivos com alto grau de seletividade e estáveis em temperaturas superiores a 200 °C. Os resultados indicaram a possibilidade de se fabricarem outras estruturas multicamadas como semicondutor-metal e monocamadas de compostos semicondutores ternários.

Os filmes obtidos por CHU (1991) sobre substrato policristalino, $\text{SnO}_2\text{:F}$, mostraram-se mais aderentes e menos espessos com orientação preferencial ao longo do eixo c (00.1) e energia do *gap* igual a 2,42 eV.

A condutividade dos filmes de CdS é fortemente afetada por tratamentos térmicos pós-deposição. Os filmes de CdS obtidos por KOLHE (1984) foram recozidos no ar e sofreram diversas modificações. Foi detectada a presença de CdO e CdSO_4 , além de CdS fase β , nos filmes após tratamento, sendo que, no filme não tratado, detectou-se CdS β . O recozimento provocou também redução da resistividade, aumento do tamanho de grão e mudança na estequiometria.

DANAHER (1985) fez recozimento sob vácuo e hidrogênio, tendo constatado um aumento da cristalinidade e um decréscimo da energia do *gap* (2,45 - 2,38 eV, não tratado e tratado, respectivamente) e da resistividade. Elevando-se a temperatura de recozimento em hidrogênio, parte das impurezas oriundas do banho são eliminadas, mas é facilitada a incorporação de impurezas provenientes do substrato.

Este efeito de redução da energia do *gap* por recozimento em filmes de CdS foi discutido por ZELAYA-ANGEL (1994). Neste caso, o recozimento deu-se em atmosfera de enxofre e a energia do *gap* variou entre 2,40 e 2,28 eV. A curva da energia do *gap* em função da temperatura de recozimento apresentou-se em forma de "V", sendo este comportamento associado a uma transição de fase cúbica para hexagonal.

A dopagem dos filmes de CdS depositados por CBD pode ser feita na própria solução de deposição. DESHMUKH (1990) obteve filmes de CdS dopados com arsênio, As, e constatou que, com o crescimento da concentração do dopante, ocorreu uma diminuição da energia do *gap*, aumento da condutividade elétrica e da espessura máxima. A adição de As também afeta a mobilidade e concentração dos portadores e o poder termoelétrico.

A adição de cátions à solução de deposição é comumente usada para a obtenção de filmes de CdS com melhor condutividade elétrica. A incorporação de íons de prata, índio ou cobre à rede cristalina do CdS pode induzir uma amorfização do filme - PAVASKAR (1977). A energia do *gap* sofre um acréscimo chegando a atingir um valor de 2,48 eV. A espessura final diminui quando cobre é o dopante. Este fato indica a possibilidade de controle da taxa de crescimento pela adição de cátions.

Um efeito possível de se obter com a incorporação de impurezas aos filmes de CdS é o de se alterar a natureza da condutividade elétrica do semiconductor. Filmes de CdS tipo "p" foram obtidos por SEBASTIAN (1993) pela adição de cloreto de cobre, CuCl , à solução de

deposição. O filme tornou-se amorfo e a energia do *gap* reduziu-se em 350 meV com a adição de cobre (2,35 para 2,0 eV). A dopagem induziu também uma diminuição da transmitância e uma elevação na condutividade elétrica de 10^{-9} para $2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

A amorfização de filmes de CdS foi relatada também por outro autor. Conforme CHAMBERLIN (1966), filmes de CdS depositados por *spray* químico sobre substrato amorfo podem tornar-se amorfos quando, na solução de deposição, cloreto de cádmio é substituído por acetato de cádmio.

Os filmes de CdS depositados por MELO (1994) foram dopados com cobre e posteriormente recozidos em atmosfera de enxofre e/ou hidrogênio. Assim como Sebastian, Melo também detectou uma redução da energia do *gap* de 2,42 para 2,31 eV. O fenômeno foi associado à incorporação de enxofre na rede cristalina do CdS, o que provocou um aumento desta e conseqüente decréscimo da energia do *gap*. Contrariamente a Sebastian, o filme manteve a estrutura cúbica tipo *zinc blend* original.

A variação da energia do *gap* em filmes de CdS também foi por nós constatada e relatada anteriormente - CARNEIRO (1995). Este é o tema central deste estudo e será exposto detalhadamente no capítulo IV - Resultados e Discussões.

Repassando o que foi colocado neste capítulo, o que pode facilitar o entendimento dos resultados deste trabalho, temos:

a) filmes de CdS depositados a partir do complexo $[\text{Cd}(\text{TEA})]^{+2}$ apresentam duas camadas distintas, sendo uma primeira fina e contínua sobre a qual se deposita CdS particulado proveniente da solução;

b) os depósitos são constituídos de uma mistura de CdS fase α , HCP tipo wurtzita, e fase β , FCC tipo *zinc blend*;

c) o valor da energia do *gap* dos filmes de CdS varia com a incorporação de impurezas e com tratamento térmico pós-deposição (recozimento). No segundo caso, o decréscimo deste valor parece estar associado ao aumento da cristalinidade e à ocorrência de transição de fase;

d) filmes de CdS amorfos foram obtidos por *spray* químico e por CBD em substratos amorfos. O primeiro pela utilização de acetato de cádmio na solução de deposição e o segundo pela incorporação de cobre, índio ou prata à rede cristalina do CdS. A energia do *gap* do CdS amorfo pode apresentar valores tanto superiores quanto inferiores à E_g dos filmes policristalinos e do CdS em forma de *bulk*;

e) tanto a variação da energia do *gap* como a de cristalinidade podem ocorrer sem a adição de impurezas, pós-tratamento ou alteração da composição do banho químico - CARNEIRO (1995). Estes novos resultados podem ser entendidos pelos processos de nucleação presentes no processo CBD, o que teremos oportunidade de mostrar no capítulo IV.

Capítulo III

Materiais e Métodos

III. 1 - Materiais Utilizados

Para a preparação da solução de deposição:

- Acetato de cádmio di-hidratado P.A. "Riedel-deHaën", pureza mínima 99%
 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Tiouréia P.A. "Ecibra" - $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$
- Trietanolamina P.A. "Ecibra", pureza 99% - $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$
- Hidróxido de amônio P.A. "Merck", 25% teor mínimo de NH_3

Para a limpeza das lâminas de vidro:

- Tricloroetileno P.A. "Ecibra" - CHClCCl_2
- Álcool etílico absoluto P.A. "Ecibra" - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- Acetona P.A. "Ecibra" - CH_3COCH_3

Para a cobertura de uma das superfícies das lâminas de vidro:

- Resina plástica sintética

Os filmes foram retirados utilizando-se:

- Ácido clorídrico P.A. "Ecibra" - HCl

Vidraria e materiais de manuseio:

- Balões volumétricos de 100 ml, béqueres de 100 e 25 ml, pipetas graduadas de 10 ml, bastões de vidro, picetas e provetas. Como substrato utilizaram-se lâminas de vidro para microscopia "Teget" de 76 mm x 26 mm.

Para a pesagem dos reagentes utilizou-se uma balança analítica Mettler Instrument Corporation "H32".

III.2 - Limpeza das Lâminas (substratos)

As lâminas de vidro utilizadas como substratos são limpas obedecendo a um procedimento de 4 passos:

(1) lavagem com detergente em água corrente, retirando a sujeira mais grosseira. A lâmina é então seca ao ar;

(2) imersão em tricloroetileno sob ultra-som por 5 minutos para desengraxamento seguido de enxague com álcool etílico absoluto;

(3) imersão em álcool etílico absoluto sob ultra-som por 5 minutos para retirar o tricloroetileno seguido de enxague com acetona;

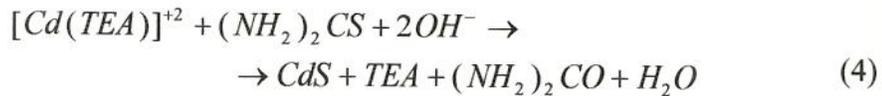
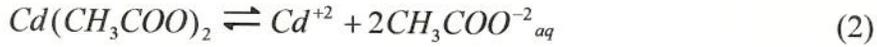
(4) imersão em acetona sob ultra-som por 5 minutos para retirar o álcool, deixando a lâmina ao ar para secar;

Uma das superfícies da lâmina é revestida com uma resina para evitar que o filme se deposite em ambos os lados.

III.3 - Método de Deposição

Os filmes estudados neste trabalho foram obtidos por um processo de deposição em banho químico, seguindo basicamente o método apresentado por MONDAL (1983). Conforme relatado na secção II.2.1, a deposição de filmes finos por banho químico ou CBD (*Chemical Bath Deposition*) é um método simples e de baixo custo, tanto em termos do material utilizado como também de gasto energético necessário. A solução de deposição contém sais dissociados dos íons constituintes do filme, um agente complexante e um controlador de PH. No nosso caso, acetato de cádmio age como fornecedor de íons Cd^{+2} ao dissociar-se em água, tiouréia fornece íons S^{-2} por dissociação em água, trietanolamina (TEA) atua como agente complexante dos íons Cd^{+2} permitindo que estes sejam liberados no decorrer da reação e hidróxido de amônio é o controlador de PH.

A deposição dos filmes de CdS baseia-se na reação entre os íons Cd^{+2} complexados pela trietanolamina e os íons S^{-2} livres na solução em meio básico. As reações químicas aceitas para a formação de CdS são - MONDAL (1983):



A massa necessária dos reagentes é calculada pela equação da molaridade, equação.(5):

$$M = \frac{m}{mol \cdot V} \quad (5)$$

onde: $M \rightarrow$ molaridade da solução (moles/l);

$m \rightarrow$ massa, em gramas;

$mol \rightarrow$ massa molar, em gramas;

$V \rightarrow$ volume da solução, em litros.

Para cada depósito são preparados 100 ml de solução. A solução final deve ter uma concentração de acetato de cádmio e de tiouréia de 0,1 M. Para o acetato de cádmio, massa molar 266,53 g/mol, pesam-se 2,6653 g e para tiouréia, massa molar 76,12 g/mol, pesam-se 0,7612 g. O acetato pesado é colocado em um béquer de 25 ml ao qual adicionam-se cerca de 10 ml de água destilada mantida a 30 °C. Com o auxílio de um bastão de vidro dissolve-se o sal. O procedimento de dissolução é o mesmo para ambos, acetato e tiouréia.

A solução de acetato é colocada em um balão volumétrico de 100 ml ao qual são adicionados 5 ml de trietanolamina $\approx 7,40$ M utilizando-se uma proveta. A solução é agitada até que se torne homogênea. Adiciona-se 10 ml de hidróxido de amônio $\approx 13,4$ M com uma pipeta graduada seguido da solução de tiouréia. Acrescenta-se água destilada até completar 100 ml agitando-se a solução em seguida para homogeneizar. A solução assim preparada é transferida para um béquer de 100 ml contendo duas lâminas de vidro com uma das superfícies cobertas por uma resina. A superfície coberta com resina é colocada sempre virada para cima, pois partículas coloidais de CdS, que se precipitam na solução, aderem à lâmina de vidro de modo irregular. O béquer é previamente envolvido em papel alumínio, evitando-se a incidência

de luz durante a reação de deposição. A solução é mantida a 30 °C por imersão em um banho com temperatura controlada (fig. III.1).

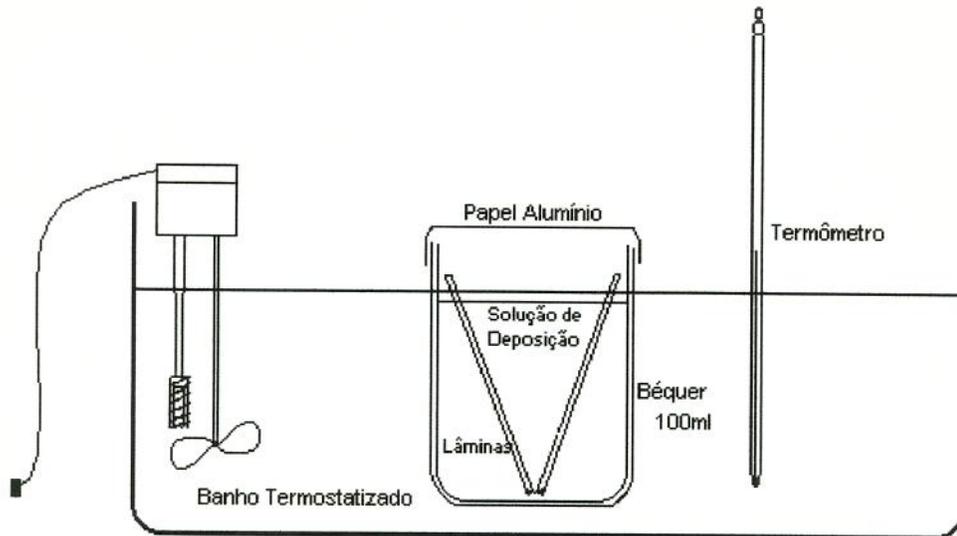
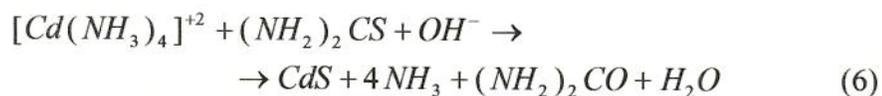


Fig. III.1 - Montagem experimental do banho de deposição

Mede-se o PH ao início e ao final do tempo de deposição, sendo este ≈ 11 . A variável controlada é o tempo de deposição: entre 1 e 18 horas. Toda a água destilada utilizada na preparação das soluções é previamente aquecida e mantida a 30 °C por imersão no mesmo banho, com temperatura controlada, utilizado para controle da temperatura da solução de deposição. A trietanolamina é colocada antes do hidróxido de amônio para garantir a formação do complexo $Cd(TEA)^{+2}$, pois na presença de NH_3 ocorre a formação do complexo $[Cd(NH_3)_4]^{+2}$, NAIR (1988). De fato, pode ocorrer também a formação deste complexo, se todo o cádmio não estiver complexado pela trietanolamina.

A reação de deposição simplificada passa a ser representada pela equação (6).



Decorrido o tempo pré-estabelecido, retiram-se as lâminas lavando-as em seguida com água destilada. Durante a retirada destas, partículas coloidais em suspensão na solução podem aderir ao filme depositado. Para evitar este fato, as lâminas são retiradas mantendo-se a superfície coberta com resina sempre virada para cima. O depósito e a resina da superfície superior do vidro são retirados com algodão embebido em acetona. A lâmina é novamente limpa com água destilada e seca ao ar.

Os filmes obtidos apresentam coloração variando entre amarelo claro e alaranjado escuro, dependendo do tempo de reação. Não foram feitas medidas de aderência, pois os filmes se mostraram aderentes o suficiente para resistir ao contato manual sem se soltarem do substrato.

III.4 - Limpeza do material utilizado e cuidados necessários

Toda a vidraria utilizada na preparação da solução é previamente limpa com detergente em água corrente e depois enxaguada com água destilada por 3 vezes. O material é então seco ao ar.

O fato de compostos de cádmio serem altamente tóxicos implica em cuidados no manuseio do material que entrou em contato com estes - SAX (1975).

Assim, para garantir que todo o cádmio da solução seja consumido na formação de CdS, após a retirada das lâminas adiciona-se tiouréia em excesso à solução, que continua reagindo por mais de 24 h. Filtra-se a solução restante no béquer, por 3 vezes, em papel para filtração. O resíduo sólido filtrado, assim como o algodão utilizado para a retirada da resina, são armazenados em um recipiente de plástico.

Para retirar o depósito aderido ao béquer, mergulha-se o mesmo em ácido clorídrico concentrado, enxaguando-o com água posteriormente. Pode-se utilizar o ácido indefinidamente, ou até que perca capacidade de limpeza. O descarte deste material segue procedimento padrão - SAX (1975).

III.5 - Microscopia Óptica

Estas análises tiveram como objetivo principal direcionar os experimentos de microscopia eletrônica de varredura. Esta observação preliminar da morfologia macroscópica dos filmes permitiu a antecipação de alguns resultados obtidos por MEV. Trabalhando com aumentos entre 10 e 1.000x foi possível detectar a presença de duas camadas distintas nos filmes: uma de aspecto regular e contínuo e outra descontínua, composta de estruturas pontuais dispersas sobre a lâmina e crescentes em dimensão com o tempo de deposição.

Para a condução das análises ópticas foi utilizado um microscópio óptico de reflexão Carl Zeiss Jena "Neophot 32" do Laboratório de Caracterização de Materiais do DEMA/FEM/UNICAMP.

III.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) elétrons são emitidos pela passagem de corrente elétrica em um filamento metálico e acelerados por uma diferença de potencial (ddp) aplicada entre o filamento e o espécime a ser analisado - ROCHOW (1978). Estes elétrons são colimados por múltiplas lentes condensadoras eletromagnéticas situadas no trajeto que separa o filamento da amostra produzindo um feixe eletrônico com energia da ordem de dezenas de KeV. Ao incidir na amostra, a interação elétrons-sólido dá origem a diversos sinais, associados aos fenômenos de espalhamentos elásticos e inelásticos que resultam deste impacto. A imagem pode ser formada pela seleção e envio de um destes sinais a um tubo de raios catódicos (tubo de TV-CRT) operado em sincronismo com o feixe eletrônico que está varrendo a amostra. Obtém-se assim uma correspondência ponto a ponto (sincronismo) e de intensidade (sinal) entre a amostra e a imagem na tela de TV.

Neste trabalho, empregamos sinais de "elétrons secundários" para formação de imagens e "raios-x" para microanálise química. No modo elétrons secundários, o contraste na imagem é dado tanto pela topografia da superfície como pela diferença de número atômico dos elementos químicos constituintes da amostra. Para a análise química, os sinais selecionados são os raios-x característicos destes elementos químicos, sendo a técnica correspondente denominada EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*). Neste caso, o sinal gerado é proporcional à quantidade em massa de cada elemento presente no espécime, permitindo a determinação da composição química do mesmo (estequiometria).

Os filmes de CdS obtidos foram analisados em dois aparelhos, dependendo do tipo de análise e da magnificação desejada. As análises por EDS, para cálculos de composição e estequiometria foram feitas em um MEV Cambridge Instruments "Cambridge Stereoscan" dotado de um analisador tipo ZAF. As análises morfológicas, modo elétrons secundários, foram conduzidas no MEV Cambridge quando se necessitava de aumentos maiores (>10.000x) e em um MEV JEOL "JXA-840" para se conseguir vistas laterais e aumentos menores que 10.000x. Ambos aparelhos estão situados no Laboratório de Caracterização de Materiais do DEMA/FEM/UNICAMP.

III.6.1 - Análises de Imagens

As imagens obtidas por elétrons secundários mostraram a presença de duas camadas distintas, confirmando os resultados revelados pela microscopia óptica: uma camada primária contínua, que chamaremos camada amorfa, sobre a qual depositou-se outra camada, de aspecto irregular e descontínua, formada por estruturas de formato semi-esférico, que chamaremos policristalina. Maiores detalhes serão apresentados no capítulo IV - Resultados e

Discussões. A partir destas imagens, determinou-se a dimensão das semi-esferas e a porcentagem de cobertura da camada amorfa pela policristalina.

A dimensão média das semi-esferas foi determinada a partir das imagens com 5.000x de magnificação, como indicado na equação (7).

$$D_m = \frac{1}{N \cdot A} \sum_{i=1}^n D_i \quad (7)$$

onde: D_m → Diâmetro médio;

D_i → Diâmetro da semi-esfera;

N → Números de semi-esferas;

A → Aumento.

A porcentagem de cobertura foi calculada através da equação (8) e o diâmetro médio obtido pela equação (7), contando-se o número de semi-esferas presentes em um quadrado de 20 x 20 mm sobreposto às imagens com 1.000x de aumento.

$$\%A_c = \frac{N \cdot A_{se} \cdot A}{A_q} \quad (8)$$

onde: $\%A_c$ → Porcentagem da área coberta;

A_{se} → Área média da semi-esfera ($\pi \cdot D_m^2 / 4$);

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

III.6.2 - Análises por EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*)

As medidas composicionais e estequiométricas feitas por EDS tiveram caráter qualitativo e também semi-quantitativo.

Foram analisados os filmes depositados por duas e seis horas, tendo-se feito seis medidas em cada amostra: três na camada amorfa e três na policristalina. Para isso, incidiu-se a sonda eletrônica sobre uma semi-esfera e posteriormente sobre o depósito amorfo, selecionando-se uma área apropriada que não estivesse coberta pelas semi-esferas. O cálculo foi feito dividindo-se a integral líquida resultante, correspondente às energias do espectro de raio-x característico de cada elemento, cádmio e enxofre, pela soma de ambas (integral do cádmio + integral do enxofre).

Pela tabela periódica, cádmio tem massa molar de 112,40 g enquanto o enxofre tem 32,06 g. CdS estequiométrico constitui-se pois, de 77,81% de cádmio em massa $[Mol_{Cd} / (Mol_{Cd} + Mol_S)]$ e 22,19% de enxofre em massa $\{1 - [Mol_{Cd} / (Mol_{Cd} + Mol_S)]\}$.

A camada amorfa apresentou composição próxima à estequiométrica, enquanto a policristalina mostrou composição não estequiométrica, com uma proporção de cádmio acima desta (ver capítulo IV - Resultados e Discussões).

III.7 - Microscopia Eletrônica de Transmissão

III.7.1 - Imagens por Elétrons Transmitidos

O princípio de geração do feixe eletrônico em um microscópio eletrônico de transmissão (MET) é similar ao de um MEV. Do mesmo modo, um filamento emite elétrons ao ser submetido à uma ddp em relação à amostra, sendo o feixe gerado colimado por lentes eletromagnéticas situadas na coluna do MET. A energia dos elétrons, neste caso, é tipicamente 4 vezes maior que a energia dos elétrons em um MEV, da ordem de uma centena de KeV, permitindo magnificações superiores e alta resolução - ROCHOW (1978). Em um MET, a imagem é formada pelos elétrons que passam através da amostra, ou elétrons transmitidos. O feixe resultante contém elétrons originais que não sofreram mudança de velocidade ou direção e elétrons que tiveram alguma ou ambas mudanças. A imagem é projetada em uma tela fluorescente localizada diretamente abaixo da amostra ou em um filme fotográfico.

O fato do feixe passar através da amostra requer que esta tenha uma espessura tal que permita a transmissão dos elétrons. Quando a amostra é um filme, uma técnica possível consiste em depositá-lo diretamente sobre a rede do MET, que servirá como suporte para o mesmo. A espessura típica usualmente empregada é da ordem de 1000 a 2000 Å para elétrons com 100 KeV de energia - CHOPRA (1969).

O contraste na imagem é o inverso do que ocorre no MEV. Elementos com densidade atômica maior trocam mais energia com os elétrons do feixe e provocam uma diminuição do sinal de saída, tornando a imagem mais escura nestes pontos.

Filmes de CdS foram depositados por 10 minutos sobre redes de cobre com recobrimento polimérico e observados em um MET Carl Zeiss Jena "CEM 902" do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Química da UNICAMP. As imagens obtidas apresentaram duas regiões distintas: uma clara, que domina a maior parte da imagem e correspondente à camada amorfa, e outra escura, que aparece em alguns pontos localizados estando associada às estruturas semi-esféricas policristalinas.

Em um MET é possível fazer a determinação da estrutura cristalográfica do filme pela aplicação da técnica de "difração de elétrons". Esta análise foi feita em ambas camadas, como veremos a seguir.

III.8 - Caracterização Estrutural

III.8.1 - Difração de Elétrons

Difração de elétrons é possível devido ao seu comportamento de onda mecânica e sua conformidade com a relação (9).

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (9)$$

onde: λ → Comprimento de onda dos elétrons;

h → Constante de Planck;

mv → Momento dos elétrons.

O comprimento de onda, λ , dos elétrons é dado em função da ddp V , em volts, a que são submetidos segundo a equação (10) - ANDREWS (1971).

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

A difração ocorre quando os elétrons caminham por sucessivos planos do sistema que diferem entre si por um número exato de comprimentos de onda. Os raios difratados deixam o plano com o mesmo ângulo θ em relação à normal com a superfície da amostra. Este comportamento é expresso pela "Lei de Bragg", equação (11).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}(\theta) \quad (11)$$

onde: n → Ordem de difração;

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

Os raios difratados são projetados no plano do filme fotográfico formando um padrão de difração composto de círculos ou anéis concêntricos. A indexação dos planos que provocaram difração é feita pela associação dos diâmetros dos anéis da figura de difração com as distâncias interplanares correspondentes, conforme a equação (12).

$$\frac{D_{anel} \cdot d_{hkl}}{2} = L \cdot \lambda \quad (12)$$

onde: D_{anel} → Diâmetro do anel da figura de difração;

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

A distância de trabalho, L , utilizada foi de 390 mm sendo o equipamento operado a uma tensão de 80 KV, o que significa um comprimento de onda de 0,0418 Å para os elétrons do feixe, conforme a equação (10).

A calibração da distância L é feita usando-se uma amostra, com parâmetro de rede conhecido, que forneça uma figura de difração com anéis finos e, preferencialmente, contínuos. Um procedimento recomendado consiste em evaporar a substância padrão sobre a amostra, ou em uma área adjacente a ela, obtendo-se dois padrões superimpostos ou em duas fotos diferentes sem refocar a imagem - ANDREWS (1971).

A partir das imagens do filme de 10 minutos, foram obtidos padrões de difração de elétrons correspondentes às duas regiões distintas. As análises desses padrões é que permitiram concluir que a região que aparece escura nas imagens do MET é de natureza policristalina, enquanto a região clara também possui uma estrutura policristalina, mas com menor cristalinidade. Para facilitar a identificação, esta região foi assumida como sendo amorfa.

III.8.2 - Difração de Raios-x

Em um difratômetro de pó, raios-x são produzidos pelo bombardeamento de um alvo metálico (anodo) por elétrons emitidos por um filamento aquecido (catodo) pela passagem de corrente elétrica através deste - CULLITY (1967). O anodo é mantido no potencial de terra, enquanto o catodo 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 pelo choque com os elétrons incidentes, há emissão de raios-x característicos do material do alvo com comprimento de onda particular.

A intensidade de um pico de difração, correspondente à determinado plano, depende basicamente do número de planos que satisfizeram a condição de difração, equação (11). Assim, quanto maior a cristalinidade do material, maior será a intensidade difratada. Este princípio permite determinar a orientação preferencial da estrutura cristalina do filme pela comparação entre as intensidades relativas dos picos presentes no espectro.

Para a realização das medidas, a amostra é colocada em um goniômetro que, girando sobre si, provoca variação do ângulo de incidência dos raios-x emitidos pelo alvo. Da mesma maneira que elétrons são difratados por um sólido cristalino (secção III.8.1), raios-x também o são. O espectro obtido apresentará picos em determinados ângulos que estão associados aos planos com distâncias interplanares que satisfizeram a "Lei de Bragg", equação (11).

A estrutura cristalográfica dos filmes de uma, seis e dezoito horas foi determinada em um difratômetro de raios-x Philips "PW1710" do Laboratório de Baixas Temperaturas do IFGW-UNICAMP, operando a 45 KV e 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. As distâncias interplanares, d_{hkl} , dos planos que provocaram difração foram calculadas pela equação (11) e comparadas aos dados das fichas da JCPDS .

Nos filmes de 6 e 18 horas foi constatada a presença de CdS em duas fases: fase α , hexagonal compacta (HCP) tipo wurtzita e fase β , cúbica tipo blenda de zinco (ver figura II.1) - SAVELLI (1979). A amostra de 1 hora não apresentou picos definidos, tendo um espectro característico de materiais com baixa cristalinidade ou amorfos.

III.9 - Medições de Espessura

As medições de espessura dos filmes de CdS foram feitas por perfilometria mecânica. Para tal, utilizou-se um perfilômetro Tencor Instruments "Alpha Step 2000" do Laboratório de Células Fotoeletroquímicas do IFGW-UNICAMP.

Neste tipo de medida, o filme é retirado da lâmina com auxílio de uma pinça, formando um degrau. É importante que o degrau seja feito com cuidado evitando-se riscar também o substrato. O equipamento é dotado de uma câmara que permite a localização deste degrau e acompanhamento da medida.

Encosta-se uma ponta de leitura sobre a superfície do filme, criando-se a referência. A ponta percorre então esta superfície "enxergando" o degrau provocado. O perfil traçado pela

mesma é registrado e impresso, lendo-se a altura medida diretamente no vídeo ou no perfil impresso.

Ocorre aumento da espessura até 6 h de reação, após o que, a taxa de crescimento cai sensivelmente, atingindo o filme a espessura máxima após 18 h.

III.10 - Análise Óptica

Medidas de transmitância e refletância foram feitas em um espectrofotômetro Perkin Elmer "Lambda 9" entre 400 nm e 1800 nm, no Laboratório de Ensino de Óptica do IFGW-UNICAMP. Devido à refletância dos filmes se dar de forma difusa, houve necessidade de utilização de uma esfera integradora para detecção dos raios refletidos.

O esquema de medição da transmitância é mostrado na figura III.2.

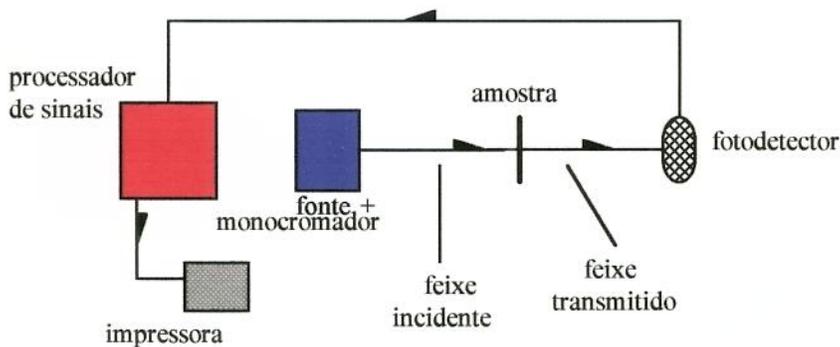


Fig. III.2 - Representação esquemática da medição da transmitância

Nas medições de transmitância a amostra é fixada a um suporte recebendo a incidência do feixe de medida sobre o filme. A luz que a ultrapassa incide em um fotodetector situado atrás da mesma. Para a calibração do espectrofotômetro é feita uma medida de transmitância com o feixe passando livre pelo ar e incidindo no fotodetector. Adota-se o valor assim obtido como 100% e a transmitância da amostra é dada em relação a estes valores. Mede-se também a transmitância do substrato, que será descontada dos valores da amostra (filme/substrato), de acordo com o esquema da figura III.3 e as equações (13) a (16).

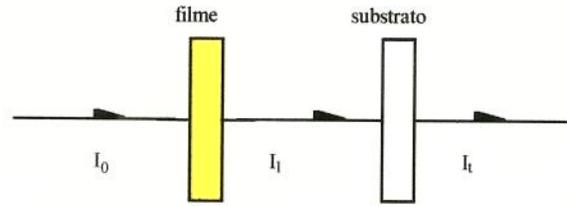


Fig. III.3 - Esquema para o cálculo da transmitância

$$I_1 = I_0 \cdot T_f \quad (13)$$

$$I_t = I_1 \cdot T_s = I_0 \cdot T_s \cdot T_f \quad (14)$$

$$T_m = \frac{I_t}{I_0} = T_s \cdot T_f \quad (15)$$

onde: T_m → Transmitância medida;

I_t → Intensidade transmitida (medida);

I_0 → Intensidade incidente;

T_f → Transmitância do filme;

T_s → Transmitância do substrato(vidro).

Da equação (15) temos então que a transmitância do filme, T_f , é dada por:

$$T_f = \frac{T_m}{T_s} \quad (16)$$

No caso da refletância, a amostra é colocada dentro de uma câmara fechada (esfera integradora), sendo que o feixe incidente passa por uma abertura da esfera situada na face oposta à da amostra. A luz refletida incide em vários fotodetectores situados em diferentes posições dentro da câmara.

Quando ocorre reflexão especular, o ângulo formado entre o raio refletido e a reta normal à superfície da amostra é igual ao ângulo formado entre o raio incidente e a normal a esta mesma superfície. Nesta mesma posição angular, há na câmara um fotodetector que pode ser desligado, permitindo a medida apenas da refletância difusa. Os filmes aqui analisados mostraram pequena diferença entre a refletância difusa e a total. A figura III.4 mostra o esquema simplificado da esfera integradora.

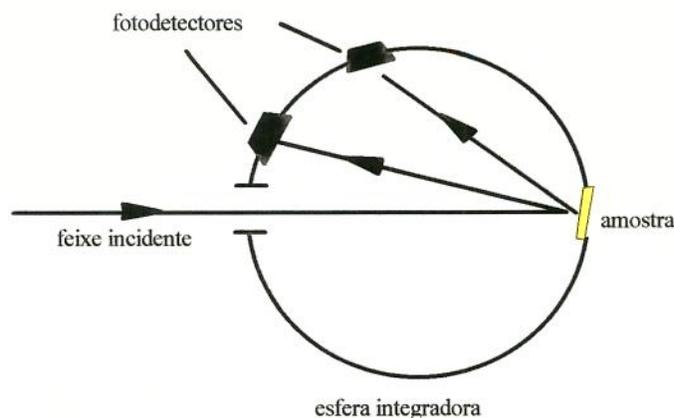


Fig. III.4 - Esquema da esfera integradora

O suporte da amostra é dotado de um fundo negro que não deveria refletir. Contudo, medidas realizadas mostraram que este reflete cerca de 10% da radiação incidente e, do mesmo modo que a refletância do substrato, esta fração acaba se somando à refletância total da amostra.

Para reduzir este efeito, mediu-se a refletância do (substrato + fundo negro), sendo esta descontada da refletância da amostra. Este procedimento permite maior precisão dos dados de refletância do filme. A referência utilizada é um anteparo branco considerado totalmente refletor. É feita uma medida de refletância deste anteparo para calibração do espectrofotômetro e as medições subsequentes são referenciadas a esta. As considerações feitas para o cálculo da refletância dos filmes estão ilustradas no esquema da figura III.5, de onde derivam as equações (17) a (26).

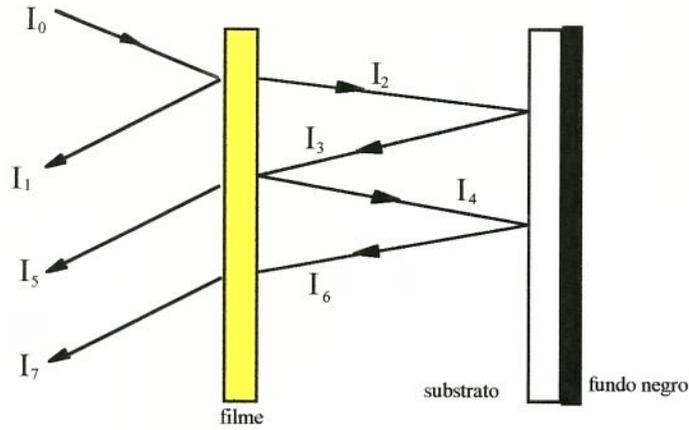


Fig. III.5 - Representação esquemática para o cálculo da refletância do filme

$$I_1 = I_0 \cdot R_f \quad (17)$$

$$I_2 = I_0 \cdot T_f \quad (18)$$

$$I_3 = I_2 \cdot R_c = I_0 \cdot T_f \cdot R_c \quad (19)$$

$$I_4 = I_3 \cdot R_f = I_0 \cdot T_f \cdot R_c \cdot R_f \quad (20)$$

$$I_5 = I_3 \cdot T_f = I_0 \cdot T_f^2 \cdot R_c \quad (21)$$

$$I_6 = I_4 \cdot R_c = I_0 \cdot T_f \cdot R_c^2 \cdot R_f \quad (22)$$

$$I_7 = I_6 \cdot T_f = I_0 \cdot T_f^2 \cdot R_c^2 \cdot R_f \quad (23)$$

onde: R_f → Refletância do filme;

T_f → Transmitância do filme;

R_c → Refletância do conjunto substrato/fundo negro.

A intensidade da radiação refletida medida, é dada aproximadamente por:

$$I_{ref} \cong I_1 + I_5 + I_7 = I_0 (R_f + T_f^2 \cdot R_c + T_f^2 \cdot R_c^2 \cdot R_f) \quad (24)$$

e

$$R_m \cong \frac{I_{ref}}{I_0} \cong R_f (1 + T_f^2 \cdot R_c^2) + T_f^2 \cdot R_c \quad (25)$$

onde $R_m \cong I_{ref} / I_0$ é a refletância medida. Isolando-se R_f temos:

$$R_f \cong \frac{R_m - T_f^2 \cdot R_c}{(1 + T_f^2 \cdot R_c^2)} \quad (26)$$

O espectrofotômetro utilizado é dotado de dois fotodetectores que atuam em faixas diferentes de comprimento de onda: acima e abaixo de 860 nm. Assim, os espectros obtidos apresentam um salto neste ponto, correspondente a esta troca. Este ponto é posteriormente extraído dos gráficos.

Quando luz incide sobre a superfície de um filme fino, uma parte é refletida e outra transmitida. A luz que entra no filme sofre absorção ao caminhar por este e, ao incidir na superfície oposta, é novamente refletida e transmitida, originando múltiplas reflexões internas. Na análise óptica de um filme fino, estes fenômenos devem ser considerados.

Para um filme com espessura x , coeficiente de absorção α e refletância R , sofrendo a incidência de luz com intensidade I_0 , a radiação que atravessa a primeira interface é $(1 - R)I_0$, a radiação que chega à segunda interface é $(1 - R)I_0 \exp(-\alpha x)$ e somente uma fração $(1 - R)(1 - R)I_0 \exp(-\alpha x)$ emerge. A porção refletida na interface às vezes retorna, mas, consideravelmente, atenuada - PANKOVE (1975). Estas múltiplas reflexões internas estão ilustradas na figura III.6.

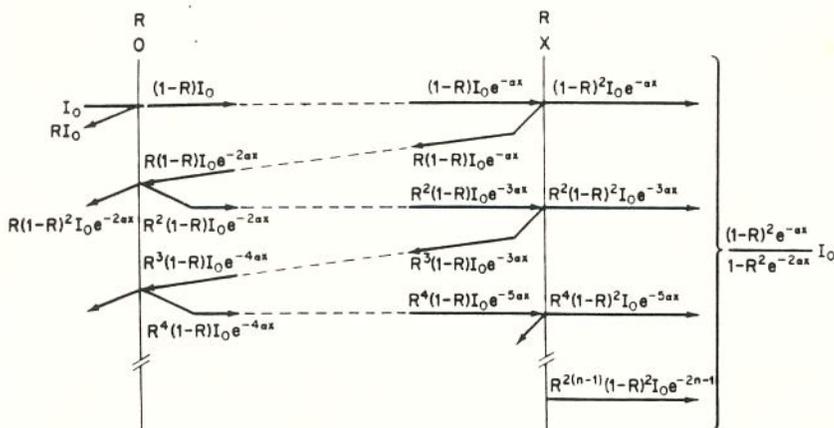


Fig. III.6 Diagrama de múltiplas reflexões internas em um filme fino

Cabe mencionar que o equacionamento derivado deste esquema supõe que haja planicidade e paralelismo entre as duas superfícies do filme. Embora as amostras empregadas neste estudo em muitos casos não satisfaçam o primeiro quesito, tanto os resultados relativos, assim como os absolutos, mostraram-se bastante confiáveis, o que será visto no capítulo IV - Resultados e Discussões.

A transmitância total do filme, T_f , é dada então por:

$$T_f = \frac{(1 - R_f)^2 \exp(-\alpha x)}{1 - R_f^2 \exp(-2\alpha x)} \quad (27)$$

Materiais semicondutores têm índice de refração complexo dado por:

$$n_c = n - ik \quad (28)$$

onde: n_c → Índice de refração complexo;

n → Parte real de n_c ;

k → Parte imaginária de n_c , chamada "coeficiente de extinção";

O coeficiente de extinção, k , é um fator de perda associado à capacidade de absorção do meio. Quando a condutância do meio tende a zero, como em materiais isolantes, o coeficiente de extinção k tende a zero. O material torna-se, então, transparente.

Para incidência normal provindo do ar, o coeficiente de reflexão do filme, ou refletância, R_f , relaciona-se ao índice de refração por:

$$R_f = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (29)$$

O coeficiente de extinção, k , relaciona-se ao coeficiente de absorção, α , como segue:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (30)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz incidente.

Para o cálculo das propriedades ópticas, mede-se a transmitância, a refletância e a espessura da amostra, além da transmitância e refletância do substrato. Das equações (16) e (26) obtém-se a transmitância e a refletância do filme. Substituindo estes valores na equação

(27), extrai-se o coeficiente de absorção. Calculado α , k pode ser calculado pela equação (30) e n pela equação (29).

Em geral, escreve-se o coeficiente de absorção como uma função da energia do fóton incidente, assim:

$$\alpha = \frac{A}{hv} (hv - Eg)^m \quad (31)$$

onde: $A \rightarrow$ Constante associada às diferentes transições;

$m \rightarrow$ Constante que indica a natureza da transição óptica ocorrida;

$Eg \rightarrow$ Energia do *gap* óptico.

A constante m relaciona-se ao tipo de transição eletrônica apresentada pelo material, assumindo os valores 1/2, 2, 3/2 e 3 para transições diretas permitidas, indiretas permitidas, direta proibida e indireta proibida.

Então:

$$\ln \alpha = \ln A - \ln hv + m \ln (hv - Eg) \quad (32)$$

$$\frac{d(\ln \alpha)}{d(hv)} = \frac{-1}{hv} + \frac{m}{(hv - Eg)} \quad (33)$$

A equação (33) sugere que um gráfico de $\ln \alpha$ vs hv indicará uma descontinuidade em $hv = Eg$, possibilitando a obtenção do valor de Eg pelo prolongamento e intersecção da reta tangente à borda de absorção com o eixo das abcissas - BHATTACHARYYA (1992).

De posse do valor de Eg , m pode ser facilmente extraído pela inclinação da reta obtida ao traçar-se $\ln(\alpha hv)$ vs $\ln(hv - Eg)$, permitindo a determinação do tipo de transição eletrônica presente (*gap* direto ou indireto).

A obtenção do valor da Eg pelo método descrito acima é bastante incomum. Geralmente utiliza-se um gráfico de $(\alpha hv)^2$ por hv , extrapolando-se a reta obtida para $\alpha = 0$ como sugere a equação (34). Neste caso o *gap* é suposto direto ($m = 1/2$).

$$(\alpha hv)^2 = A^2 (hv - Eg) \quad (34)$$

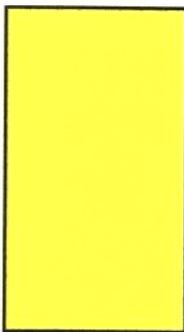
Por conveniência confirmamos a natureza do *gap* pelo primeiro método e, posteriormente, extraímos o valor da Eg pelo segundo.

Capítulo IV

Resultados e Discussões

IV.1 - Introdução

As imagens abaixo ilustram a aparência dos filmes obtidos, depositados por 1 e 18 horas, com coloração variando do amarelo claro ao alaranjado escuro, típicas das amostras com estes tempos de deposição - figuras IV.1a e b respectivamente.



a) 1 hora



b) 18 horas

Fig IV.1 Imagens ilustrativas de filmes de CdS

IV.11 - Nucleação, Crescimento, Morfologia, Taxas e Espessura

A figura IV.2 mostra a espessura média dos filmes de CdS em função do tempo de reação.

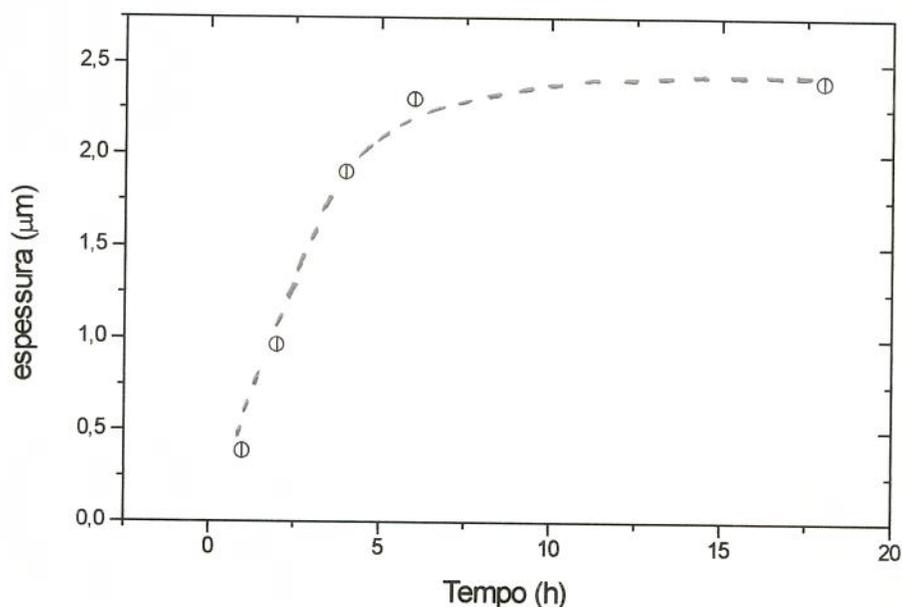


Fig. IV.2 Espessura média dos filmes em função do tempo de reação

A espessura aumenta nitidamente até 6 horas de reação, praticamente não variando até 18 horas. O valor máximo atingido foi de 2,4 µm. Estes resultados são diferentes dos obtidos por MONDAL (1983), onde a espessura chega a atingir 3,0 µm após 18 horas, sem ocorrer o patamar em 6 horas. No trabalho de Mondal, coloca-se verticalmente uma lâmina de vidro dentro do béquer, enquanto no nosso caso colocam-se duas lâminas inclinadas com uma das superfícies cobertas por esmalte. Analisa-se sempre o filme depositado na superfície inferior da lâmina. Este procedimento experimental provavelmente leva a taxas de deposição e espessuras finais menores, explicando as diferenças nos resultados.

O comportamento da curva da figura IV.2 pode ser facilmente entendido pela associação com o desenvolvimento da morfologia dos filmes, ilustrado nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da figura IV.3.



a) amostra de 1 hora (A=11.000x)



b) amostra de 4 horas (A=5.500x)



c) amostra de 6 horas (A=2.200x)



d) amostra de 18 horas (A=5.500x)

Fig. IV.3 Micrografias de MEV

A imagem da figura IV.3a corresponde a um filme de 1 hora e mostra claramente a existência de duas camadas com morfologias distintas: um depósito primário, de aspecto contínuo e coloração acinzentada e um secundário, sobreposto a este, constituído de estruturas semi-esféricas distribuídas pelo substrato e de tonalidade mais clara. Adiantando alguns resultados, chamaremos a camada primária de amorfa e a secundária de policristalina, o que veremos mais adiante no texto.



Fig. IV.4 Vista lateral de um filme de 4 horas
(A=4.000x)

Entre 1 e 6 horas o processo dominante é a nucleação e crescimento das semi-esferas, que passam a aglomerar-se. Isto pode ser constatado pela comparação das figuras IV.3a, b e c. Com o crescimento e a aglomeração, ou macrocoalescência, as semi-esferas perdem o formato geométrico definido, formando um filme contínuo, como o que aparece na figura IV.3d. Após 6 horas, continua havendo nucleação e crescimento destas estruturas, mas, conforme indica o gráfico da figura IV.5, o filme policristalino já cobriu cerca de 80% do amorfo. Os espaços restantes estão distribuídos pela superfície e as novas estruturas nucleadas aglomeram-se rapidamente.

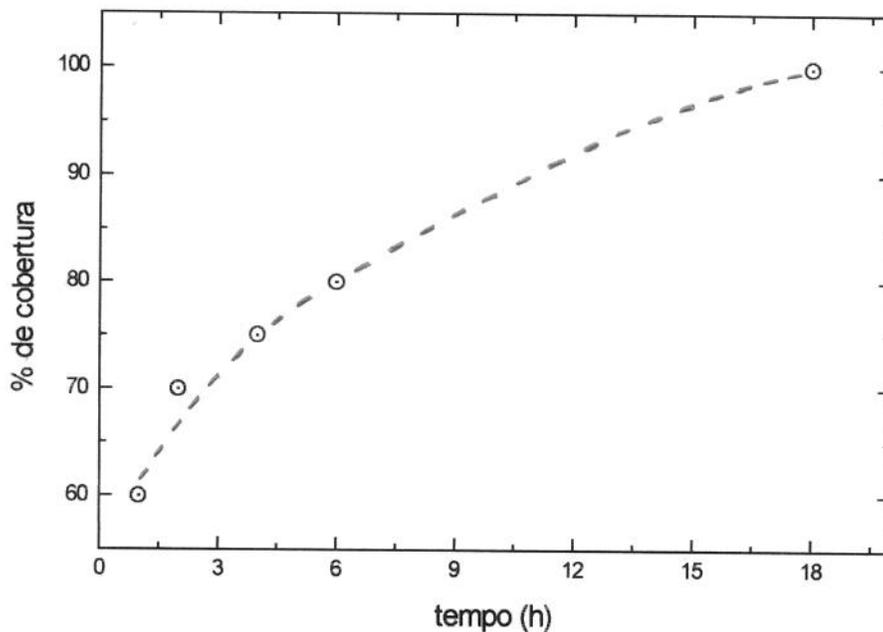


Fig. IV.5 Porcentagem de cobertura da camada amorfa pela policristalina

Voltando à figura IV.2, associemos os pontos correspondentes aos depósitos de 1, 6 e 18 horas às figuras IV.3a, c e d respectivamente. Como relatado acima, até 6 horas as semi-esferas crescem em dimensão e se aglomeram. Este crescimento está representado pela figura IV.6. Durante essa fase, a espessura do filme é dada pela média da altura das semi-esferas. Após 6 horas, já não há mais crescimento em altura. Com o aumento da cobertura do filme amorfo e o fenômeno de macrocoalescência, a espessura praticamente não varia, o que explica o patamar da figura IV.2 entre 6 e 18 horas.

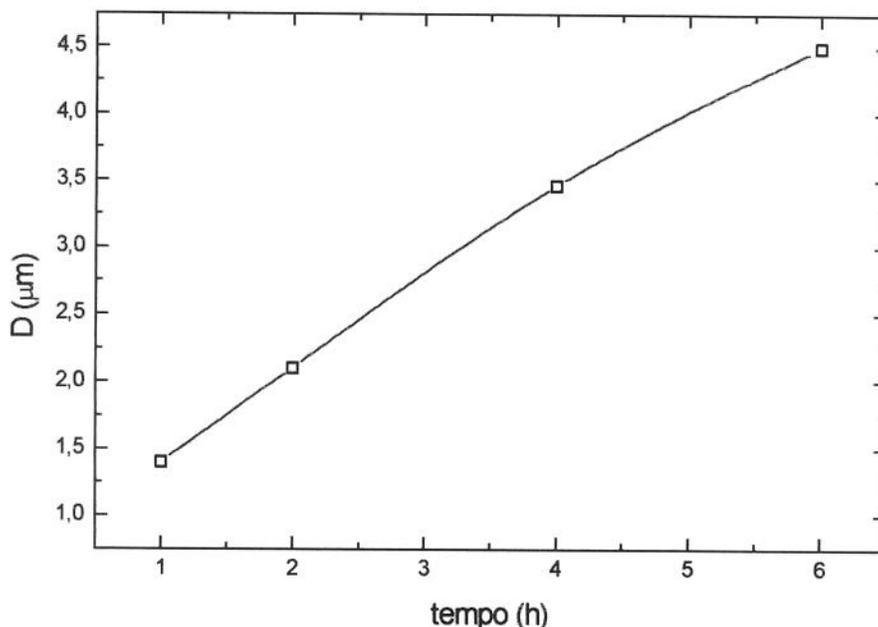


Fig. IV.6 Variação do diâmetro das semi-esferas com o tempo de deposição

A nucleação destes dois tipos de estruturas parece estar relacionada à existência de três processos diferenciados de nucleação: a) nucleação heterogênea de CdS sobre vidro, levando à formação da camada amorfa, b) nucleação homogênea de CdS sobre a camada amorfa e c) nucleação homogênea de partículas coloidais de CdS na solução, que posteriormente são adsorvidas ao substrato. Os dois primeiros processos corresponderiam a nucleações tipo íon-íon de Cd^{+2} e S^{-2} junto ao substrato ou à camada amorfa. O terceiro seria resultante da nucleação de um precipitado na solução devido à presença de não homogeneidades locais (algumas impurezas sólidas) que excederiam ao produto de solubilidade - KAUR (1980). Segundo este mesmo autor, filmes de CdS crescidos em solução a partir do complexo $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ teriam nucleação preferencialmente tipo íon-íon, quando a solução é agitada e nucleação pela adsorção de colóides e aglomerados de CdS quando não agitada. Filmes formados pela nucleação de colóides teriam reflexão difusa, o que acontece no nosso caso. Nucleação íon-íon seria facilitada pela presença de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ na solução, que formaria uma primeira camada catalítica na lâmina de vidro. A partir da adsorção de íons S^{-2} , esta camada seria convertida em CdS. A presença de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ na lâmina não foi verificada, mas tanto Cd^{+2} como OH^- estão presentes na solução, possibilitando esta ocorrência.

Alguns filmes foram depositados sobre ITO (óxido de índio-estanho) para averiguar a influência da cristalinidade na formação das duas camadas. Mesmo em substrato policristalino ocorre esta formação, o que permite descartar a possibilidade de influência da cristalinidade do substrato na ocorrência deste fenômeno.

IV.3 - Estequiometria e Estrutura Cristalográfica

Os resultados de EDS indicaram que a camada amorfa é composta de 70% a 75% em massa de cádmio e 30% a 25% em massa de enxofre, enquanto a policristalina tem entre 87% e 90% em massa de cádmio e 13% e 10% em massa de enxofre. CdS estequiométrico constitui-se de 77,81% e 22,19% em massa de cádmio e enxofre, respectivamente. Na interpretação quantitativa, é preciso considerar um erro associado à não utilização de padrões na análise por EDS. Mesmo considerando esta imprecisão, os dados mostraram que o depósito amorfo é constituído de CdS com composição próxima à estequiométrica, enquanto que o policristalino é nitidamente não estequiométrico.

A figura IV.7 mostra a micrografia de um filme de 10 minutos obtida por microscopia eletrônica de transmissão. O contraste aqui é dado pela diferença de densidade atômica entre as duas regiões. A região mais escura corresponde às estruturas semi-esféricas da camada policristalina e a mais clara à amorfa. 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.

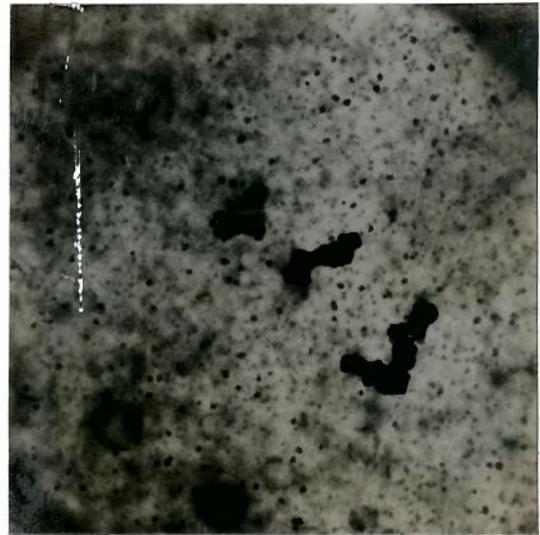


Fig. IV.7 Micrografia de MET (A=12.000x). Filme de 10 minutos

As figuras de difração de elétrons correspondentes a estas duas regiões são apresentadas na figura IV.8.

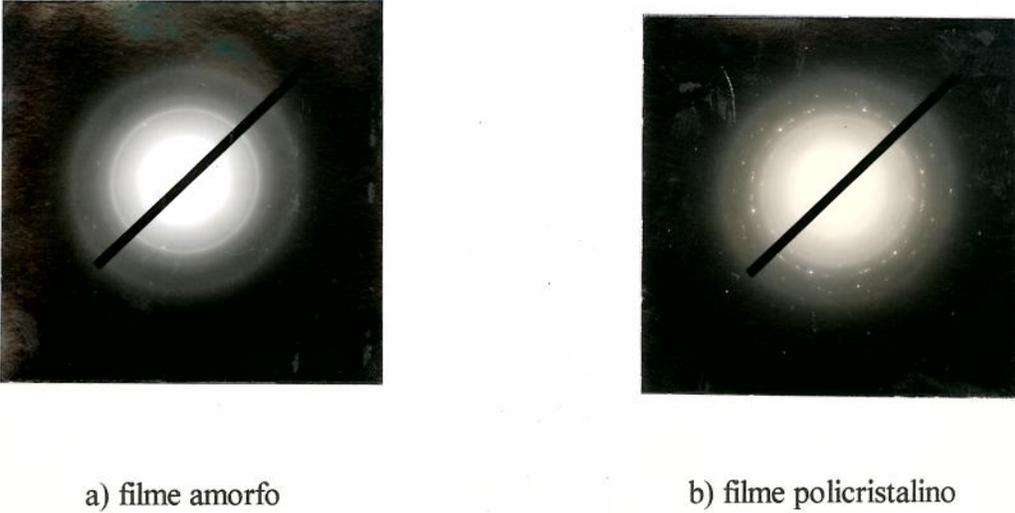


Fig IV.8 Padrões de difração de elétrons

As tabelas IV.1 e IV.2 mostram a possível correspondência entre os valores de d_{hkl} calculados pela equação (12), capítulo III, a partir dos diâmetros dos anéis extraídos das figuras de difração, e os valores de d_{hkl} fornecidos pelo catálogo fonte da JCPDS.

Possível identificação com JCPDS d (Å)			
D_{anel} (mm)	d calculado (Å)	CdS- α	CdS- β
13,0	2,51	2,450 (102)	-----
17,5	1,86	1,898 (103)	-----
19,0	1,72	1,731 (201)	1,753 (311)
22,5	1,45	-----	1,453 (400)
27,0	1,21	1,2247 (204)	-----
30,0	1,09	1,0743 (205)	-----

Tabela IV.1 - Dados de difração de elétrons da camada primária (amorfa)

Possível identificação com JCPDS d (Å)			
D_{anel} (mm)	d calculado (Å)	CdS- α	CdS- β
13,0	2,51	2,450 (102)	-----
19,0	1,72	1,731 (201)	1,753 (311)
20,5	1,59	1,581 (202)	-----
23,0	1,42	-----	1,453 (400)
26,5	1,23	1,2247 (204)	-----
30,5	1,07	1,0743 (205)	-----
33,0	0,99	0,9881 (222)	0,985 (531)
39,5	0,83	0,8315 (403)	0,887 (533)

Tabela IV.2 - Dados de difração de elétrons da camada secundária (policristalina)

Examinando as tabelas acima, percebe-se que ambas camadas mostraram ocorrência de CdS policristalino em duas fases: fase α , HCP tipo wurtzita e fase β , cúbica tipo *zinc blend*. Entretanto, comparando as tabelas IV.1 e IV.2, vemos que, na camada primária, menos planos satisfizeram a Lei de Bragg enquanto na figura IV.8a, correspondente ao padrão de difração desta camada, os anéis parecem desfocados, formando halos espessos. Esta é uma característica típica de materiais amorfos ou com pouca cristalinidade - CHOPRA (1969). Segundo ANDREWS (1971) isto também é uma indicação da ocorrência de espalhamento inelástico ou espalhamento elástico decorrente de imperfeições. A largura do anel difratado depende da largura dos feixes difratados, do tamanho de grão, da espessura e do tipo de tensão (tração ou compressão) presente na amostra, variação da energia dos elétrons incidentes durante a exposição e do tamanho de grão da emulsão da foto. Quando poucos cristalitos satisfazem a Lei de Bragg, os anéis tornam-se descontínuos, resultando círculos pontilhados que caracterizam um material policristalino. Esta é a característica marcante no padrão de difração da camada secundária, figura IV.8b. A presença de falhas de empilhamento provoca alteração na forma dos pontos da figura de difração, tornando-os alongados. A ocorrência de orientação preferencial torna os anéis encurvados. Estas características não foram observadas, indicando ausência destes dois fenômenos.

Do que foi colocado temos: ambas camadas são constituídas de CdS policristalino em duas fases, wurtzita e *zinc blend*. O depósito primário se mostrou pouco cristalino, o que é indicado pela formação de halos na figura de difração, constituindo, pois, um filme amorfo. A estrutura semi-esférica, constituinte da segunda camada, apresentou um padrão de difração típico de policristal e a denominamos policristalina.

Filmes de CdS depositados por *spray* sobre substrato amorfo são altamente policristalinos, se a solução é composta de cloreto de cádmio e tiouréia. Entretanto, substituindo-se cloreto por acetato de cádmio, os filmes tornam-se amorfos - CHAMBERLIN (1966). O grau de cristalinidade depende também da temperatura do substrato, enquanto a orientação preferencial depende da razão iônica de cádmio e enxofre.

Outros autores, como PAVASKAR (1977) e SEBASTIAN (1993), relatam a ocorrência de amorfização ocasionada por dopagem em filmes de CdS depositados por CBD .

De acordo com a literatura consultada, parece ser um fato original a obtenção de filmes finos de CdS por CBD com estrutura amorfa sem que o material tenha sido dopado intencionalmente.

A caracterização estrutural por difração de elétrons só é possível para filmes com espessura da ordem de 1.000 a 2.000 Å para elétrons com 100 KeV de energia - CHOPRA (1969). A estrutura cristalográfica dos filmes de CdS como obtidos sobre substrato de vidro foi determinada através dos espectros difração de raios-x apresentados a seguir na figura IV.9.

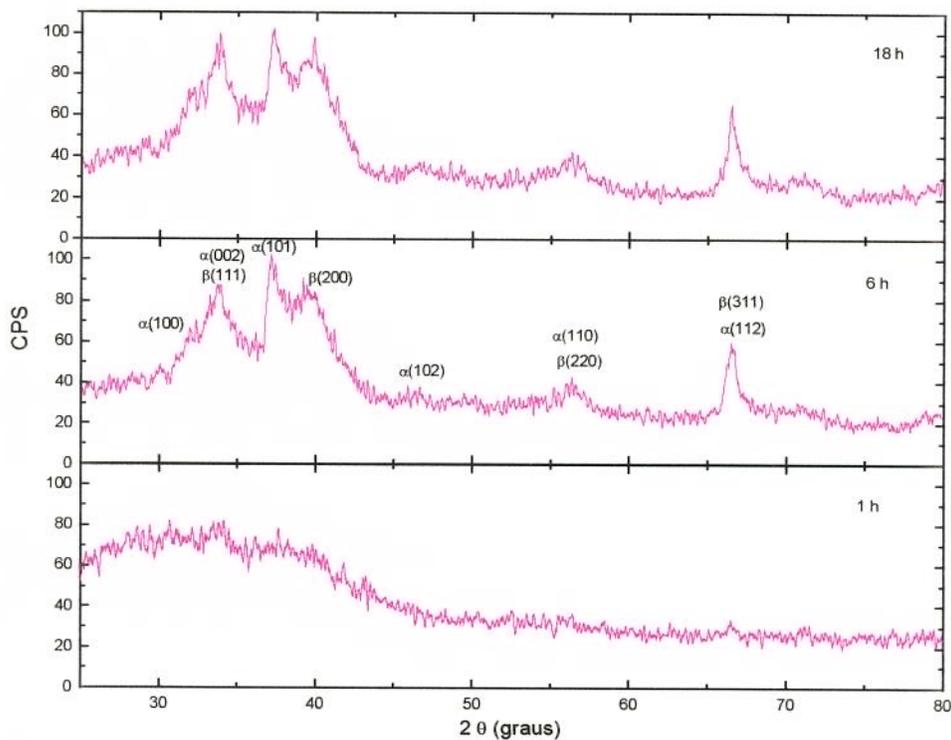


Fig. IV.9 - Difractogramas dos filmes de 1, 6 e 18 horas

A tabela IV.3 correlaciona os valores de d_{hkl} calculados pela "Lei de Bragg", equação (11) da seção III.8.1 com os d_{hkl} fornecidos pelo catálogo da JCPDS para o filme de 6 horas. O filme de 18 horas apresentou os mesmos picos, e conseqüentemente a mesma estrutura, como mostra a figura IV.9 acima.

2 θ °	d observado (Å)	Possível identificação com JCPDS d (Å)	
		CdS- α	CdS- β
32,07	3,50	3,58 (100)	-----
33,59	3,35	3,36 (002)	3,36 (111)
37,28	3,03	3,16 (101)	-----
39,85	2,84	-----	2,90 (200)
46,67	2,44	2,45 (102)	-----
56,30	2,05	2,068 (110)	2,058 (220)
66,49	1,76	1,761 (112)	1,753 (311)

Tabela IV.3 - Dados de difração de raios-x: filme de 6 horas

O filme de menor espessura, $\approx 0,4 \mu\text{m}$, depositado por uma hora, não apresentou picos de difração diferenciados, impossibilitando a determinação da estrutura cristalográfica. Como já relatado neste capítulo, o depósito primário é pouco cristalino e o consideramos amorfo, sendo o secundário policristalino. Pela figura IV.5, em uma hora a camada policristalina cobre $\approx 60\%$ da amorfa. A ausência de picos deve-se, pois, à baixa cristalinidade do filme, aliada a pequena espessura deste.

Os difratogramas de raios-x dos filmes depositados por 6 e 18 horas, $\approx 2,3 \mu\text{m}$, indicaram a presença de CdS policristalino constituído de duas fases: CdS com estrutura hexagonal compacta(HCP) tipo Wurtzita, fase α , e CdS com estrutura cúbica tipo *zinc blend*, fase β , sem orientação preferencial. Estes resultados confirmam a identificação cristalográfica obtida por difração de elétrons, sendo semelhantes aos observados por MONDAL (1983). Mostraram também que, após uma hora, mesmo estando o substrato 60% coberto pelo depósito policristalino, o filme ainda apresenta baixa cristalinidade, insuficiente para ser

detectada nestes experimentos. Filmes finos de CdS depositados a partir de complexo tetra-amônio também podem apresentar mistura de fases α e β , como mostrou KAUR (1980).

Em resumo, com base nos resultados apresentados, os filmes de CdS obtidos são compostos de duas camadas: uma amorfa, depositada primeiramente, e outra policristalina formada posteriormente, sendo a primeira mais estequiométrica. 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.

IV.4 - Óptica

Dando sequência à apresentação dos resultados, serão expostos agora os dados relativos ao comportamento óptico dos filmes.

As figuras IV.10 e IV.11 mostram respectivamente os espectros de transmitância e refletância típicos das amostras empregadas neste estudo. Da maneira esperada, os valores de transmitância decrescem com o aumento do tempo de deposição, ou seja, com o aumento da espessura e da cobertura dos filmes.

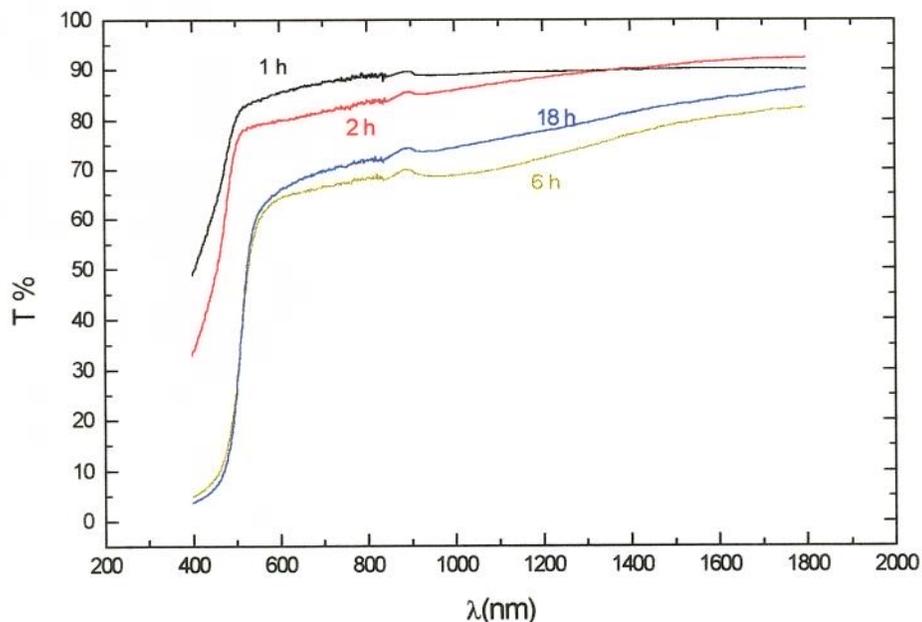


Fig. IV.10 - Espectros de transmitância das amostras de 1, 2, 6 e 18 horas

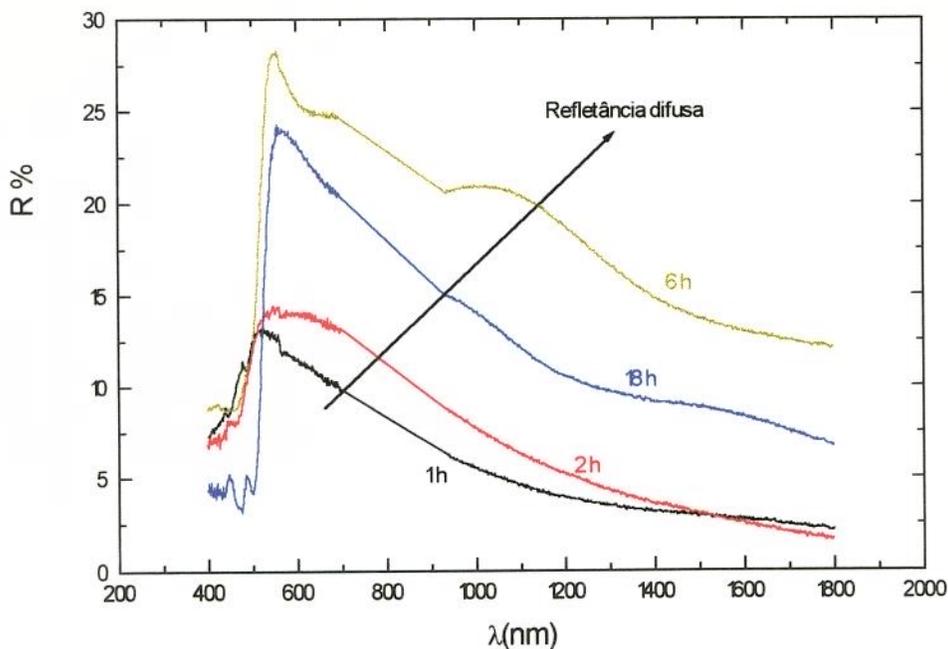


Fig. IV.11 - Espectros de refletância total das amostras de 1, 2, 6 e 18 horas

A refletância apresenta comportamento inverso ao da transmitância. Este efeito é gerado não só pela diferença de espessura dos filmes, mas também pelo aumento da reflexão difusa decorrente das mudanças morfológicas ocorridas durante a deposição. A redução da refletância após 6 horas parece ter sido ocasionada pela maior uniformidade (diminuição da reflexão difusa) gerada pela macrocoalescência das semi-esferas.

Os filmes mostraram-se mais transparentes que os obtidos por NAIR (1987) e (1988). Isto deve-se provavelmente por Nair inserir as lâminas de vidro verticalmente e atadas costa a costa, mantendo a solução sempre agitada. Este procedimento permitiria a obtenção de maiores taxas de deposição (maior cobertura do substrato), levando os filmes a serem menos transparentes.

As curvas da figura IV.12 e IV.13 mostram a dispersão do índice de refração, n , e do coeficiente de extinção, k , em função do comprimento de onda da luz incidente.

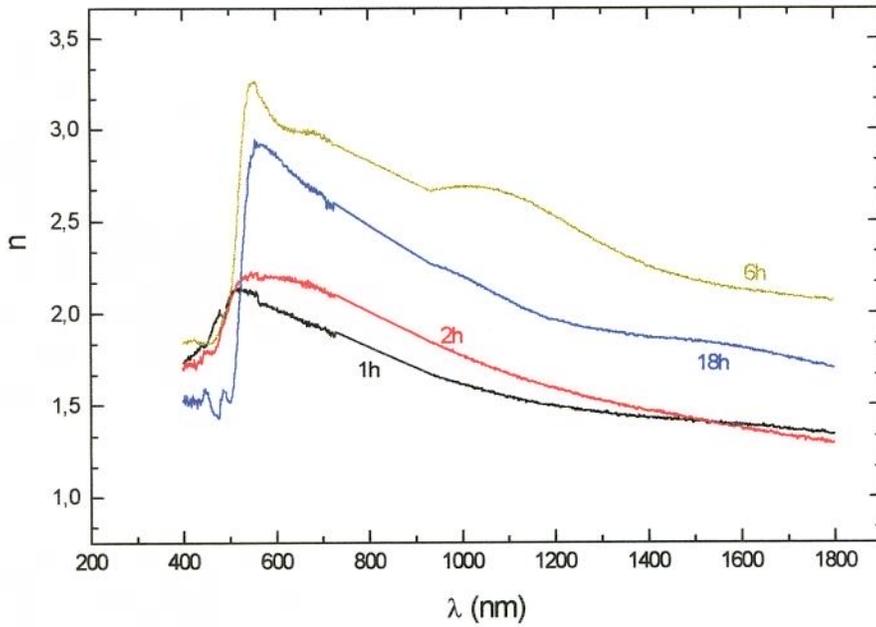


Fig. IV.12 Gráficos de n em função de λ para filmes de 1, 2, 6 e 18 horas.

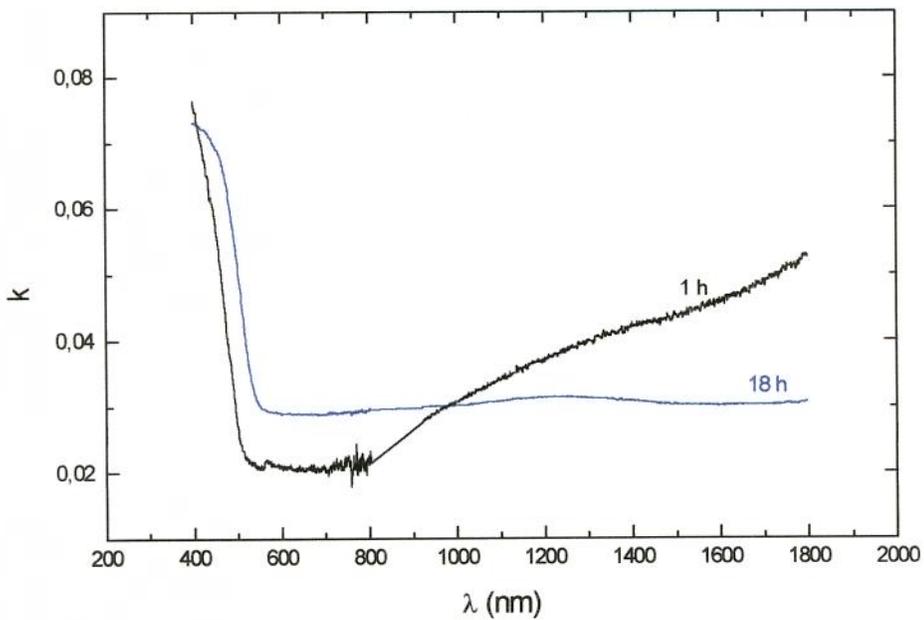


Fig. IV.13 Dependência de k com o comprimento de onda, λ
Filmes de 1 e 18 horas

Os valores de n e k encontrados variaram com o tempo de deposição. Como o índice de refração está diretamente relacionado à refletância do filme - equação (29) do capítulo III - o comportamento é análogo. Para CdS em forma de *bulk*, $n = 2,5$ a 520 nm - PANKOVE (1975). Neste trabalho, n variou entre 2,0 e 2,6 a 520 nm. TEPEHAN (1993) e BHATTACHARYYA (1993) obtiveram filmes finos de CdS por evaporação térmica com n e k variando com a taxa de deposição, acima e abaixo de 2,5. Os valores de k são bastante baixos ($< 0,08$) indicando que as amostras são pouco absorvedoras.

As curvas do coeficiente de absorção, α , em função da energia do fóton incidente estão apresentadas na figura IV.14

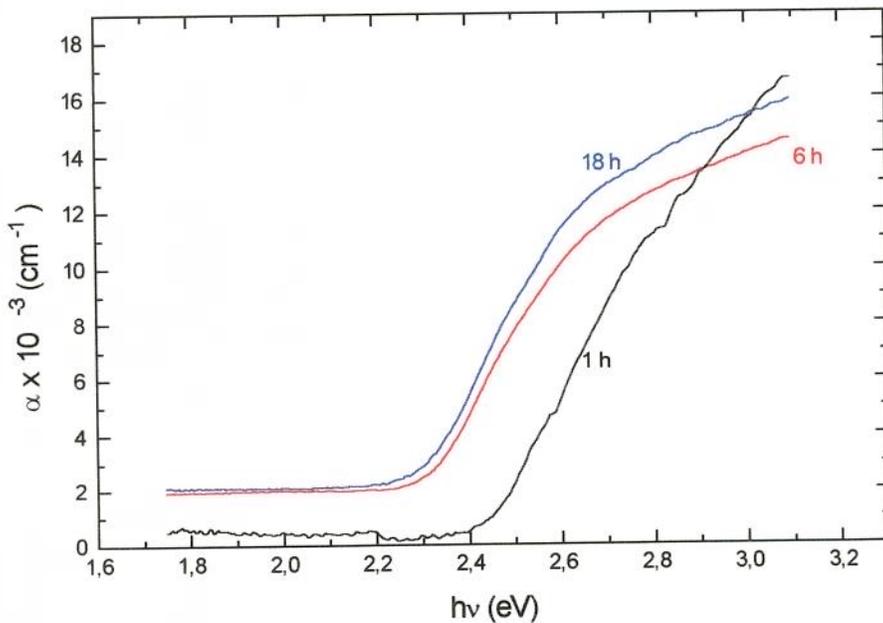


Fig. IV.14. Curvas de α em função de $h\nu$ para filmes de 1, 6 e 18 horas.

Podemos distinguir duas regiões nesta figura: região I) a energia do fóton é menor que aproximadamente 3,0 eV e região II) os fótons têm energia maior que 3,0 eV. Na primeira região o filme de uma hora absorve menos que os de 6 e 18 horas, havendo inversão deste comportamento na região II. Este comportamento pode ser entendido em termos das alterações estruturais e dimensionais por que passa o material depositado.

Filmes semicondutores amorfos normalmente apresentam maior absorbância que policristalinos - MOTT (1979) - exigindo menor espessura para a obtenção de valores equivalentes. Assim, enquanto a energia dos fótons é menor que a energia do *gap* do filme de uma hora (2,55 eV, como veremos adiante), os depósitos mais cristalinos de 6 e 18 horas absorvem maior quantidade de luz, pois, além de mais espessos, têm um valor de energia do

gap menor (2.36 eV). Quando a energia luminosa incidente passa de 2.55 eV, a absorbância do depósito de uma hora aumenta rapidamente, suplantando a absorção dos filmes depositados por mais tempo. Deste modo, apesar da menor espessura do filme de uma hora, este tem absorbância maior que os outros dois por ser praticamente amorfo. Este fato sugere que o depósito policristalino induz cristalinidade na camada amorfa, pois era de se esperar que o filme de 18 horas, sendo dotado das duas camadas e ambas sendo contínuas, fosse capaz de absorver maior quantidade de fótons com energia superior à energia do *gap*, o que não aconteceu. Os filmes obtidos por DESHMUKH (1990) e TEPEHAN (1993), depositados quimicamente utilizando CdSO_4 como fonte de íons Cd^{+2} e por evaporação térmica, respectivamente, apresentaram absorbância maior.

Como pode-se observar pela figura IV.15 a seguir, os filmes mostraram variação da energia do *gap*, E_g , de 2,36 a 2,55 eV. Estes valores foram obtidos pela extrapolação destas curvas para $\alpha = 0$, estando acima e abaixo da energia do *gap* do CdS em forma de *bulk* ($E_g = 2,42$ eV à temperatura ambiente, $T = 300$ K) - SAVELLI (1979).

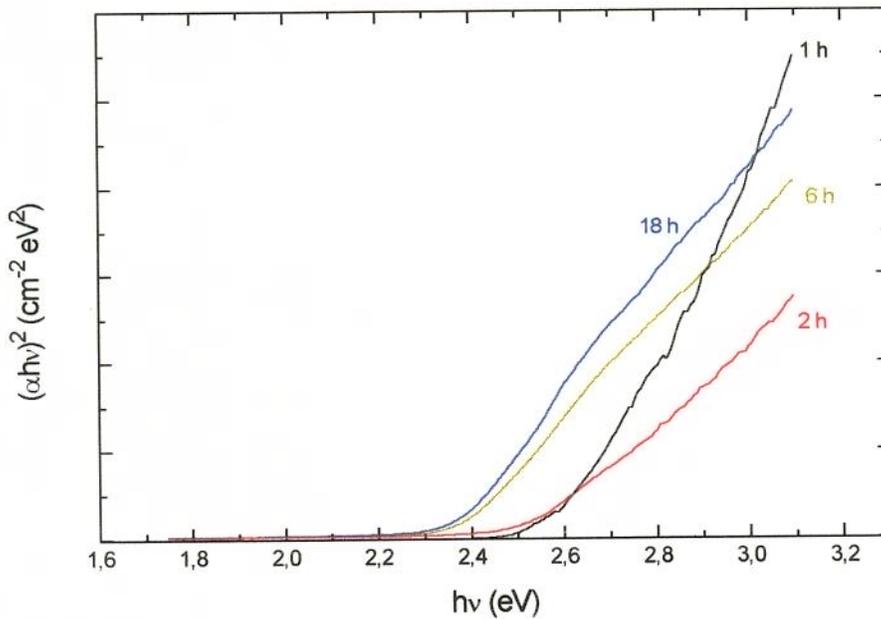


Fig. IV.15 Curvas de $(\alpha h\nu)^2$ em função de $h\nu$. Filmes de 1, 2, 6 e 18 horas

IV.4.1 - Natureza e valor da Energia do Gap

Segundo SAVELLI (1979), CdS é um semiconductor de *gap* direto. Para um material com este tipo de *gap*, o coeficiente m , equação (31) da seção III.10, assume o valor 0,5. Como indicado na mesma seção III.10, graficando-se $\ln(\alpha h\nu)$ por $\ln(h\nu - E_g)$ na região da borda de absorção obteremos uma reta cujo coeficiente angular é dado por m . O gráfico correspondente a um filme de duas horas é mostrado na figura IV.16. Como esperado, o filme apresentou *gap* de natureza direta, indicado pelo valor de m igual a 0,58.

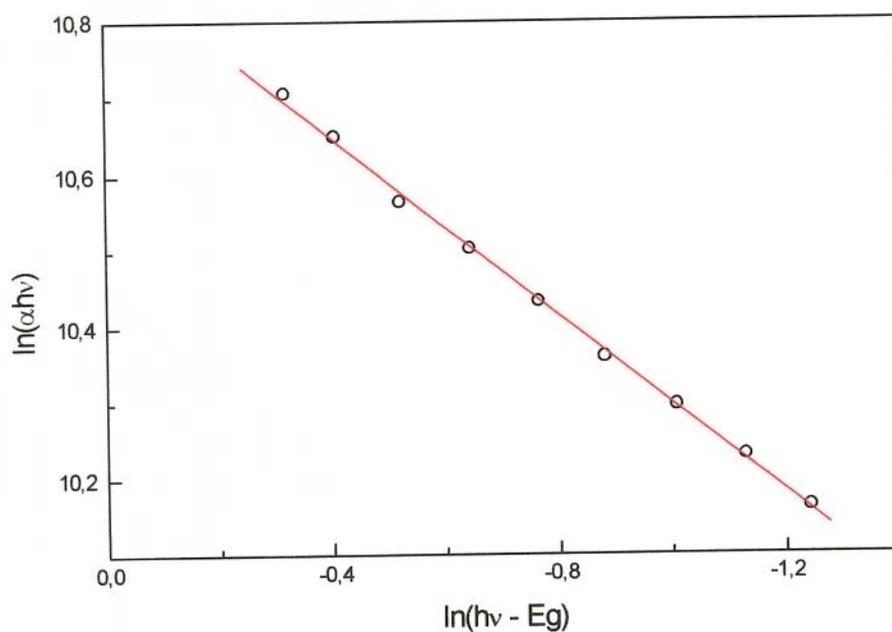


Fig. IV.16 Gráfico de $\ln(\alpha h\nu)$ por $\ln(h\nu - E_g)$ para um filme de duas horas.

A variação da energia do *gap* em função da espessura do filme está representada na figura IV.17. A explicação deste fenômeno reside nas diversas alterações (estruturais, morfológicas e composicionais) que experimenta o filme durante o seu crescimento, o que veremos a seguir.

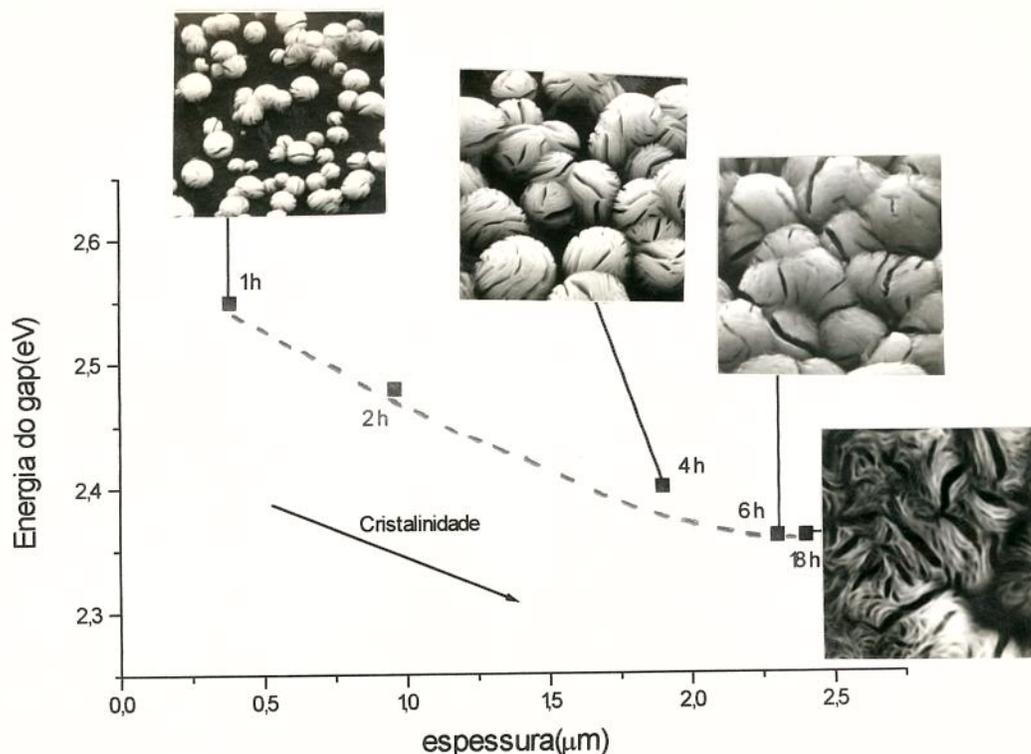


Fig. IV.17 Variação da energia do *gap* em função da espessura dos filmes. A=5.500x

Conforme podemos observar na figura acima, com o aumento da espessura altera-se a morfologia dos filmes. Temos também, associadas à evolução da morfologia, alterações da estrutura cristalina e da estequiometria dos mesmos. Em uma hora o filme é pouco cristalino e mais estequiométrico, estando as semi-esferas separadas. Entre uma e seis horas as semi-esferas crescem e se aglomeram cobrindo aproximadamente 80% do filme amorfo. Com o aumento da cobertura da camada amorfa pela policristalina, a cristalinidade do filme aumenta e a estequiometria diminui, já que o depósito policristalino é menos estequiométrico. Ainda mais, esta deposição da camada policristalina pode também estar induzindo cristalinidade no depósito amorfo, indicado pelas curvas do coeficiente de absorção, α , da figura IV.14. Durante este período o decréscimo da energia do *gap* é decorrente deste 3 fatores associados: aumento da cristalinidade, diminuição da estequiometria e crescimento e aglomeração das semi-esferas.

Após 6 e até 18 horas a cristalinidade praticamente não varia, como mostram os difratogramas da figura IV.9. A espessura do filme permanece estável, havendo dominância do processo de macrocoalescência das semi-esferas. Esta fase passa a ser caracterizada não mais pela mudança estrutural amorfa-policristalina mas, basicamente, pela alteração morfológica decorrente da macrocoalescência da segunda camada. O valor da energia do *gap* então se estabiliza em 2,36 eV, independente da morfologia do filme.

Devido às heterogeneidades do filme (morfologia e presença de duas camadas distintas), o valor associado ao *gap* é algo discutível, pois representa uma média.

Esta variação da energia do *gap* pode ser observada diretamente nos espectros de transmitância, figura IV.10. Há um deslocamento da borda de absorção para comprimentos de onda maiores, ou energias menores, com o decorrer do tempo, ou seja, com o aumento da espessura e da cristalinidade.

Conforme mencionamos na seção II.2.1, muitos autores relataram a ocorrência de variações da energia do *gap* em filmes de CdS depositados quimicamente, como DANAHER (1985) e PAVASKAR (1977) por exemplo. Em ambos os casos houve redução do valor da energia do *gap* com o aumento da cristalinidade, concordando com os resultados por nós obtidos. No trabalho de Pavaskar o valor da *E_g* encontrado para o filme de CdS amorfo foi de 2,48 eV, que como neste trabalho está acima do valor aceito para a *E_g* do CdS em forma de *bulk* (2,42 eV).

Assim como a já relatada obtenção de filmes amorfos de CdS por CBD, segundo o nosso conhecimento, este é o primeiro relato de variação da energia do *gap* em filmes não dopados e sem tratamento térmico pós-deposição.

No trabalho de ZELAYA-ANGEL (1993), que mostra a variação da *E_g* em filmes de CdS obtidos por CBD tratados termicamente, os valores de *E_g* encontrados (2,28 a 2,40 eV) estavam abaixo do valor de *E_g* para CdS *bulk*. Neste caso, a variação foi associada às mudanças estruturais do filme induzidas por tratamento térmico, que ocasionou uma transição de fase cúbica para hexagonal. Parte da variação da energia do *gap* tem sido atribuída também à expansão térmica e à interação elétron-fônon. Variações da energia do *gap* em compostos II-VI também já foram relacionadas a efeitos quânticos - HODES (1987).

No nosso caso, os resultados obtidos por difração de raios-x e fundamentalmente microscopia eletrônica de transmissão, difração de elétrons, deixam claro que a variação da energia do *gap* está associada à modificação estrutural do material depositado, correspondendo a um aumento da cristalinidade, conforme indicado na figura IV.17.

Sintetizando, os filmes de CdS aqui analisados se mostraram constituídos de duas camadas distintas, uma amorfa e outra policristalina. Os dados de cristalografia indicaram a presença de CdS em duas fases: wurtzita hexagonal e *zinc blend* cúbica. Foi constatada uma variação da energia do *gap*, estando esta associada principalmente à modificação estrutural dos filmes decorrente do tempo de reação.

Capítulo V

Conclusões e Sugestões para Futuros Trabalhos

(1) os filmes de CdS depositados segundo o método aqui descrito são formados por duas camadas com morfologias, estequiometrias e estruturas distintas: um depósito primário, fino e contínuo, de estrutura amorfa e aproximadamente estequiométrico e uma segunda camada policristalina, mais espessa e descontínua, constituída de uma mistura de fases wurtzita e *zinc blend*;

(2) as propriedades ópticas (T , R , n , k e α) e particularmente a energia do *gap* óptico, E_g , variam com a morfologia, estequiometria e a proporção relativa entre a fase amorfa e a policristalina;

(3) o material tem *gap* de natureza direta e o seu valor varia decrescentemente com o aumento da cristalinidade - entre 2,36 e 2,55 eV;

(4) é possível se obter CdS amorfo e também com E_g variável sem necessidade de dopagem ou tratamento térmico posterior utilizando o processo de CBD, o que poderia permitir a obtenção de filmes de CdS com *gap* otimizado.

Como tema para futuros trabalhos sugerimos:

(1) estudo termodinâmico visando a determinação da energia de ativação deste processo, trabalhando-se com deposições em diferentes temperaturas;

(2) acrescentar agitação e dopantes à solução de deposição procurando melhorar a uniformidade do depósito e as propriedades do material;

(3) verificação da influência da concentração molar dos reagentes presentes na solução de deposição, particularmente a razão molar $[Cd^{+2} / S^{-2}]$, nas propriedades ópticas, elétricas e estruturais do material;

(4) deposição sobre filmes transparentes e condutores, como ITO ou $\text{SnO}_2\text{:F}$, visando aplicações fotovoltaicas;

(5) fabricação de heterojunção com CdTe/CdSe ou homojunção com CdS tipo "p";

(6) estudo da influência de pós-tratamento (recozimento) sob diferentes atmosferas nas propriedades elétricas e ópticas dos filmes;

(7) reaproveitamento do resíduo sólido de CdS, em suspensão na solução e aderido ao béquer, como material fonte para deposições em vácuo;

(8) tratamento térmico dos filmes por incidência de laser.

Referências Bibliográficas

Artigos Técnicos

- AGUIAR, M. E. de "Elaboração de uma metodologia de planejamento energético em localidades não atendidas" Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1995, p. 34, Monografia de Graduação
- ASSUMPÇÃO, R., CARNEIRO, L. C. & POMPEI, R. "Surface Morphology of Chemically Deposited CdS Thin Films" In: *7th Latin American Symposium on Surface Physics*, 07, 1994, Cancun
- BHATTACHARYYA, B. D., CHAUDHURI, S. & PAL, K. "Band gap and Optical Transitions in Thin Films from Reflectance Measurements", *Vacuum*, V. 43, p. 313-316, 1992
- BHATTACHARYYA, B. D., CHAUDHURI, S. & PAL, K. "Determination of Refractive Index of Thin Films Beyond the Absorption Edge", *Vacuum*, V. 44, p. 979-981, 1993
- CALL, R. L. et alli. "Structural and electronic properties of three aqueous deposited films: CdS, CdO, ZnO for semiconductor and photovoltaic applications", *Solar Energy Materials*, V. 2, p. 373-380, 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*, 11, 1995, Gramado
- CHAMBERLIN, R. R. & SKARMAN, J. S. "Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films" *Journal of the Electrochemical Society*, V. 13, p. 86-89, 1966
- CHU, T. L. et alli. "13,4% efficient thin films CdS/CdTe solar cells" *Journal of Applied Physics*, V. 70, p. 7608-7612, 1991

- COIANTE, D. & BARRA, L. "Can photovoltaics become an effective energy option?" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, V. 27, p. 79-89, 1992
- DANAHER, W. J., LYONS, L. E. & MORRIS, G. C. "Some properties of thin films of chemically deposited cadmium sulphide" *Solar Energy Materials*, V. 12, p. 137-148, 1985
- DESHMUKH, L. P. & PALWE, A. B. "Deposition and characterization of CdS and CdS:As thin films" *Solar Energy Materials*, V. 20, p. 341-348, 1990
- FEREKIDES, C. & BRITT, J. "CdTe solar cells with efficiencies over 15%" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, V. 35, p. 255-262, 1994
- HODES, H. G. et ali. "Three-dimensional quantum-size effect in chemically deposited cadmium selenide films" *Physical Review B*, V. 36, p. 4215-4221, 1987
- HOVEL, H. J. "Photovoltaic materials and devices for terrestrial solar energy applications" *Solar Energy Materials*, V. 2, p. 277-312, 1980
- KAUR, I., PANDYA, D. K. & CHOPRA, K. L. "Growth Kinetics and Polymorphism of Chemically Deposited CdS Films" *Journal of the Electrochemical Society*, V. 127, p. 943-948, 1980
- KOLHE, S., KULKARNI, S. K. & NIGAVEKAR, A. S. "Effects of air annealing on chemically deposited CdS films examined by XPS and XRD" *Solar Energy Materials*, V. 10, p. 47-54, 1984
- KUWANO, Y. "The PV era is coming-the way to GENESIS" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, V. 34, p. 27-39, 1994
- MELO, O de et ali. "Low resistivity cubic phase CdS films by chemical bath deposition technique" *Applied Physics Letters*, V. 65, p. 1278-1280, 1994
- MONDAL, A., CHAUDHURI, T. K. & PRAMANIK, P. "Deposition of cadmium chalcogenide thin films by a solution growth technique using trietanolamine as a complexing agent" *Solar Energy Materials*, V. 7, p. 431-438, 1983
- NAIR, P. K., NAIR, M. T. S. & CAMPOS, J. "Photocurrent response in chemically deposited CdS thin films" *Solar Energy Materials*, V. 15, p. 441-452, 1987

- NAIR, P. K. & NAIR, M. T. S. "Solar assisted chemical deposition of highly photosensitive CdS thin films" *Solar Energy Materials*, V. 15, p. 431-440, 1987
- 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, p. 21-34, 1988
- PAVASKAR, N. R., MENEZES, C. A. & SINHA, A. P. B. "Photoconductive CdS films by a chemical bath deposition process" *Journal of the Electrochemical Society*, V. 124, p. 743-748, 1977
- REDDY, G. B. et alli. "Solution grown PbS/CdS multilayer stacks as selective absorbers" *Solar Energy Materials*, V. 5, p. 187-197, 1981
- SAHU, S. C. & SAHU, S. N. "Preparation of CdS semiconductor thin films by a solution growth technique" *Thin Solid Films*, V. 235, p. 17-19, 1993
- SEBASTIAN, P. J. "p-type CdS thin films formed by in situ Cu doping in the chemical bath" *Applied Physics Letters*, V. 62, p. 2956-2958, 1993
- SEBASTIAN, P. J., CAMPOS, J. & NAIR, P. K. "The effect of post-deposition treatments on morphology, structure and optoelectronic properties of chemically deposited CdS thin films" *Thin Solid Films*, V. 227, p. 190-195, 1993
- SONG, J. "Recent Progress in National Photovoltaic Project in Korea" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, V. 34, p. 51-56, 1994
- STONE, J. L. "SOLAR 2000: the next critical step towards large-scale commercialization of photovoltaics in the United States" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, V. 34, p. 41-49, 1994
- TEPEHAN, F. & ÖZER, N. "A simple method for the determination of the optical constants, n and k, of cadmium sulfide films from transmittance measurements" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, V. 30, p. 353-365, 1993
- ZELAYA-ANGEL, O. et alli. "Band-gap shift in CdS semiconductor by photoacoustic spectroscopy: evidence of a cubic to hexagonal lattice transition" *Applied Physics Letter*, V. 64, p. 291-293, 1994

Livros

- ANDREWS, K. W., DYSON, D. J. & KEOWN, S. R. "Interpretation of electron-diffraction Patterns" 2nd ed., Plenum Press, N. Y., 1971, p. 5-49
- CHOPRA, K. L. "Thin Film Phenomena" McGraw Hill Book Company, N. Y., 1969, p. 108-129
- 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
- MOTT, N. F. & DAVIS, E. A. "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials" 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1979, p. 383-388
- PANKOVE, J. I. "OPTICAL PROCESSES IN SEMICONDUCTORS" Dover Publications, N. Y., 1975, p. 88-95, 412-413
- 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
- SAX, N. I. "Dangerous Properties of Industrial Materials" 4th ed., Van Nostrand Reinhold Company, N. Y., 1975, p. 502-506
- 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
- STANLEY, A. G. "Applied Solid State Science" V. 5, Academic Press, N. Y., 1975, Cap. 7: Cadmium Sulfide Solar Cells, p. 251-312

Fonte

Powder Diffraction File - JCPDS, 1973, Fichas: I-20F5, I-37D9