

Luciano de Moura Guimarães

**ELETRODEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA DE TELURETO DE CÁDMIO
SOBRE SILÍCIO MONOCRISTALINO (111)**

Dissertação apresentada
ao Departamento de Física da
Universidade Federal de
Viçosa, como parte das
exigências do programa de
pós-graduação em Física
Aplicada para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2006**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

G963e
2006

Guimarães, Luciano de Moura, 1980-
Eletródeposição galvanostática de telureto de cádmio
sobre silício monocristalino (111) / Luciano de Moura
Guimarães. – Viçosa : UFV, 2006.
vii, 58f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 56-58.

1. Eletroquímica. 2. Eletrólise. 3. Voltametria. 4. Telureto
de cádmio. 5. Silício. I. Universidade Federal de Viçosa.
II. Título.

CDD 22.ed. 541.37

LUCIANO DE MOURA GUIMARÃES

**ELETRODEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA DE TELURETO DE CÁDMIO SOBRE
SILÍCIO MONOCRISTALINO (111)**

Dissertação apresentada
ao Departamento de Física da
Universidade Federal de
Viçosa, como parte das
exigências do programa de
pós-graduação em Física
Aplicada para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 21 de dezembro de 2006



Prof. José Eduardo Albuquerque
(Co-orientador)



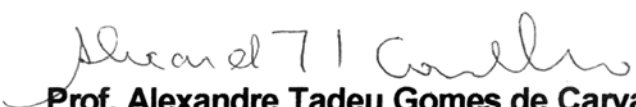
Profª Regina Simpício Carvalho
(Co-orientadora)



Prof. Efraim Lázaro Reis



Prof. Luiz Orlando Ladeira



Prof. Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho
(Orientador)

À minha noiva,
Flávia Cristina Bastos Ferreira
dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que tem acontecido em minha vida.

Em especial agradeço a meus pais, Francisco e Imaculada, que mesmo diante das lutas diárias souberam me indicar o caminho a trilhar.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física da U.F.V. que contribuíram direta ou indiretamente para este trabalho.

Ao amigo, professor e orientador Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho pela amizade, confiança e pelo estímulo nos momentos mais difíceis. Agradeço pelas palavras de sabedoria que sempre vieram nas horas certas e que contribuíram para o meu desenvolvimento, tanto profissional quanto pessoal.

A professora Regina Simplício Carvalho, pelo apoio e pelas críticas, que fizeram com que meu trabalho fosse aperfeiçoado, e ao professor José Eduardo de Albuquerque pelas medidas de espectroscopia fotoacústica. A ambos agradeço pela co-orientação do trabalho.

Aos professores Maximiliano Munford, Sukarno Olavo Ferreira pelas discussões e ao professor Efrain Lázaro Reis, por facultar-nos o uso de seu laboratório.

A Flavinha pela paciência, compreensão e pelo apoio nos momentos difíceis.

Ao pessoal do laboratório: Marco Pólo, Marcelo, Janison, Pops, Reginaldo, Mário, Tiago e Eduardo, pelo companheirismo e amizade.

À Universidade Federal de Viçosa e à Capes pelo apoio financeiro.

BIOGRAFIA

Nasci em viçosa em 22 de março de 1980, filho de Francisco Lopes Guimarães e Imaculada de Moura Lopes Guimarães. Tenho 3 irmãos e minha família é humilde, mas muito batalhadora. Deste de pequeno sempre tive curiosidade aguçada. Aos 15 anos, me envolvi com eletrônica e trabalhei por sete anos nesta área. Interessado em Física, fiz minha graduação em licenciatura e bacharelado (2000-2004). Durante a graduação trabalhei com espectroscopia no infravermelho próximo na caracterização tecnológica da madeira. Em 2002 aprendi programação e hardware e trabalhei com manutenção de computadores até 2005. No mestrado, me interessei por físico-química e meu trabalho ficou focado mais especificamente em eletroquímica. A coletânea de resultados experimentais, análise, discussões e conclusões apresentadas na dissertação de mestrado, geraram trabalhos apresentados em conferências nacionais e internacionais. Sendo os principais: ***Eletrocristalização de metal e de semicondutor sobre substrato metálico ou semicondutor***, A.T.G. de Carvalho, L. M. Guimarães, M.P. O. da Silva e R. S. Carvalho, XVII Congresso da Sociedade Ibero-americana de Eletroquímica, SIBAE2006, La Plata, Argentina, 2006.; ***Eletrocristalização de filmes de Telureto de Cádmio***, L. M. Guimarães, M. P. O. da Silva, R. S. Carvalho, J. E. de Albuquerque e A. T. G. de Carvalho, XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço, 2006; ***Electrodeposition and characterization of cadmium telluride on silicon substrate***, L. M. Guimarães, A.T.G. de Carvalho, M.P. O. da Silva, R.S. Carvalho, 5th Brazilian MRS Meeting, Florianópolis, outubro de 2006. Atualmente trabalho como professor substituto no departamento de física da UFV.

SUMÁRIO

Resumo	VI
Abstract.....	VII
1. <i>Introdução</i>	1
2. <i>O telureto de cádmio</i>	3
3. <i>A técnica de eletrodeposição</i>	9
3.1 <i>Introdução</i>	9
3.2 <i>Dupla camada</i>	14
3.3 <i>Processos faradaicos e não-faradaicos</i>	16
3.4 <i>Variáveis relevantes num sistema eletroquímico</i>	17
3.5 <i>Diagrama de Pourbaix para o CdTe em solução aquosa</i>	21
3.6 <i>O eletrólito</i>	24
3.7 <i>Eletrodos semicondutores</i>	25
4. <i>Eletrodeposição galvanostática</i>	29
5. <i>Voltametria</i>	34
6. <i>Deposição galvanostática de CdTe</i>	43
6.1 <i>As amostras</i>	43
6.3 <i>Espectroscopia fotoacústica</i>	50
7. <i>Conclusões e perspectivas</i>	54
<i>Referências bibliográficas</i>	56

RESUMO

GUIMARÃES, Luciano de Moura, M. Sc. , Universidade Federal de Viçosa, Dezembro, 2006. **Eletrodeposição galvanostática de telureto de cádmio sobre silício monocristalino (111)**. Orientador: Dr. Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho; Co-Orientadores: Dra. Regina Simplício Carvalho e Dr. José Eduardo de Albuquerque.

No presente trabalho, estudamos filmes finos de CdTe eletrodepositados galvanostaticamente em meio aquoso ácido ($\text{pH} < 1$) sobre silício monocristalino, tipo-n, (111). A densidade de corrente de $0,3 \text{ mA/cm}^2$ permitiu a obtenção de filmes de melhor qualidade. Os filmes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (SEM), difração de raios-X (XRD) e espectroscopia fotoacústica (PAS). Obtivemos depósitos que cobriram efetivamente o substrato tanto a temperatura ambiente quanto a 85°C . Os filmes depositados são cinza escuros e a tonalidade varia com a temperatura de deposição e a densidade de corrente. A SEM revelou nos filmes uma estrutura granular, sem indicações de faces que pudessem evidenciar algum arranjo cristalino. A XRD dos filmes depositados a 85°C mostrou picos associados à fase cúbica do CdTe e também picos correspondendo à fase hexagonal do telúrio e do cádmio livres. Porém a XRD dos filmes depositados a temperatura ambiente não mostrou picos que pudessem ser associados ao CdTe. Os filmes foram submetidos a tratamento térmico a 420 e 450°C , em atmosfera de nitrogênio, depois de umedecidos com solução saturada de CdCl_2 . A XRD dos filmes depois do tratamento térmico mostrou picos intensos associados à fase cúbica do CdTe, com orientação preferencial dos grãos na direção (111), tanto nos filmes depositados a temperatura ambiente quanto a 85°C . Os resultados mostraram também uma redução na concentração do Te e Cd livres. Micrografias SEM mostraram recristalização da superfície do filme devido ao tratamento térmico. As medidas de absorção óptica por PAS, efetuadas em filmes tratados termicamente, revelaram uma banda de absorção em torno do valor esperado do gap óptico do CdTe. Nossos experimentos mostraram também que os filmes de CdTe aderem melhor em substratos de silício não polidos.

ABSTRACT

GUIMARÃES, Luciano de Moura, M. Sc. , Universidade Federal de Viçosa, December, 2006. **Galvanostatic electrodeposition of cadmium telluride on monocrystalline Silicon (111)**. Adviser: Dr. Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho. Co-advisers: Dra. Regina Simplicio Carvalho and Dr. José Eduardo de Albuquerque.

In the present work, we study films CdTe electrodeposited galvanostatically from aqueous acidic solution ($\text{pH} < 1$) onto n-type monocrystalline silicon wafer (111). The optimum current density to obtain good crystalline quality CdTe films was found to be $0,3 \text{ mA/cm}^2$. The films were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and photoacoustic spectroscopy (PAS). The CdTe films were deposited at room temperature or at 85°C and covered evenly the substrate surface. The as-prepared films were non-reflecting and presented a grey color which showed dependence with current density and temperature. The SEM pictures revealed a granular structure, without indications of faces that evidenced some crystalline arrangement. The XRD patterns of the films deposited at 85°C show peaks associated to the CdTe cubic phase. Additionally, peaks corresponding to a hexagonal phase of the elemental cadmium and tellurium were also detected. However, in the XRD patterns of the films which were grown at low temperature, no peaks were associated to CdTe. This film was passed by chemical treatment in saturated solution of CdCl_2 followed by thermal annealing at 420 and 450°C in nitrogen atmosphere. The XRD patterns of the films after annealing showed only signals associated to the cubic phase of CdTe. These results suggest improvement in the crystallinity of the films grown at room temperature and reduction of the amount of present elemental Te e Cd. Change in microstructure due to the annealing with CdCl_2 was observed in the SEM pictures, which show completely recrystallized grains. The measurements of optical absorption in the films grown after annealing by PAS, showed an absorption band around the expected band gap energy value of CdTe. Our experimental results also showed that the CdTe films adhered better to unpolished surfaces.

Introdução

Em todo o mundo, as sociedades modernas vêm adquirindo rapidamente habilidades sem precedentes em criar materiais projetados para satisfazer as necessidades humanas. A qualidade de vida, a estabilidade econômica e a segurança militar dependem cada vez mais da capacidade de sintetizar e processar materiais, de descobrir novos e de integrá-los em tecnologias de manufatura economicamente eficientes e ecologicamente seguras¹.

Os avanços na eletrônica e na optoeletrônica estão mudando a forma de como vivemos e trabalhamos e a maneira como interagimos, seja entre nós, seja com ferramentas e máquinas ou com nosso meio-ambiente. Na verdade, sem os novos materiais e as suas produções eficientes, não existiria o mundo globalizado e consumidor de energia como conhecemos; repleto de equipamentos eletrônicos, computadores, aparelhos de comunicação, máquinas, automóveis, aeronaves, etc. Esses avanços dependem da ciência e da engenharia de materiais, particularmente da síntese e do processamento de novos materiais e sua relação com o desempenho dos componentes ou peças fabricadas.

Associada a esses avanços está a crescente demanda por energia elétrica, que passou a desempenhar um papel singular nesta sociedade globalizada. A própria ciência e engenharia de materiais têm um papel fundamental em todo o ciclo de tecnologia energética, desde a melhoria das técnicas associadas à produção de energia a partir de fontes primárias (petróleo, carvão, gás natural, energia nuclear, hidrelétrica, etc.), passando por novos sistemas para transmissão e conservação até o desenvolvimento de novas tecnologias, como as que vem permitindo a redução de custos de fabricação e o aumento da eficiência de conversão de energia em células fotovoltaicas.

Melhorias evolutivas em materiais contribuem continuamente para aumentar a eficiência, confiabilidade e desempenho dos produtos finais; e o desenvolvimento de novos materiais é necessário para novas opções de energia.

Neste trabalho, procuramos contribuir com a pesquisa de síntese e processamento de materiais semicondutores associados à geração fotovoltaica de energia por meio da investigação experimental da eletrodeposição do composto semiconductor telureto de cádmio (CdTe) sobre substratos de silício (Si), com vistas a futuras aplicações na geração fotovoltaica de energia, integrada a uma tecnologia de manufatura já estabelecida. O trabalho está dividido em seis capítulos, além deste primeiro introdutório. No capítulo dois, fazemos uma breve descrição das propriedades do CdTe e a motivação para depositá-lo sobre substratos de Si. O capítulo seguinte, o terceiro, trata da técnica de eletrodeposição. No quarto capítulo, tratamos da eletrodeposição galvanostática. No capítulo cinco, descrevemos resultados de medidas de voltametria associados à eletrodeposição do CdTe. No sexto capítulo, apresentamos resultados da caracterização dos filmes de CdTe através microscopia eletrônica de varredura (SEM), difração de raios-X (RDX) e espectroscopia fotoacústica (PAS). As conclusões de nosso trabalho estão descritas no último capítulo, o sétimo.

O telureto de cádmio

O telureto de cádmio (CdTe) é um material com grande aplicação tecnológica e que desperta intenso interesse científico. O CdTe é um semicondutor de “gap” direto, $\approx 1,5$ eV, correspondente à região do infravermelho próximo (≈ 827 nm) do espectro eletromagnético, que apresenta um alto coeficiente de absorção. Além disso, é o único composto do grupo II-VI que pode apresentar tanto condutividade do tipo n quanto do tipo p. Em razão desses aspectos, filmes finos de CdTe são ideais para construção de células fotovoltaicas, detectores de radiação infravermelha, de raios-X e de raios gama; bem como para a fabricação de dispositivos optoeletrônicos^{2,3}.

Dispositivos fotovoltaicos à base de filmes finos de CdTe são usualmente constituídos por heterojunções envolvendo o CdTe e outro material semicondutor, dispostos na forma de camadas, conforme representado na figura 2.1.

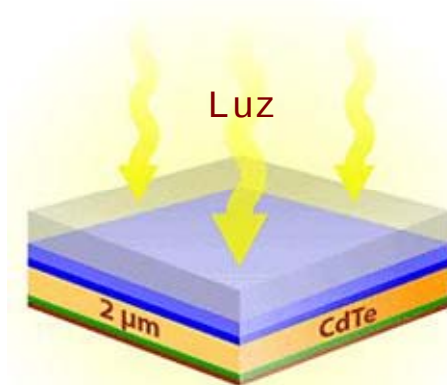


Figura 2.1 - Desenho ilustrativo da disposição em camadas dos dispositivos de filmes finos baseados no CdTe.

Da radiação solar incidente, somente fótons com energia maior que 1,5 eV, energia do gap, poderão ser absorvidos. Parte desta porção da radiação incidente não é absorvida, em razão de reflexões nas interfaces que constituem o dispositivo. A porção da radiação incidente absorvida

gera pares elétrons-buracos. O dispositivo é projetado de modo que sua estrutura de bandas dá origem a uma barreira de potencial, na proximidade da interface com o CdTe. Esta barreira de potencial promove a separação dos pares de portadores de carga fotogerados, resultando assim uma diferença de potencial (ddp) entre seus terminais. Mecanismos de captura associados a defeitos intrínsecos promovem a aniquilação de parte dos pares fotogerados. Do total da energia radiante incidente no dispositivo, somente uma porção é de fato convertida em energia elétrica. Estes aspectos associados à absorção e conversão da energia em filmes finos de CdTe estão representados na figura 2.2.

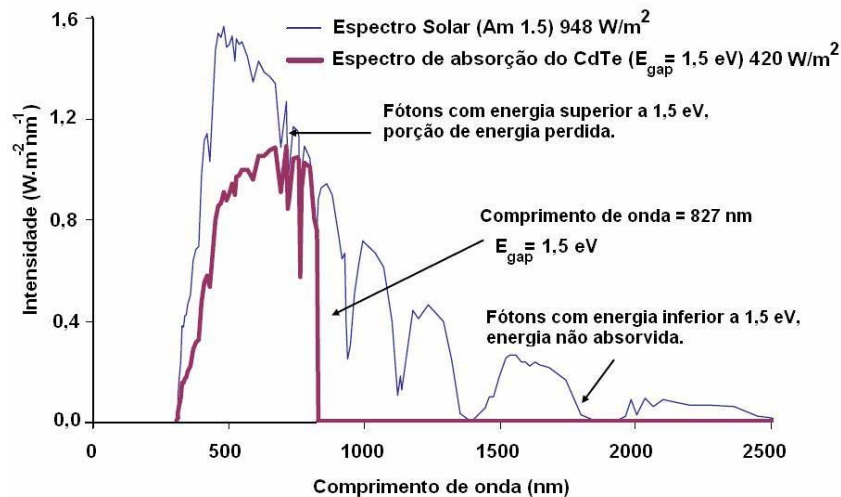


Figura 2.2 - Espectro da radiação solar que chega à superfície da terra e espectro passível de absorção pelo CdTe. Reproduzido da referência 4.

Existem várias técnicas para a preparação de camadas ou filmes finos de CdTe. Na figura 2.3, resumimos, de forma esquemática, oito técnicas de fabricação de módulos de células solares de CdTe comercialmente viáveis. Para cada técnica de fabricação representada estão indicadas a temperatura nominal e as condições de pressão, a espessura do filme e a taxa de crescimento. De acordo com os conceitos físicos e químicos envolvidos, os métodos podem ser agrupados em três grupos: (1) condensação e reação entre Cd e vapores de Te_2 em uma superfície [“Physical vapor deposition” (PVD), “Vapor transport deposition” (VTD), “Close space sublimation” (CSS), e “Sputter deposition”]*, (2)

* Os nomes das técnicas estão em inglês em razão do uso corrente dos termos no Brasil.

redução galvânica de íons de Cd e de Te em uma superfície (eletrodeposição), (3) reação de precursores em uma superfície [“Metal-organic chemical vapor deposition” (MOCVD), “Screen-print deposition”, e “Spray deposition”]*.

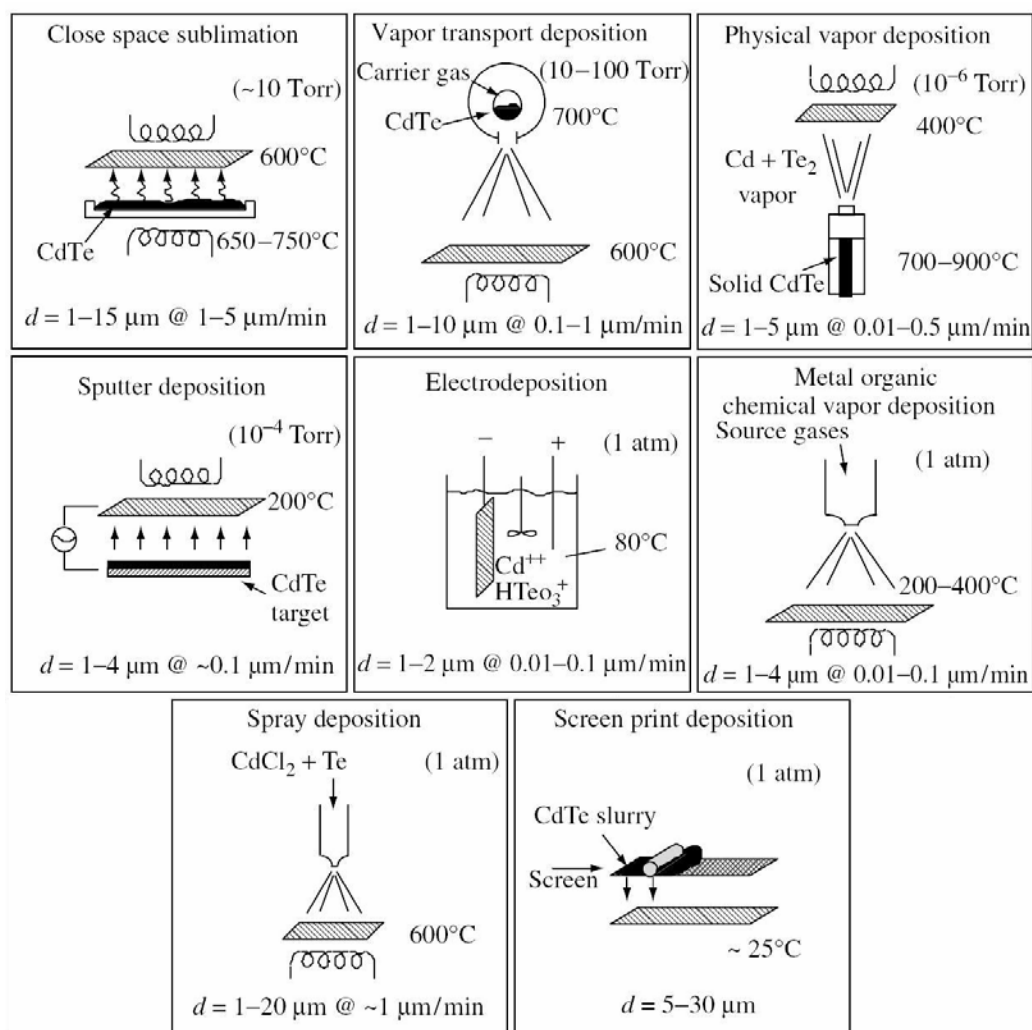


Figura 2.3 - Resumo esquemático de técnicas de preparação de filmes finos de CdTe. Reproduzido da referência 5.

As técnicas mais comuns envolvem altas temperaturas e ambientes a vácuo; além de aparatos e reagentes muito caros⁶.

Na fabricação de dispositivos optoeletrônicos integrados há um grande interesse⁷ no crescimento de CdTe sobre substratos de silício (Si), particularmente motivado pela sua potencial utilização como substrato alternativo para deposição de camadas de $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ utilizadas na fabricação de detectores para a região do infravermelho diretamente

implantados em "chips" de Si. O Si também é atraente como substrato por haver disponibilidade comercial destes a custo reduzido, com grande diâmetro e perfeição estrutural. Na figura 2.4, estão representadas as estruturas cristalinas do CdTe (semelhante a estrutura do sulfeto de zinco) e do Si (semelhante a estrutura do diamante).

Tem sido relatado a obtenção de CdTe depositado sobre substrato de Si através de variadas técnicas de preparação^{8,9,10,11,12} e com variadas orientações cristalográficas do substrato, sendo as orientações (111) e (100) as mais estudadas.

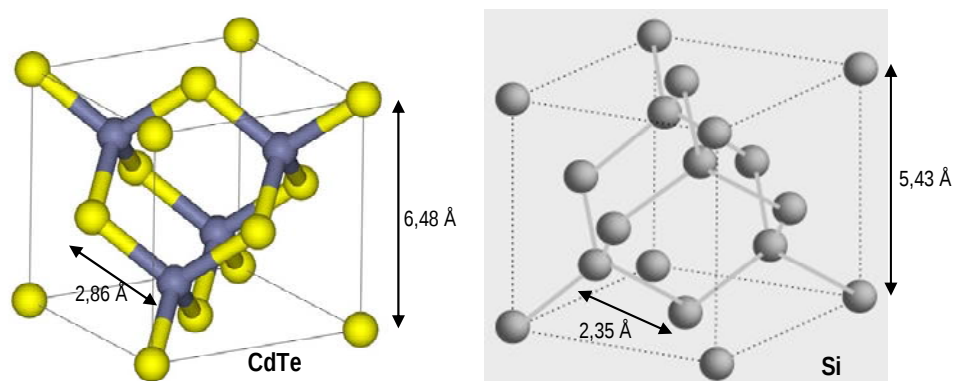


Figura 2.4 - Estrutura cristalina do CdTe (tipo sulfeto de zinco) e do Si (tipo diamante).

A experiência tem mostrado que o crescimento sobre substratos de Si(111) resulta em filmes de qualidade superior a aqueles produzidos sobre substratos de Si(100)^{13,14}, apesar do descasamento de rede ser mais reduzido quando se utiliza substratos de Si(100)⁸. O substrato de Si(111) possui a mesma simetria que o CdTe(111) epitaxial, fato que permite a deposição direta de CdTe sem a geração de multidomínios, observados durante o estágio de nucleação em crescimentos epitaxiais de CdTe sobre Si(100)⁶. Na figura 2.5, estão representadas a estrutura do CdTe para as orientações (111) e (110).

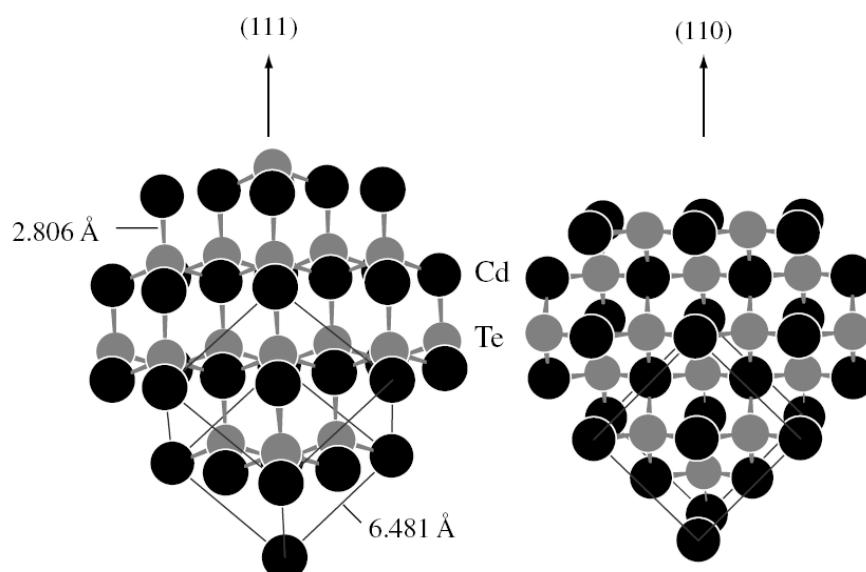


Figura 2.5 - Estrutura do CdTe para as orientações (111) e (110). Os átomos de Cd são representados por bolhas escuras e os de Te por bolhas cinza. As ligações Cd-Te e as células unitárias do CdTe estão indicadas. Figura reproduzida da referência 5.

Infelizmente, as diferenças nas características químicas e físicas do CdTe e do Si dificultam a obtenção de filmes de CdTe aderentes ao substrato de Si e livres de defeitos estruturais. Algumas características dos dois materiais estão listadas na tabela 2.1.

Propriedade	Valor ou faixa	
	CdTe	Si
Energia do gap (300K)	1,50 eV	1,12 eV
Coeficiente de absorção (600nm)	$6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
Índice de refração (600nm)	~3	3,94
Massa efetiva do elétron m_e	0,096	0,26
Massa efetiva do buraco m_h	0,35	0,38
μ_e ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	500-1000	1300
μ_h ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	50-80	500
Grupo espacial	F-43 m	P-3m1
Parâmetro de rede (300K)	6,481Å	5,43 Å
Ligação Cd - Te ou Si - Si	2,806Å	2,35 Å
Densidade(300K)	~5,3	$2.33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Ponto de Fusão	1365K	1687K

Tabela 2.1 - Características físicas do CdTe e do Si. Dados compilados das referências 5, 15 e 16.

O Si é passível de fácil oxidação além de apresentar valência diferente dos demais átomos envolvidos. As constantes de rede dos dois materiais diferem de aproximadamente 20% (25 °C) e o coeficiente de expansão térmica do CdTe e do Si diferem da ordem de 50% (25 °C)¹⁷. Esta última característica é responsável por danificar filmes de CdTe depositados à temperaturas elevadas. Esta dificuldade pode ser superada através do uso de técnicas de preparação que sejam realizadas à temperatura ambiente, ou próxima a ela, como é o caso da eletrodeposição.

A eletrodeposição é uma técnica bem conhecida no meio industrial para a deposição de metais e ligas metálicas, e é aplicada também em tratamentos de superfícies nas indústrias de dispositivos eletrônicos avançados. A eletrodeposição de materiais semicondutores representa um caminho promissor para deposição de filmes finos de CdTe, não apenas do ponto de vista acadêmico, mas também do ponto de vista econômico. Este método apresenta características interessantes para aplicações em larga escala, sendo de baixo custo, uso, geralmente, de baixas temperaturas, além de permitir fácil manipulação do material¹⁸.

A maioria dos artigos publicados a respeito da eletrodeposição de CdTe se restringem a eletrodeposição a potencial controlado, que é realizado por meio de uma célula de três eletrodos usando um potenciostato. No entanto, em escala industrial¹⁹, os processos de eletrodeposição são preferencialmente realizados à corrente controlada, eletrodeposição galvanostática; evita-se assim a complexidade da configuração dos sistemas de três eletrodos, entretanto, as condições galvanostáticas podem resultar numa ampla variação do potencial de deposição.

A técnica de eletrodeposição

3.1 Introdução

A passagem de uma corrente elétrica através da interface entre um eletrodo e um eletrólito é sempre acompanhada por reações químicas de oxidação e de redução. O eletrodo é constituído de material condutor, metálico ou semicondutor, e a corrente elétrica neste envolve o movimento de elétrons ou buracos. O eletrólito é também um material condutor, como uma solução eletrolítica, um sal fundido ou um sólido iônico, entretanto nesse a corrente elétrica resulta do movimento de íons. O estabelecimento de uma corrente elétrica através de uma interface eletrodo/eletrólito demanda, no mínimo, mais um eletrodo. O sistema eletroquímico constituído por dois eletrodos separados por um eletrólito é denominado célula eletrolítica.

Em sistemas espontâneos, a conexão elétrica externa dos dois eletrodos dá origem a uma corrente elétrica, resultante de reações de oxidação e redução espontâneas na interface destes com o eletrólito. Em sistemas não espontâneos, o par de reações ocorre devido à imposição de uma corrente elétrica por meio de uma fonte externa ligada aos eletrodos. Na ausência da corrente elétrica, o sistema estará em equilíbrio químico^{20,21}.

Cada eletrodo é nomeado de acordo com a sua função; o eletrodo no qual acontecem as reações de interesse é chamado de eletrodo de trabalho e o outro, de eletrodo auxiliar. Geralmente um terceiro eletrodo, denominado eletrodo de referência, é adicionado à célula a fim de permitir o monitoramento do potencial elétrico no eletrodo de trabalho, parâmetro diretamente associado às reações que lá ocorrem. Além da nomenclatura funcional, os eletrodos são classificados de acordo com o tipo de reação

eletroquímica. O cátodo é o eletrodo onde se dá a reação de redução, que é a descarga dos cátions do eletrólito, e o ânodo, é aquele em que ocorre a descarga dos ânions, o que corresponde à reação de oxidação.

A figura 3.1.1 mostra a célula eletrolítica utilizada em nossos experimentos, construída a partir de um recipiente de vidro capaz de comportar um volume máximo de 15 mL. Empregamos como eletrodo auxiliar, uma lâmina de grafite, e como eletrodo de trabalho, uma lâmina de silício (Si) tipo n, monocristalino com orientação (111). As lâminas foram fixadas à tampa da célula e posicionadas com faces paralelas a 3,5 centímetros uma da outra. As faces opostas são recobertas com tinta inerte e eletricamente isolante, de sorte que a condução se dá entre as

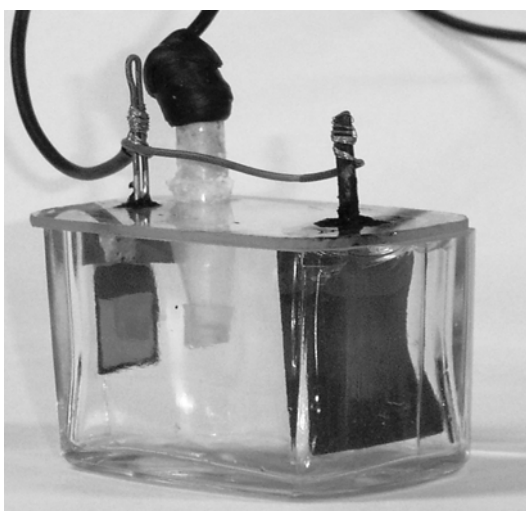


Figura 3.1.1 - Célula Eletrolítica: eletrodo auxiliar plano de grafite, eletrodo de referência e eletrodo de silício fixo por um suporte de cobre.

faces paralelas. Tal disposição dos eletrodos contribui para uniformidade do campo de correntes. Um suporte de cobre serve de contato elétrico para a lâmina de Si, além de fixá-la e sustentá-la. Na face da lâmina de Si, voltada para a lâmina de grafite, uma superfície quadrada com área útil de 1 cm^2 , foi definida, através do recobrimento com tinta inerte do restante da superfície do Si. Desta maneira, quando imerso no eletrólito, somente esta região quadrada do substrato de Si fará contato direto com o eletrólito. Agregamos também um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) que consiste numa semicélula $\text{Pt(s)}|\text{Hg}^0|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{KCl}(\text{aq., sat.})$. Este eletrodo está esquematizado na

figura 3.1.2 e foi confeccionado em nosso laboratório segundo o método descrito na referência ²².

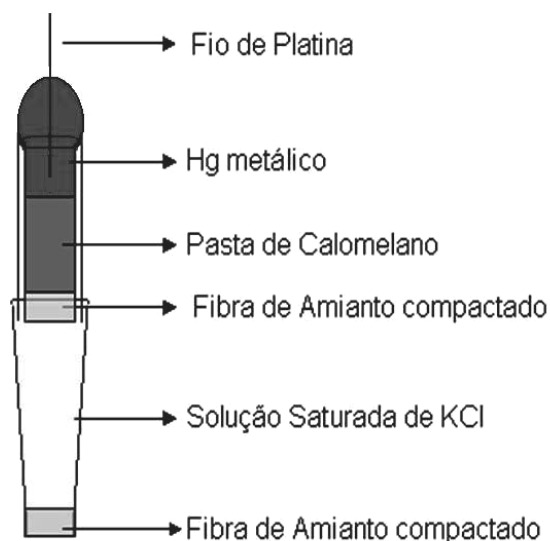


Figura 3.1.2 – Eletrodo de Calomelano Saturado artesanal

O potencial eletrodo/solução pode ser alterado utilizando-se uma fonte externa de energia, ou seja, retirando o sistema do equilíbrio eletroquímico. Assim, pode-se inibir ou induzir, na interface, determinadas reações redox como representado esquematicamente na figura 3.1.3. Em 3.1.3b, a mudança do potencial do eletrodo para valores mais negativos aumenta a energia dos elétrons e estes, eventualmente, chegam a níveis de energia intensos o suficiente para permitir a ocupação de estados vacantes das espécies químicas presentes no eletrólito. Neste caso um fluxo de elétrons do eletrodo para a solução (uma corrente catódica) ocorre. Similarmente, na figura 3.1.3c, a energia dos elétrons pode ser reduzida pela imposição de potenciais mais positivos e, por ser energeticamente favorável, elétrons, de alguns íons do eletrólito poderão ser transferidos para o eletrodo. Eles fluem da solução para o eletrodo dando origem a uma corrente anódica. O potencial redox, E_{redox} , é característico de cada espécie iônica. A seleção de um dado valor de potencial permite a seleção das espécies que serão reduzidas (ou oxidadas). Ao ser reduzida (ou oxidada), a espécie pode, conforme o caso, se precipitar no fundo da solução, ser liberada na forma de gás, se dissolver na solução ou aderir ao eletrodo. O ultimo caso é o que define a eletrodeposição ou eletrocristalização.

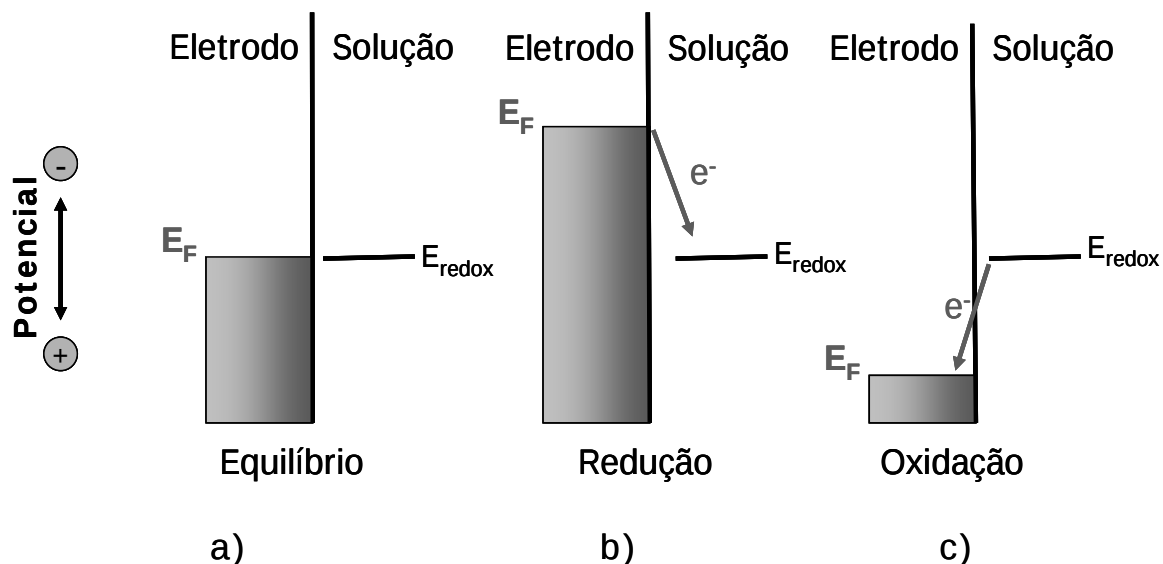


Figura 3.1.3 - Transferência de elétrons num eletrodo metálico inerte. O potencial aplicado ao eletrodo altera o nível dos estados ocupados mais altos, E_F , induzindo (b) redução ou (c) oxidação.

Em sistemas não espontâneos, a diferença de potencial químico entre o eletrodo e o eletrólito cria forças anisotrópicas na interface destes, que são compensadas pela redistribuição de cargas nas proximidades da interface. Dependendo da componente total das forças anisotrópicas superficiais, nas regiões do eletrólito próximas à interface com o eletrodo, haverá acúmulo ou carência de íons, em relação ao interior do eletrólito. Cargas opostas se acumulam nos eletrodos. Neste caso, como espécies carregadas eletricamente estão envolvidas, o resultado será o aparecimento de uma diferença de potencial entre a superfície e o interior da solução como ilustrado na figura 3.1.4.

Seja ΔE_1 a diferença de potencial entre o eletrodo 1 e o eletrólito, ΔE_2 a diferença de potencial entre o eletrodo 2 e o eletrólito e $R_s \cdot I$ a queda de potencial ôhmica no eletrólito. Então, fora do equilíbrio químico a diferença de potencial entre os eletrodos é: $E = \Delta E_1 + R_s \cdot I + \Delta E_2$. No equilíbrio, $E_{eq} = \Delta E_{01} + \Delta E_{02}$

A diferença de potencial E_{eq} está relacionada com o potencial de circuito aberto da célula, que pode ser determinado pela equação de Nernst para cada eletrodo:

$$\Delta E_{0i} = E_i^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{Oj}^{v_j}}{\prod a_{Rj}^{v_j}} \quad (3.1.1)$$

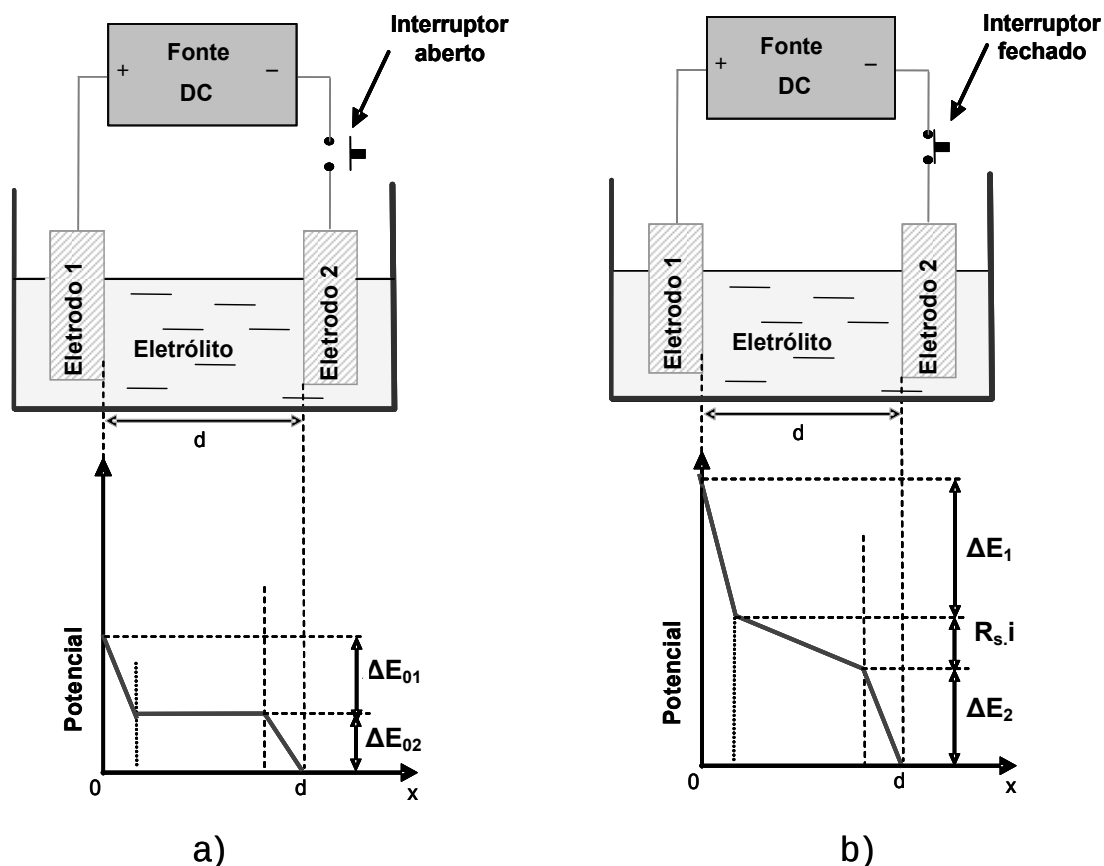


Figura 3.1.4 - Potencial elétrico entre eletrodos de uma célula quando (a) na condição de equilíbrio químico, fonte externa desconectada, e (b). uma fonte externa força a passagem de corrente, dando origem à queda ôhmica de potencial no eletrólito, $R_s \cdot i$.

Os termos no interior do logaritmo representam o produto das atividades iônicas ou a concentração dos produtos (espécies oxidadas) e reagentes (espécies reduzidas); cada qual elevada ao seu respectivo coeficiente estequiométrico, n é o número de elétrons envolvidos na reação global da célula eletroquímica, E_i^0 é o potencial padrão do eletrodo definido quando as atividades iônicas são unitárias. Este potencial é medido, sob condições padronizadas, em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio SHE ou NHE^* , cujo potencial é nulo, por convenção. Mas por conveniência experimental, as medidas de potenciais geralmente são feitas com outros eletrodos padronizados. O mais comum deles é o de

* Siglas oriundas das expressões inglesas: SHE - Standard Hydrogen Electrode; NHE - Normal Hydrogen, Electrode e SCE - Saturated Calomel Electrode.

calomelano saturado, SCE^* , cujo potencial é dado pela equação empírica²³ $E_{SCE \times NHE} = 0,2603 - 0,0006586t$, em que t é a temperatura em °C. Esta equação é válida para t entre 10 e 80 °C. A Equação fornece um potencial de 0,242V a 27 °C para o SCE.

Quando uma densidade de corrente J atravessa a superfície de um eletrodo, seu potencial se desloca do valor de equilíbrio E_{eq} para um valor E . Quanto maior este desvio, mais reativa fica sua superfície. A variação do potencial de um eletrodo devido à passagem dessa densidade de corrente é chamada polarização. A polarização é medida pelo sobre-potencial η , que é o desvio do potencial do eletrodo de seu valor de equilíbrio:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (3.1.2)$$

Ao medir o potencial do eletrodo de interesse em relação a um eletrodo de referência não polarizado durante a passagem de corrente i , uma queda de potencial igual a iR_s sempre será incluída na medida. R_s é a resistência elétrica da solução entre os eletrodos. Assumindo que o eletrodo de referência mantenha seu potencial fixo (não se polarize) teremos que:

$$E_{aplicado} = E + iR_s = E_{eq} + \eta + iR_s \quad (3.1.3)$$

Como iR_s é a queda ôhmica do potencial da solução, este termo é chamado polarização ôhmica; sendo característico do volume da solução e não da reação do eletrodo. Sua contribuição na medida do potencial do eletrodo pode ser minimizada através de projeto adequado da célula ou pelo uso de instrumentação apropriada.

3.2 Dupla camada

A ação das forças anisotrópicas existentes na interface eletrodo/solução cria uma estrutura iônica, próxima ao eletrodo, chamada dupla camada iônica. Os modelos desenvolvidos para esta estrutura levam em conta seu comportamento elétrico²⁴.

A figura 3.2.1a ilustra a estrutura da dupla camada. A camada adjacente ao eletrodo contém moléculas do solvente e algumas vezes outras espécies (íons e moléculas polares) especificamente adsorvidas formando uma camada compacta conhecida como camada de Helmholtz ou Stern. O plano que passa pelo centro de cargas dos íons especificamente adsorvidos é definido como plano interno de Helmholtz e se localiza a uma distância x_1 do eletrodo. Os íons solvatados podem se aproximar do metal apenas até a distância x_2 o que define o plano externo de Helmholtz. A interação entre os íons solvatados e o eletrodo carregado envolve forças eletrostáticas de longo alcance e esta interação é essencialmente independente das propriedades químicas dos íons²⁵.

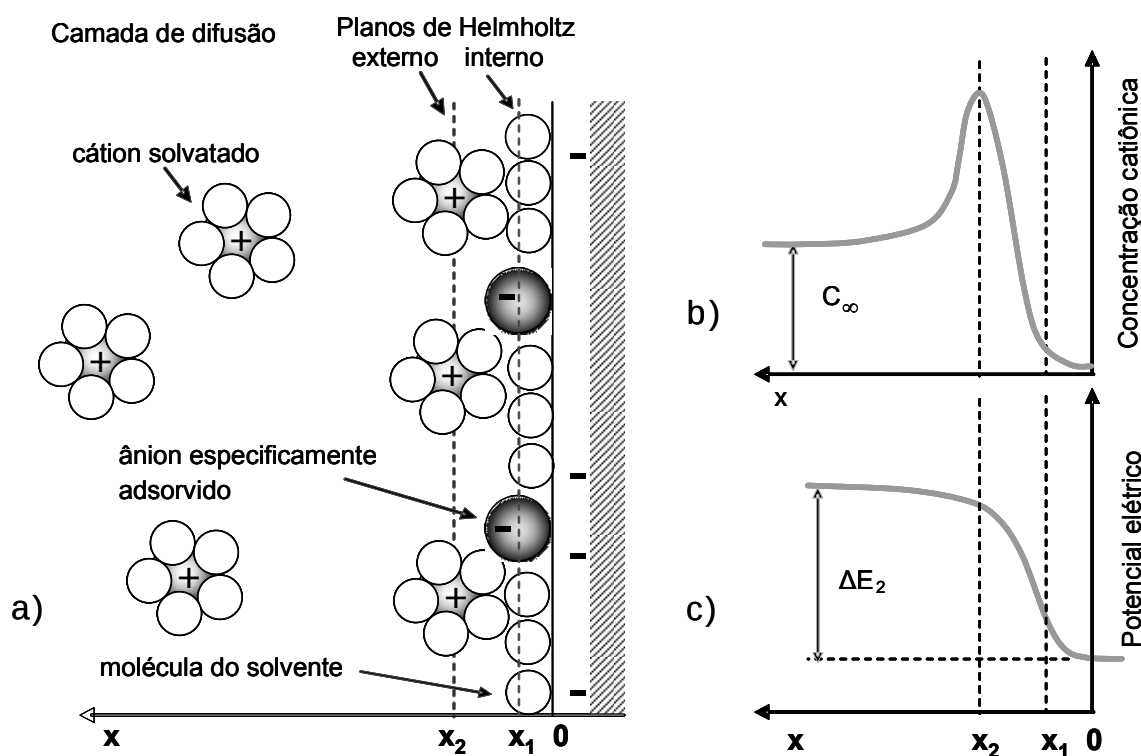


Figura 3.2.1 - (a) Representação esquemática da região de dupla camada, (b) concentração catiônica e (c) potencial elétrico nas proximidades da região de dupla camada. Reproduzido das referências 24 e 25.

Devido à agitação térmica da solução estes íons são distribuídos numa região tridimensional denominada camada de difusão, que se estende desde o plano externo de Helmholtz até o volume da solução onde a concentração é uniforme (C_∞). A espessura da camada de difusão depende da concentração dos íons e do tempo de eletrodeposição; para

concentrações maiores que 10^{-2} mol/L, sua espessura é menor que 300Å. A variação da concentração de cátions e do potencial, através da dupla camada, é mostrada nas figuras 3.2.1b e 3.2.1c. Para o ânodo a estrutura é análoga, desde que feitas as devidas modificações.

A estrutura da dupla camada pode afetar a taxa de reação do eletrodo. Como as espécies iônicas não especificamente adsorvidas podem se aproximar apenas até o plano externo de Helmholtz, o potencial que elas experimentam é menor que o potencial entre o eletrodo/solução. Devido à complexidade estrutural da dupla camada foram construídos vários modelos²¹ a fim de explicar seu comportamento elétrico. Em primeira aproximação, a dupla camada se comporta como um capacitor de placas paralelas.

3.3 Processos faradaicos e não-faradaicos

Os processos em que ocorrem transferências de elétrons através da interface eletrodo/eletrólito, mediado por reações de oxi-redução são governados pelas leis de Faraday e são ditos faradaicos. As leis de Faraday estabelecem²⁶ que as quantidades de substâncias liberadas ou acumuladas nos eletrodos de uma célula são diretamente proporcionais à quantidade de carga que passa através da solução e que as quantidades de diferentes substâncias que são depositadas ou liberadas, são proporcionais aos seus equivalentes químicos, logo:

$$m = \frac{MQ}{nF} \quad (3.3.1)$$

onde m é a massa da substância de massa molar M , n é o número de elétrons envolvidos na reação redox, F é a constante de Faraday e Q é a quantidade de carga que flui pela célula quando uma corrente i é mantida por um intervalo de tempo Δt :

$$Q = \int_0^{\Delta t} i dt \quad (3.3.2)$$

Existem, porém, intervalos de potenciais, para uma dada interface eletrodo/eletrólito, em que não ocorre transferência de cargas entre as fases. Entretanto, processos como absorção e dessorção podem acontecer e, conseqüentemente, alterar a estrutura da interface. Ainda que cargas não atravessem a interface sob estas condições, correntes externas podem fluir (pelo menos transitoriamente) quando o potencial, a área do eletrodo ou a composição do eletrólito se alteram. Tais processos são denominados não-faradaicos. Ambos os processos, faradaico e não-faradaico, estão presentes quando ocorrem reações no eletrodo²⁷.

A equação 3.3.1 é fundamental em eletroquímica e geralmente é utilizada para o cálculo da massa máxima que pode ser eletrodepositada a uma dada corrente i atuando no intervalo de tempo Δt . Geralmente a corrente aplicada ao sistema pode ser usada por outras reações que não as de interesse. A espessura dos nossos filmes foi estimada supondo 100% de eficiência para a corrente. Considerando os filmes de CdTe estequiométricos e homogêneos, a espessura (S) dos filmes pode ser dada por:

$$S = \frac{MQ}{nFA\rho} \quad (3.3.3)$$

onde A é a área do filme e ρ é a densidade do CdTe. Em nossos experimentos, os filmes depositados tiveram espessuras estimadas entre 1,0 e 3,0 μm .

3.4 Variáveis relevantes num sistema eletroquímico

O estudo eletroquímico de um sistema eletroquímico envolve a fixação de certas variáveis (corrente, tensão, concentração,...) e a observação de como outras variáveis se comportam em função desta. As variáveis de importância numa célula eletroquímica estão resumidas na figura 3.4.1.

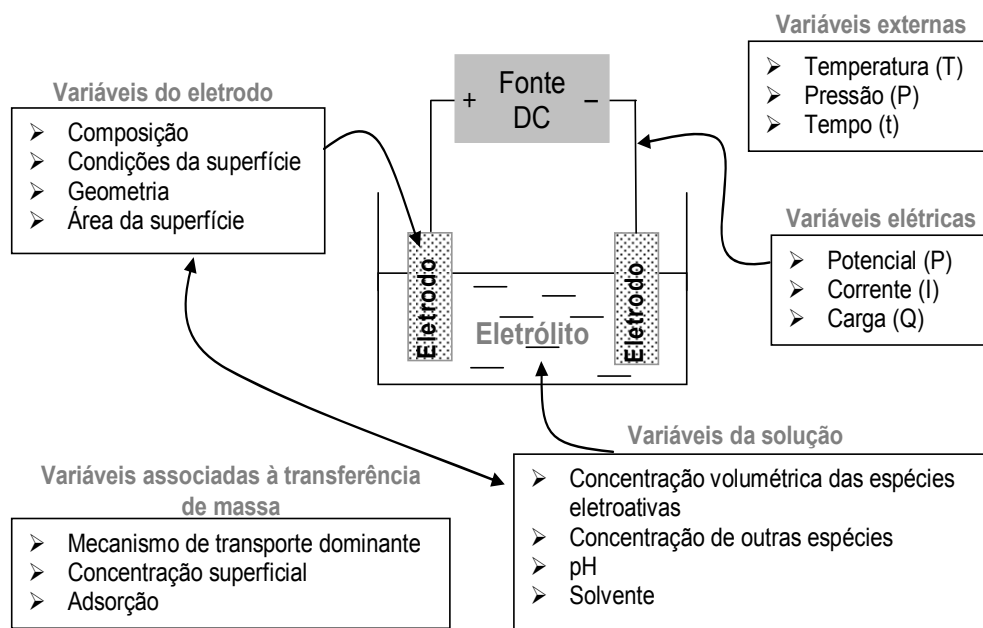


Figura 3.4.1 – Variáveis importantes em um sistema eletroquímico ²⁵.

Os fatores que afetam a taxa de reação no eletrodo são:

1. Transferência de massa entre a solução e a superfície do eletrodo;
2. Transferência de elétrons na superfície do eletrodo, cinética da reação na superfície do eletrodo;
3. Reações químicas precedentes ou conjuntas à transferência de elétrons.
4. Outras reações na superfície, como adsorção, dessorção, ou cristalização (eletrodeposição).

A figura 3.4.2 considera as reações químicas que ocorrem no eletrodo. Estas reações são divididas em uma série de etapas que resultam na conversão das espécies oxidadas, O, para a forma reduzida, R, e vice-versa.

Entre as reações de eletrodo, as que mais facilmente permitem um tratamento matemático são aquelas em que a transferência de elétrons eletrodo/solução e as reações químicas associadas são rápidas, quando comparadas ao processo de transferência de massa. Sob estas condições a taxa de reação do eletrodo é governada pela taxa de transferência de massa até a superfície do eletrodo. Portanto a transferência de massa desempenha papel fundamental na dinâmica

eletroquímica, podendo ocorrer por: migração, movimento de espécies carregadas sob influência do campo elétrico; difusão, movimento de espécies sob influência de um gradiente de potencial químico, isto é um gradiente de concentração; convecção, resultante da movimentação do fluido e pode ocorrer em razão de gradientes de densidade que geram a dita convecção natural ou em razão da movimentação forçada do fluido, a convecção forçada.

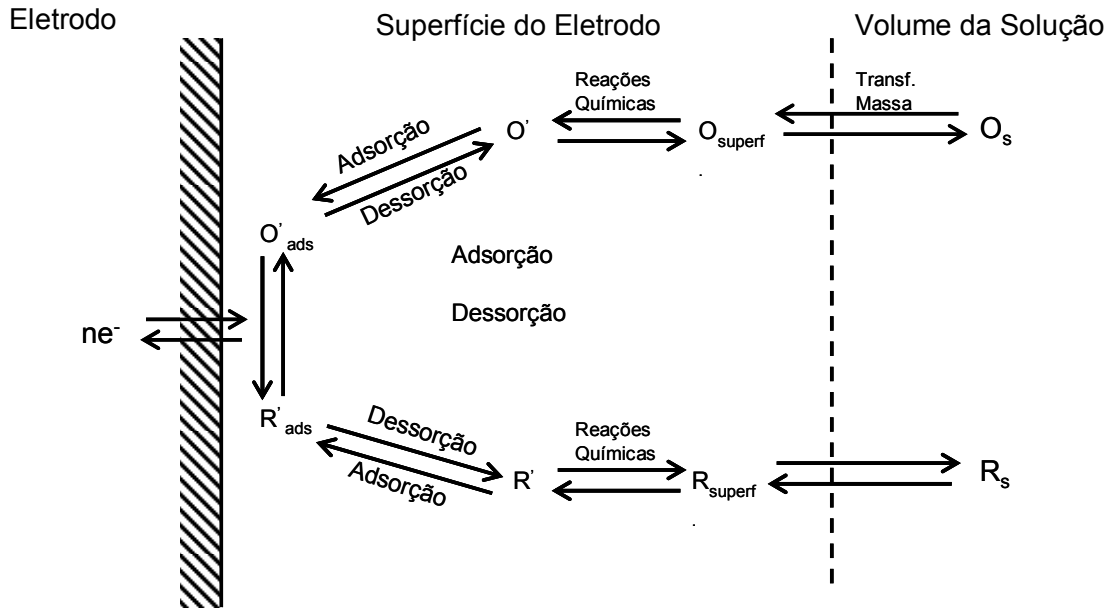


Figura 3.4.2 – Sequência geral das reações num eletrodo. Quando a taxa de produção de R é igual à de O temos uma situação de equilíbrio ou Nernstiana.

A transferência de massa numa solução é então promovida por difusão e migração, resultante de um gradiente de potencial eletroquímico, e por convecção; sendo governada pela equação de Nernst-Planck²⁵, escrita para a transferência unidimensional:

$$J_j(x) = -D_j \frac{\partial C_j(x)}{\partial x} - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \frac{\partial E(x)}{\partial x} + C_j V(x) \quad (3.4.1)$$

onde $J_j(x)$ é o fluxo das espécies j (mol/s/cm²) a uma distância x da superfície do eletrodo, D_j é o coeficiente de difusão (cm²/s), $\partial C_j / \partial x$ é o gradiente de concentração à distância x , $\partial E(x) / \partial x$ é o gradiente do

potencial, z_j e C_j são a carga e a concentração das espécies j , respectivamente, e $V(x)$ é a velocidade (cm/s) com que um elemento de volume da solução move-se ao longo de x . Os três termos do lado direito desta equação representam a contribuição da difusão, migração, e convecção, respectivamente, para o fluxo.

Em processos em que a migração e a convecção podem ser desprezadas, a equação (3.4.1) tende à primeira lei de Fick, que estabelece que o fluxo é proporcional ao gradiente de concentração:

$$J_j(x) = -D_j \frac{\partial C_j(x)}{\partial x} \quad (3.4.2)$$

Desta equação podemos derivar uma equação que envolve mudanças na concentração de j com o tempo:

$$\frac{\partial C_j(x,t)}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 C_j(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.4.3)$$

Esta última equação é conhecida como a segunda lei de Fick.

3.5 Diagrama de Pourbaix para o CdTe em solução aquosa.

Os diagramas de Pourbaix fornecem informações termodinâmicas quanto à estabilidade das espécies iônicas em função do potencial do eletrodo e do pH do meio, tendo como coordenadas cartesianas o potencial padrão de hidrogênio (EH) versus o pH. O diagrama é dividido em regiões correspondentes a intervalos das variáveis nos quais pode existir equilíbrio químico entre o material do eletrodo e os seus íons em solução aquosa. Assim, a análise do diagrama de Pourbaix para o CdTe em solução aquosa permite localizar os valores de pHs e potenciais limites de estabilidade do mesmo. Além disso, permite identificar no sistema as reações termodinamicamente plausíveis²⁸.

As reações termodinamicamente plausíveis envolvendo cádmio e telúrio e suas respectivas características estão agrupadas na tabela 3.5.1. O diagrama de Pourbaix para o CdTe é obtido evoluindo as equações de Nernst para cada reação e considerando as energias de Gibbs. O diagrama E-pH para o CdTe em meio aquoso é mostrado na Figura 3.5.1

Reações :	G ⁰ (298K)kJ/mol	E, V
1) $\text{CdTe} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{H}_2\text{Te} - 2\text{e}^-$	241,25	-1,25 - 0,059pH - 0,0295log[H ₂ Te]
2) $\text{CdTe} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{HTe}^- - 2\text{e}^-$	256,69	-1,33 - 0,0295pH - 0,0295log[HTe ⁻]
3) $\text{CdTe} \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{Te}^{2-} - 2\text{e}^-$	318,45	-1,65 - 0,0295log[Te ²⁻]
4) $2\text{CdTe} \rightleftharpoons 2\text{Cd} + \text{Te}_2^{2-} - 2\text{e}^-$	260,55	-1,35 - 0,0295log[Te ₂ ²⁻]
5) $\text{CdTe} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{Te} + 2\text{e}^-$	-20,84	0,108 + 0,0295log[Cd ²⁺]
6) $\text{CdTe} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{Te}^{4+} + 6\text{e}^-$	-240,86	0,416 + 0,0098log[Cd ²⁺][Te ⁴⁺]
7) $\text{CdTe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{TeO}_2 + 4\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	-221,76	0,383 - 0,0393pH + 0,0098log[Cd ²⁺]
8) $\text{CdTe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{HTeO}^{2+} + 3\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	-233,92	0,404 - 0,0295pH + 0,0098log[Cd ²⁺][HTeO ²⁺]
9) $\text{CdTe} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{HTeO}^{3-} + 5\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	-295,87	0,511 - 0,0492pH + 0,0098log[Cd ²⁺][HTeO ³⁻]
10) $\text{CdTe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{TeO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	-370,56	0,640 - 0,0784pH + 0,0098log[TeO ₃ ²⁻]
11) $\text{CdTe} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{TeO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	-363,03	0,627 - 0,0784pH + 0,0098log[TeO ₃ ²⁻]
12) $\text{CdTe} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCdO}_2^- + \text{TeO}_3^{2-} + 9\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	-471,31	0,814 - 0,0885pH + 0,0098log[TeO ₃ ²⁻][HCdO ₂ ⁻]
Tabela 3.5.1 – Potenciais de eletrodo para as reações químicas envolvendo do CdTe em meio aquoso ²⁸ .		

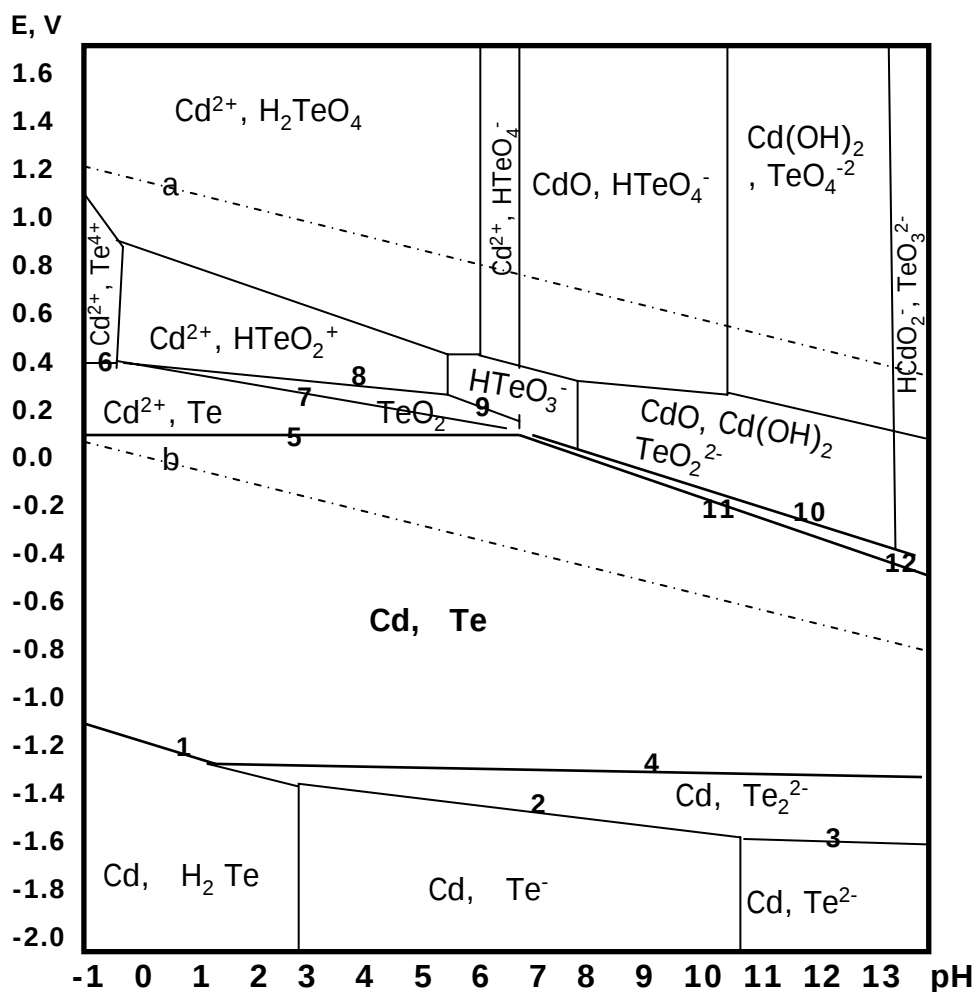


Figura. 3.5.1 – Diagrama de Pourbaix para o CdTe em solução aquosa. Reproduzida da referência 28.

Os limites de estabilidade do CdTe sólido são representados pela linhas 1 e 4 (limite inferior) e 5, 11 e 12 (limite superior). A maior parte desta região está abaixo do potencial de equilíbrio da reação $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (linha pontilhada indexada por b no diagrama). Isto indica que potenciais abaixo do limite inferior de estabilidade, independente do pH das soluções, promovem também a liberação de hidrogênio, mas na região de potenciais catódicos, o CdTe é suficientemente estável do ponto de vista eletroquímico. No entanto, em potenciais abaixo de -1,35V, a polarização catódica provoca a destruição eletroquímica do CdTe (Tabela 3.5.1, reações 1 - 4) independente do pH da solução aquosa. Como resultado, a superfície do eletrodo torna-se rica em cádmio, enquanto que o telúrio é removido na forma de compostos cuja natureza química depende do pH: na forma de H_2Te gasoso em pH

abaixo de 2,8, íons Te_2^{2-} e HTe^- na faixa de pH 2,8 a 10,76 e íons Te_2^{2-} e Te^{2-} em pH acima de 10,76.

Em soluções fortemente ácidas (pH < -0,37) para potenciais entre 0,108 e 0,416V, o CdTe dissolve seletivamente obedecendo a reação 5 da Tabela. Em potenciais acima de 0,416V, o mecanismo de corrosão do CdTe muda da reação 5 para a 6.

Na faixa de pH de -0,37 a 6,9 e potencial de oxidação de 0,108V, o processo de corrosão é dominado pela dissolução preferencial do cádmio. A linha 5 no diagrama representa o equilíbrio termodinâmico entre a superfície do eletrodo de CdTe enriquecido com telúrio e os íons Cd^{2+} . Porém um pequeno aumento no potencial (0,375V em pH 0 e 0,178V em pH 5) pode provocar a oxidação da superfície de Te para TeO_2 devido à reação 7 da tabela.

A região de estabilidade do filme de TeO_2 é muito estreita (linhas 7-9 do diagrama). Apenas acima das linhas 8 e 9, o filme de TeO_2 se dissolve na forma de HTeO_2^+ e HTeO_3^- que oxidam na forma de compostos Te(VI) em potenciais mais altos.

Em soluções cujos valores de pH variam de 6,9 a 13,5, a corrosão do CdTe formado no eletrodo é dominada por processos acompanhados pela formação de compostos insolúveis de cádmio na superfície semicondutora. A linha 10 do diagrama representa o equilíbrio termodinâmico entre CdTe e íons TeO_3^{2-} (reação 10), e a linha 11 representa o equilíbrio correspondente à oxidação do CdTe em hidróxido de cádmio e íons de telúrio (reação 11). Assim, sob as condições em questão, filmes de CdO e Cd(OH)_2 podem se formar na superfície do eletrodo.

Em soluções fortemente alcalinas (pH>13,5), o filme de Cd(OH)_2 se dissolve. O CdTe pode também se dissolver em HCdO^{2-} e TeO_3^{2-} (reação 12)

A formação de filmes de TeO_2 e CdO na superfície do CdTe é mais provável em pH de 3,0 a 10,4. Porém, em soluções aquosas, este processo é termodinamicamente plausível apenas numa estreita faixa de potencial (0,2 a 0,35V).

Em região de potenciais catódicos $E_c < -1,35V$, o diagrama de Pourbaix indica a destruição da superfície e formação de cádmio metálico sobre toda a faixa de pH. Este resultado é de interesse prático para a produção de áreas ricas de cádmio na superfície de cristais de CdTe. Estas áreas podem ser usadas para fazer contato ôhmico nos cristais de CdTe.

3.6 O eletrólito

A solução eletrolítica utilizada foi obtida pela mistura, na razão de 1:1, de soluções aquosas de sulfato de cádmio ($CdSO_4$) e de dióxido de telúrio (TeO_2). As soluções de $CdSO_4$ e TeO_2 foram preparadas nas respectivas concentrações: 0,5 mol/L e $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L; ambas com pH entre 0,3 e 0,8. As reações de eletrodo neste pH são representadas na figura 3.5.1 da seção anterior. As soluções foram preparadas pela dissolução de reagentes de qualidade P.A. em água deionizada ultra pura (18 M Ω /cm de resistividade específica); o pH foi controlado pela adição de H_2SO_4 .

Em meio aquoso, o dióxido de telúrio possui uma baixíssima solubilidade fortemente depende do pH²⁹. Em soluções ácidas, ele se dissolve na forma de complexos $HTeO^{2+}$. Soluções muito ácidas permitem a dissolução da ordem de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, mas é em soluções fortemente básicas³⁰ que o TeO_2 atinge picos de solubilidade da ordem de $10 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

A eletrodeposição de CdTe em meio básico, apesar de possível, não é muito usual. Em soluções básicas³¹ são necessários agentes complexantes para dissolver o Cd.

3.7 Eletrodos semicondutores

As propriedades eletrônicas de um semicondutor são melhores descritas em termos do modelo de bandas. A banda de valência resulta da superposição entre os orbitais de valência dos átomos individuais, enquanto que a banda de condução é o resultado da superposição entre os orbitais mais energéticos.

No material semicondutor, a banda de valência, ocupada, e a banda de condução, desocupada, estão separadas por uma banda proibida, que define um "gap" de energia entre elas.

Elétrons, da banda de valência, ao receberem uma quantidade de energia maior que a energia do "gap" podem sofrer uma transição para a banda de condução, tornando-se elétrons livres, que contribuem para o transporte de carga no material semicondutor. Esta transição deixa um estado desocupado na banda de valência, que permitirá transições eletrônicas entre estados da própria banda. Estas transições na banda de valência equivalem ao movimento de um portador de carga positivo, o buraco. A condução se dá então pelo movimento de elétrons, ocupando estados na banda de condução, e por buracos, que ocupam estados na banda de valência. A concentração de elétrons e de buracos pode ser controlada e alterada através da incorporação de espécies aceitadoras ou doadoras de elétrons (dopantes) no material semicondutor. Os átomos dopantes dão origem a níveis doadores, abaixo da banda de condução, ou aceitadores, acima da banda de valência, isto é, níveis na região do gap, que caracterizam os semicondutores tipo-n e tipo-p, respectivamente.

Quando um material semicondutor entra em contato com um eletrólito, alguns fenômenos acontecem nas proximidades da interface. O equilíbrio químico só é alcançado quando o potencial eletroquímico nas duas fases (semicondutor + solução) for o mesmo, resultando na transferência de carga entre as fases.

Se um semicondutor tipo-n é colocado em contato com uma solução eletrolítica contendo o par redox O/R, os potenciais eletroquímicos de ambos se ajustam até que alcancem o equilíbrio.

Caso o potencial químico do eletrodo esteja acima do potencial da solução, os elétrons fluem do semicondutor (que se torna positivamente carregado) para a solução (que se torna negativamente carregada). O excesso de carga no semicondutor não reside só na superfície, como no metal, mas está distribuído numa região próxima à superfície. Essa região é conhecida como camada de carga espacial e tem uma espessura típica entre 2 e 500 nm, dependendo da concentração de dopantes. O campo elétrico resultante nesta região é representado pelo encurvamento das bandas. As bandas são curvadas para cima (com relação ao nível do volume do semicondutor) quando a carga do semicondutor é positiva em relação à carga da solução e para baixo no caso contrário. Na figura 3.7.1, está representada a formação da junção entre um semicondutor tipo-n e um eletrólito.

Além das bandas e dos níveis devido aos dopantes, outros níveis eletrônicos podem existir num semicondutor devido a estados de superfície. Estes estados podem facilitar a transferência de elétrons entre o eletrodo e solução. O processo de eletrodeposição ocorre via banda de condução, banda de valência ou via estados de superfície³².

Ao aplicar um potencial em um semicondutor, a energia das bandas de condução e de valência, no volume do semicondutor são alteradas. Conseqüentemente, portadores de carga se acumularão ou serão removidos da camada de carga espacial, fazendo com que a eletrólise ocorra na interface semicondutor/solução. A aplicação de um potencial negativo em um semicondutor tipo-n promoverá o acúmulo de elétrons na camada espacial de carga do eletrodo, podendo ocorrer a redução das espécies na solução (figura 3.7.1c). Caso o potencial aplicado seja positivo, os portadores de carga serão removidos e os processos de oxidação podem ser iniciados (figura 3.7.1d). Para um semicondutor tipo-p, potenciais negativos esvaziarão, de portadores de carga (buracos), a camada de carga espacial, enquanto potenciais positivos produzem o acúmulo deles.

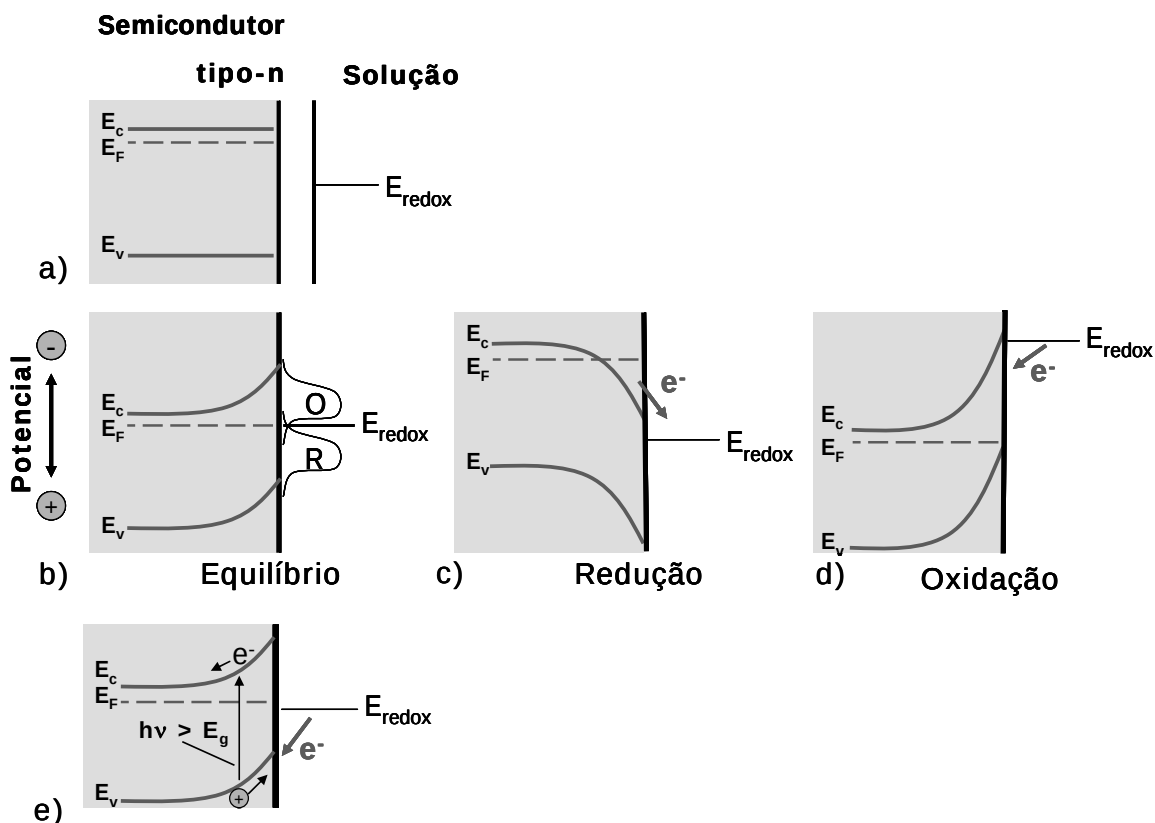


Figura 3.7.1 – Representação da formação da junção entre semicondutor tipo-n e eletrólito. Antes do contato (a); depois do contato e do equilíbrio químico (b); (c) imposição de um potencial mais negativo ao eletrodo propiciando a redução de espécies eletroativas na solução; (d) imposição de um potencial mais positivo ao eletrodo e (e) junção sob radiação.

O nosso eletrodo de trabalho foi obtido a partir de "wafers" comerciais de silício tipo-n de orientação (111) e resistividade 0,02 $\Omega \cdot \text{cm}$. Os eletrodos de Si foram confeccionados através da clivagem dos "wafers" em pedaços de 1,5 por 1,0 cm. Estes pedaços foram lavados em acetona, sob agitação em banho de ultra-som, por 10 min, e depois banhados em álcool isopropílico. Estes processos iniciais de limpeza visam remover vestígios de gordura na superfície do eletrodo. Momentos antes da eletrodeposição, a área de deposição, de aproximadamente 1,0 cm^2 , era definida através do recobrimento do restante da superfície por tinta, ficando expostas, além da região de deposição uma região de contato elétrico entre o eletrodo e o suporte de cobre. A tinta é comercializada sob o nome Krylon e é produzida por Krylon Products

Group, Cleveland, Estado Unidos, sendo indicada para pinturas em fornos e radiadores. A composição química desta tinta é a base de propano, acetona e tolueno e mostrou-se inerte ao eletrólito.

A superfície do silício exposta ao ar se oxida por causa das ligações pendentes na superfície, que rapidamente reagem com o oxigênio formando uma camada de óxido. Apenas superfícies com todas as ligações pendentes saturadas são estáveis fora de uma câmara de vácuo. A camada de óxido deve ser removida para que não interfira no processo de eletrodeposição, ao mesmo tempo que a superfície deve ter suas terminações saturadas. Usualmente a superfície de silício é preparada por ataque químico em solução de ácido fluorídrico, que remove a camada de óxido e passiva as ligações da superfície com hidrogênio³³.

Portanto, após a delimitação da região de interesse e secagem da tinta, o eletrodo era imerso em solução contendo 15% HF, 50% álcool isopropílico e 35% água deionizada por 10 min.

Antes da fixação do eletrodo de silício ao suporte de cobre, um contato ôhmico é estabelecido no eletrodo através da difusão de liga de gálio e alumínio. O contato ôhmico é formado pela fricção, com um bastão de alumínio, de uma gota de gálio depositada sobre a lâmina de Si. Após a fixação do eletrodo ao suporte, este último foi coberto com fita Teflon a fim de resguardá-lo da solução ácida.

As duas faces do eletrodo de silício, face espelhada e face fosca (não polida) foram usadas como superfícies de deposição. Nossos resultados mostraram que o depósito apresenta maior aderência à face não polida. A produção intencional de ranhuras na superfície do eletrodo possibilitou a formação de filmes mais aderentes.

Eletrodeposição galvanostática

A eletrodeposição ou eletrocristalização é o processo de acúmulo de material sólido obtido a partir da redução ou oxidação de espécies iônicas presentes no eletrólito. O depósito do material de interesse pode se formar no cátodo, eletrodeposição catódica, ou no ânodo, eletrodeposição anódica. Sendo a eletrodeposição catódica a mais empregada.

Existem várias técnicas de eletrodeposição, cada qual com suas peculiaridades. Para eletrodeposição de metais e semicondutores as principais são a eletrodeposição potenciostática, a eletrodeposição espontânea (“electroless”) e a eletrodeposição galvanostática. Na técnica potenciostática, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho é mantido fixo. A eletrodeposição espontânea ocorre através de uma reação eletroquímica espontânea, sem a necessidade de que se apliquem tensões ou correntes à célula.

Na eletrodeposição galvanostática, os experimentos são feitos fazendo-se circular através da célula eletrolítica uma corrente constante, mantida por uma fonte de corrente. Opcionalmente, o potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência pode ser registrado, fornecendo informações sobre a evolução do processo eletroquímico. Na figura 4.1, está representado um diagrama simplificado do aparato utilizado para eletrodeposição a corrente controlada.

A instrumentação para a eletrodeposição a corrente controlada é mais simples que os potenciostatos utilizados para eletrodeposição potenciostática, e não necessita da realimentação do potencial do eletrodo de referência para o controle do processo. O tratamento matemático é também diferente. Em experimentos à corrente controlada, as condições de contorno são determinadas pela corrente ou gradiente de concentração na superfície do eletrodo enquanto, que em experimentos a

potencial constante, a concentração como função do potencial na interface eletrodo/solução determina as condições de contorno.

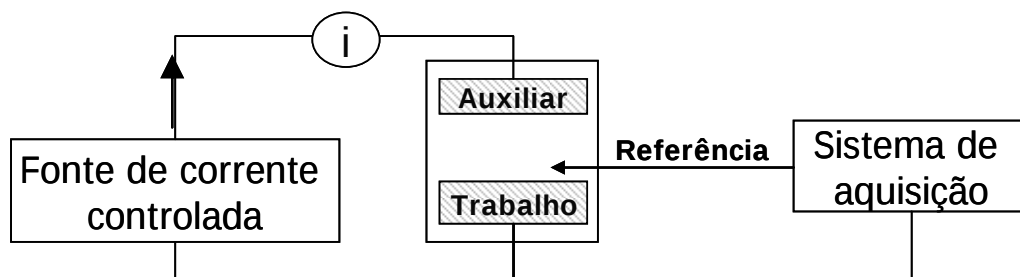


Figura 4.1 - Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado na eletrodeposição galvanostática. O eletrodo de referência e o sistema de aquisição são opcionais.

Uma desvantagem da eletrodeposição galvanostática é que os efeitos de carregamento da dupla camada são mais intensos e ocorre durante o experimento de tal modo que a correção direta destes efeitos não é tão simples.

A figura 4.2 ilustra a evolução temporal do potencial do eletrodo de trabalho em resposta a uma corrente de excitação constante. À esquerda o sinal aplicado ao eletrodo de trabalho e à direita a resposta cronopotenciométrica do eletrodo em relação ao eletrodo de referência. A corrente constante é aplicada à célula provocando a redução das espécies eletroativas a uma taxa constante. A dupla camada se carrega a uma taxa constante, gerando corrente não-faradaica, até que o potencial no eletrodo alcança valores que permitam a redução das espécies eletroativas, dando origem a uma corrente faradaica. Quando a concentração dessas espécies eletroativas, na superfície do eletrodo, se esgota e o fluxo das espécies, para a superfície, é insuficiente para aceitar todos os elétrons que são forçados a atravessar a interface eletrodo/solução, o potencial do eletrodo se altera para valores mais negativos até que, um novo processo de redução, agora de outras espécies iônicas, possa ocorrer a fim de manter a corrente constante.

O intervalo de tempo gasto para o consumo de uma espécie eletroativa é chamado de tempo de transição τ , e está relacionado à concentração e ao coeficiente de difusão da espécie em questão e é análogo ao pico ou corrente limite em experimentos a potencial

controlado. A forma das curvas $E \times t$ é governada pelas reações no eletrodo.

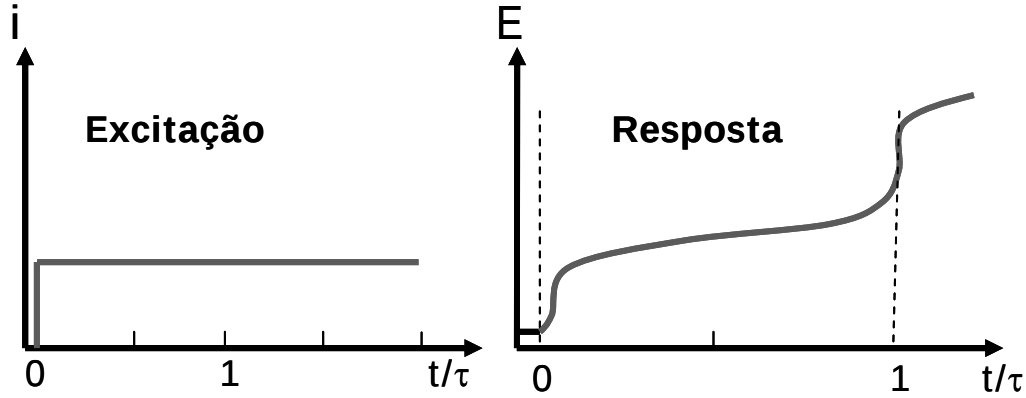


Figura 4.2 - Cronopotenciometria a corrente constante. À esquerda o sinal aplicado ao eletrodo de trabalho e à direita a resposta no eletrodo de referência²⁵.

A determinação de uma expressão analítica²⁵ para o perfil de concentração $C(x,t)$ de uma dada espécie eletroativa O presente em uma solução não agitada, com concentração inicial C_O^* , sujeita a uma reação geral do tipo $O + ne^- \rightarrow R$ envolve a solução das equações de Fick. Pela segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2} \quad (4.1)$$

Sob as condições de contorno:

$$C_O(x,0) = C_O^* \quad (4.2)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_O(x,t) = C_O^* \quad (4.3)$$

$$C_R(x,0) = 0 \quad (4.4)$$

A primeira condição de contorno expressa a homogeneidade da solução em $t = 0$, ou seja antes do início do experimento. Na segunda condição de contorno se considera que regiões distantes o suficiente do eletrodo não são perturbadas pelo experimento. Assumindo que a

corrente aplicada é conhecida, o fluxo na superfície do eletrodo pode ser determinado a qualquer momento pela primeira lei de Fick:

$$-J_O(0,t) = D_O \left[\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{i(t)}{nFA} \quad (4.5)$$

$$D_O \left[\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = D_O \left[\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (4.6)$$

onde n é o numero de eletrons tranferidos, F é a constante de Faraday e A , a área do eletrodo. As equações (4.1) e (4.5) podem ser resolvidas via transformada de Laplace. Considerando que $i(t) = i$ constante teremos:

$$C_O(x,t) = C_O^* - \frac{i}{nFAD_O} \left\{ 2 \left(\frac{D_O}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{x^2}{2D_O t} \right) - \text{xerfc} \left[\frac{x}{2(D_O t)^{1/2}} \right] \right\} \quad (4.7)$$

Os perfis de concentração típicos durante a eletrólise galvanostática são mostrados na figura 4.3 onde se verifica que $C_O(0,t)$ cai continuamente. A equação para $C_O(0,t)$ pode ser obtida fazendo $x = 0$ em (4.7):

$$C_O(0,t) = C_O^* - \frac{2it^{1/2}}{nFA(D\pi)^{1/2}} \quad (4.8)$$

No tempo característico τ , denominado tempo de transição, $C_O(0,\tau)$ vai a zero e a equação (4.8) torna-se:

$$\frac{i\tau^{1/2}}{C_O^*} = \frac{nFA(D_O\pi)^{1/2}}{2} = 85,5nD_O^{1/2}A \quad \frac{\text{mA.s}^2}{\text{mM}} \text{ (com A em cm}^2\text{)} \quad (4.9)$$

Esta equação é conhecida como Equação de Sand²⁵ e as medidas dos valores τ para uma dada corrente i , pode ser usada para determinar o

coeficiente de difusão D_o . Se $i\tau^{1/2}/C_o^*$ não é constante para vários experimentos com a mesma solução, os processos das reações no eletrodo são complicados e não envolvem uma simples transferência de elétrons além de mudanças na dupla camada ou convecção.

Pelo fato de o potencial mudar durante a aplicação da corrente, há sempre a contribuição de uma corrente não-faradaica devido à capacitância da dupla camada:

$$i_c = -AC_d(dE/dt) \quad (4.10)$$

Assim, da corrente total i , apenas uma parte, i_f contribui para os processos faradaicos, ou seja:

$$i_f = i - i_c \quad (4.11)$$

Se dE/dt é função do tempo, i_c e i_f variam no tempo, mesmo que i seja constante. Caso C_d não dependa de E , a corrente em (4.7) será:

$$i = nFAD_o \left[\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} + AC_d \frac{dE}{dt} \quad (4.12)$$

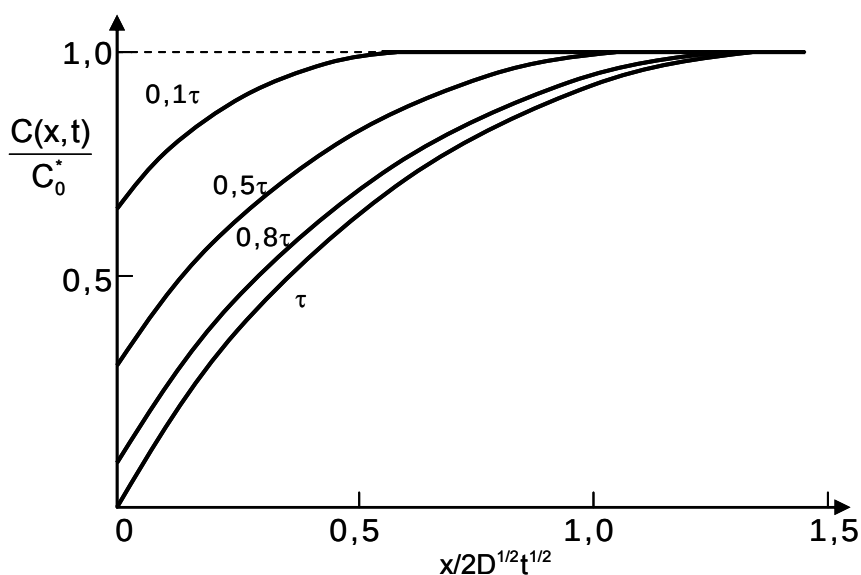


Figura - 4.3 – Variação da concentração da espécie O com a distância para vários valores de t/τ num experimento galvanostático.

Voltametria

Voltametria é uma técnica em que um potencial dependente do tempo é aplicado à célula eletroquímica e a corrente que flui através dela é medida em função deste potencial. O gráfico resultante é chamado de voltamograma e fornece informações qualitativas e quantitativas sobre as espécies envolvidas numa reação de redução ou oxidação²⁶.

A voltametria moderna faz uso de três eletrodos. O potencial dependente do tempo é aplicado entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar. O potencial do eletrodo de trabalho é medido em relação a um eletrodo de referência cujo potencial é mantido fixo em relação à solução. A corrente resultante na célula é registrada em função do potencial do eletrodo de trabalho.

Em voltametria, as condições experimentais são ajustadas para que o transporte por convecção sejam minimizados. No caso da migração, o uso de eletrólito não reativo na solução ou eletrólito suporte (com concentração de 50 a 100 vezes maior que a concentração da espécie eletroativa de interesse) impede a formação de um campo elétrico devido a um gradiente de cargas. Já o transporte convectivo é minimizado cessando o distúrbio mecânico da solução (agitação mecânica e borbulhamento de gás) antes de se aplicar o potencial de trabalho. Assim, em voltametria, o transporte de massa é feito basicamente por difusão, que é a movimentação espontânea da espécie química devido à formação de um gradiente de concentração do analito de interesse.

Dentre as várias técnicas de voltametria existentes, a voltametria de varredura cíclica merece destaque, pois é uma das técnicas de medidas mais utilizada para a aquisição de informações a respeito de processos eletroquímicos. Esta técnica é capaz de fornecer informações sobre a termodinâmica do processo redox, sobre a cinética das reações de transferência dos elétrons e sobre as reações químicas acopladas ou

processos de adsorção. Ela oferece uma localização rápida dos potenciais redox das espécies eletroativas, e conveniente avaliação dos efeitos do meio sobre o processo redox²⁷.

A voltametria cíclica consiste em realizar uma varredura do potencial do eletrodo de trabalho estacionário (solução sem agitação) com uma função triangular em relação a um eletrodo de referência como a representada na figura 5.1. Dependendo da informação procurada, um ou múltiplos ciclos podem ser realizados. Durante a varredura do potencial, o potenciostato (equipamento responsável pelas medidas e tensões aplicadas à célula) mede a corrente resultante ao potencial aplicado, originando um gráfico corrente, ou melhor, densidade de corrente, versus potencial conhecido como voltamograma cíclico. O voltamograma cíclico é uma função complicada do tempo, com um grande numero de parâmetros físicos e químicos.

A figura 5.2 ilustra uma resposta típica de um par de reações redox durante um simples ciclo do potencial. Admitindo que esteja inicialmente presente apenas a espécie j na forma oxidada O, uma varredura na direção de potenciais mais negativos é feita para a primeira metade do ciclo, começando de um valor para o qual não ocorre redução.

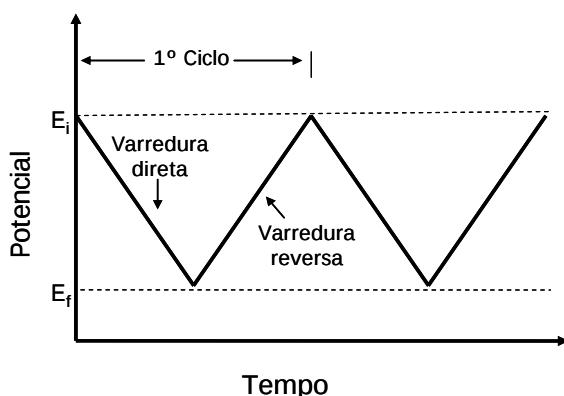


Figura 5.1 – Forma de onda do potencial resultante entre o eletrodo de trabalho e o de referência devido ao potencial aplicado à célula eletroquímica pelo potenciostato.

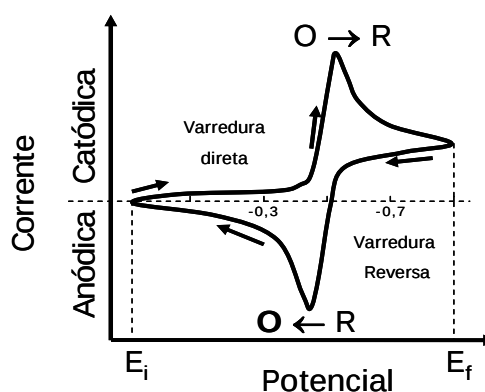


Figura 5.2 – Voltamograma obtido com apenas um ciclo de varredura em um sistema reversível.

Conforme o potencial do eletrodo de trabalho torna-se mais negativo, a concentração superficial de O no eletrodo aumenta. Quando o valor do potencial se aproximar do valor característico de redução de j, começa a fluir corrente faradaica pelo sistema. Como o potencial continua a ficar mais negativo, a concentração superficial de O continua a aumentar juntamente com o módulo da corrente. Se o processo de transferência eletrônica for rápido, toda a espécie j na forma oxidada presente na camada de Helmholtz será reduzida, ficando o fornecimento da mesma totalmente dependente de processos de difusão, o que faz com que ocorra uma queda brusca da corrente. Se a taxa da reação $O + ne^- \rightarrow R$ for maior do que o fornecimento de O do volume da solução, a concentração de O na superfície do eletrodo começa a diminuir e conseqüentemente, a corrente que flui através da célula diminui em intensidade até que seja atingido o equilíbrio entre o transporte de O do volume da solução e o consumo do mesmo na superfície do eletrodo. O efeito da taxa de varredura na curva de corrente em função do potencial é o surgimento de um pico de corrente referente à redução da espécie química presente na célula eletroquímica. Quanto maior a taxa de varredura, mais intenso é o pico de corrente.

Após ultrapassar o potencial em que o processo de redução ocorreu, a varredura do potencial é revertida. Durante a varredura reversa, a espécie j agora na forma reduzida, R, gerada no meio ciclo anterior e acumulada próximo à superfície, será re-oxidada de volta a O e, analogamente ao pico catódico, um pico anódico aparece.

O comportamento voltamétrico de sistemas eletroquímicos onde ocorre a formação de depósitos no eletrodo de trabalho (eletrodeposição: $O_{(aq)} + ne^- \rightarrow R_{(s)}$) apresenta algumas particularidades. Correntes catódicas (redução) correspondem à formação de depósitos no eletrodo de trabalho e correntes anódicas correspondem à remoção de depósitos do eletrodo ou oxidação dos mesmos. Caso a superfície do eletrodo de trabalho seja de material diferente da espécie reduzida, R, o crescimento do depósito exige um gasto de energia para a formação de núcleos de crescimento (Energia de Nucleação). Tal gasto de energia se manifesta principalmente na primeira varredura, quando a superfície do eletrodo

está sem depósito. Neste caso, a primeira varredura apresenta um laço de Nucleação conforme visto na figura 5.3. A corrente catódica dispara, na varredura de ida, num potencial mais negativo do que o correspondente à redução rápida da corrente, na varredura de volta (quando a superfície do eletrodo de trabalho está revestida com o depósito)³⁴.

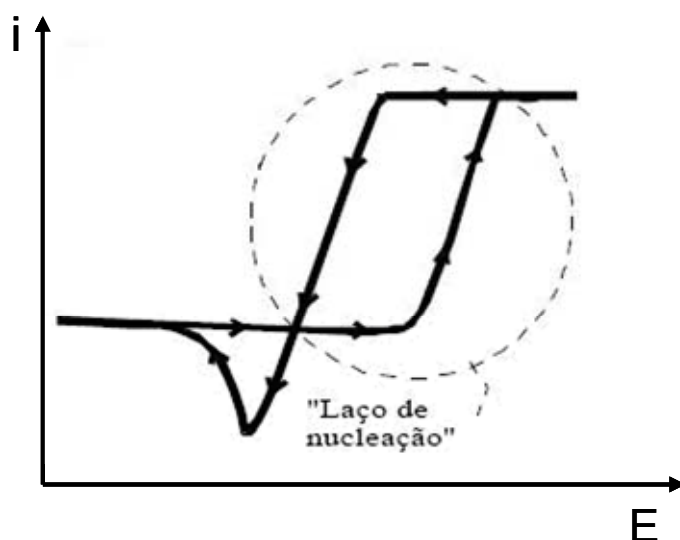
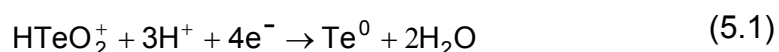


Figura 5.3 - Primeira varredura para um sistema eletroquímico onde ocorre formação de depósito em um eletrodo constituído de material diferente de R.

Para caracterizar a cinética do processo de eletrodeposição do CdTe em Si, foi feito um estudo voltamétrico em eletrodos de Si tipo-n (111) em soluções contendo espécies eletroativas de Cd e Te com pH = 0,5 à temperatura de 23 °C. Ao invés da varredura cíclica, apresento neste capítulo apenas a parte catódica dos ciclos. A varredura de potencial catódico foi feita a uma taxa de 10 mV/s.

Os perfis potenciodinâmicos do eletrodo de Si tipo-n (111) em solução de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L de TeO_2 são mostrados na figura 5.4. Para facilitar a discussão dos dados voltamétricos, os picos foram indexados de acordo com a reação eletroquímica correspondente. Os picos indexados por “a” estão relacionados à redução dos complexos iônicos de HTeO_2^+ presentes na camada de solução próxima ao eletrodo de acordo com a reação:



Esta reação é a responsável pela formação de depósito no eletrodo. No entanto ao estender a varredura para potenciais mais negativos, este filme pode se desfazer devido à reação de redução dos íons de hidrogênio: $\text{Te}^0 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{Te}$, o que corresponde aos picos indexados por “b” (ver 3.5 diagrama de Pourbaix para o CdTe).

Três condições para o eletrodo foram estudados na figura 5.4: eletrodo de Si definido pelo lado espelhado, eletrodo de Si definido pelo lado não espelhado e eletrodo de Si arranhado. O eletrodo arranhado permite a formação de depósitos mais aderentes. As curvas voltamétricas mostram que é mais fácil depositar Te em Si arranhado. No Si arranhado, o processo de nucleação é mais fácil, ao arranhar a superfície do Si produzem-se sulcos. Entre um sulco e outro se formam estruturas pontiagudas que intensificam a ação do campo elétrico na região.

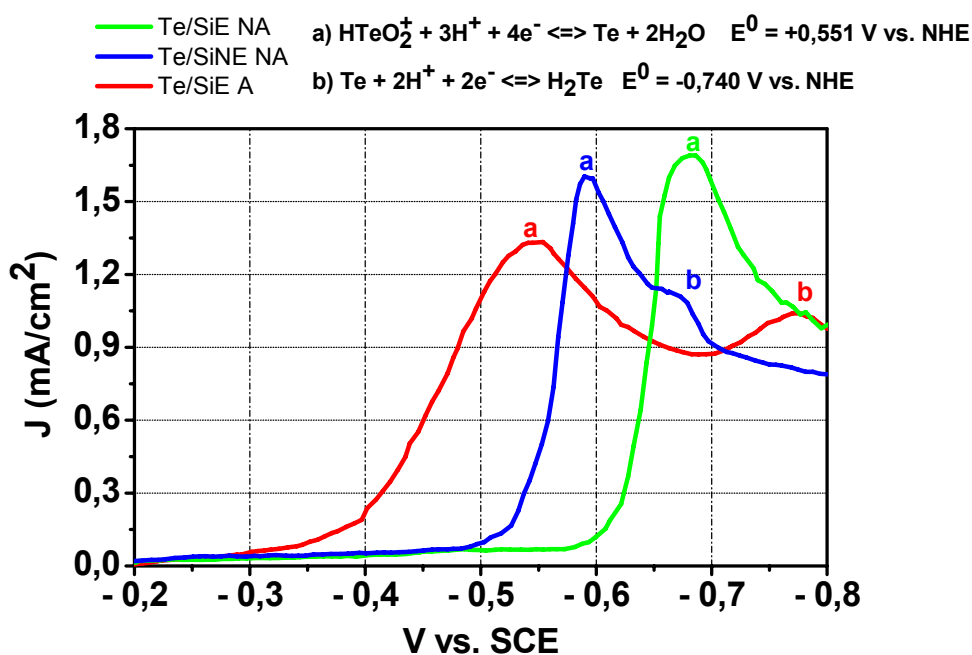


Figura 5.4 - Varreduras catódicas para o eletrodo de Si sob diferentes condições em solução de TeO_2 a temperatura ambiente. SiE = eletrodo de Si espelhado, SiNE = eletrodo de Si não espelhado, A = eletrodo arranhado e NA = eletrodo não arranhado.

Na figura 5.5, estão representados duas situações envolvendo a solução de CdSO_4 a 0,5 mol/L. Uma em que um eletrodo de Si virgem foi utilizado para voltametria (curva vermelha) e outro em que o eletrodo de

Si possuía uma camada eletrodepositada de Te^0 (curva azul). Em ambas as curvas há um disparo de corrente quando o potencial ultrapassa $-0,75\text{V}$ correspondendo à eletrodeposição do cádmio, mas no eletrodo recoberto com telúrio existe uma densidade de corrente considerável mesmo no início da varredura. Este efeito é devido à deposição do cádmio em regime de subpotencial pela reação $\text{Cd}^{2+} + \text{Te}^0 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CdTe}$.

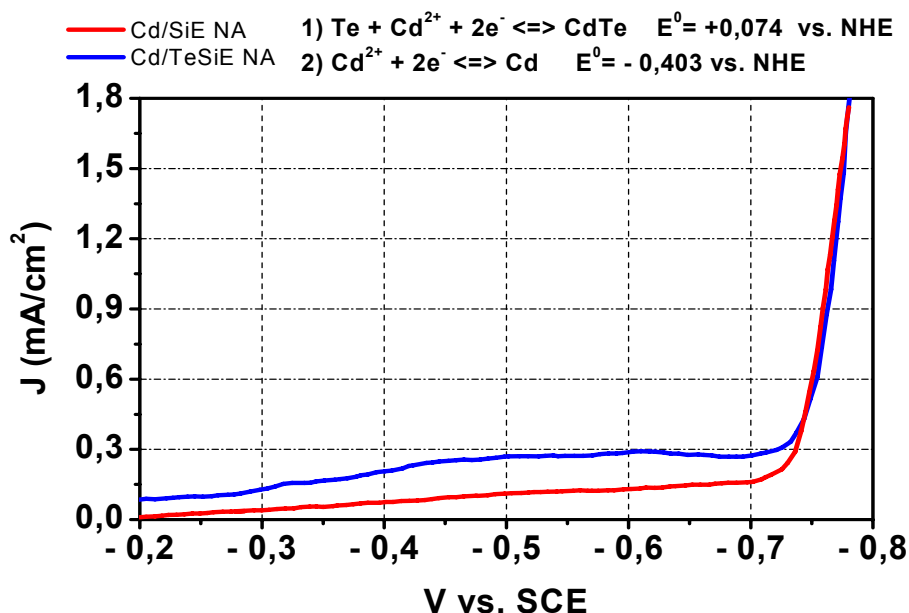


Figura 5.5 – Voltamogramas para o eletrodo de Si virgem (curva vermelha) e para um eletrodo de Si recoberto por Te em solução de CdSO_4 . SiE = eletrodo de Si espelhado e NA = eletrodo não arranhado.

O potencial ótimo para eletrodeposição do CdTe deve estar próximo do pico de redução do HTeO_2^+ e antes do pico de redução do hidrogênio pela reação $\text{Te}^0 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{Te}$. O cádmio se codeposita ao Te depositado no eletrodo como mostrado na figura 5.5, formando CdTe . Na figura 5.4, para o eletrodo de Si não espelhado, vemos que a deposição do Te inicia-se em $-0,5 \text{ V}$.

Na figura 5.6, foram sobrepostos quatro voltamogramas para o eletrodo de Si não espelhado. As curvas azul e verde correspondem aos voltamogramas para o Te e Cd respectivamente; e as curvas preta e vermelha aos voltamogramas para o eletrodo em solução contendo CdSO_4 e TeO_2 ao mesmo tempo. A curva preta representa o voltamograma feito em eletrodo de Si virgem, enquanto que a vermelha

corresponde à varredura feita em um eletrodo de Si recoberto por um filme de CdTe eletrodepositado por uma hora sob densidade de corrente de $0,3\text{mA/cm}^2$ a temperatura ambiente.

A curva que corresponde à voltametria do Si virgem em solução contendo Cd e Te (curva preta) acompanha a curva correspondente à solução contendo apenas Te; o início da redução ocorre em $-0,5\text{V}$, mas agora com a codeposição do cádmio, formando assim, a partir de $-0,5\text{V}$, o CdTe. A divergência da curva em $-0,75\text{V}$ corresponde a eletrodeposição do cádmio metálico e remoção do Te depositado pela redução dos íons H^+ . A estequiometria do filme, neste caso, pode ser controlada pelo ajuste do potencial entre $-0,50$ e $-0,75\text{V}$.

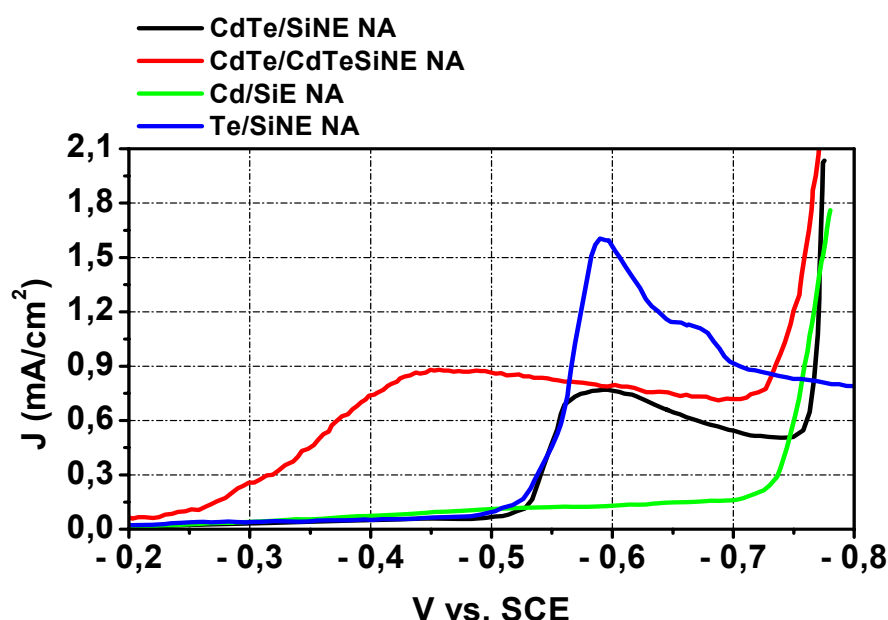


Figura 5.6 - Sobreposição dos Voltamogramas para o eletrodo de Si. Curvas vermelha e preta – voltamogramas para SiNe virgem e SiNe recoberto por CdTe respectivamente em eletrólito composto pela mistura das soluções $0,5\text{ mol/L CdSO}_4 + 5 \cdot 10^{-3}\text{ mol/L de TeO}_2$ na proporção 1:1.

A curva associada ao eletrodo recoberto (curva vermelha) apresenta uma densidade de corrente considerável a partir de $-0,3\text{V}$ indicando que o processo de redução do Te e co-redução do Cd possuem um potencial menor do que aquele para o eletrodo de Si virgem.

A partir dos voltamogramas, escolhemos a densidade de corrente ideal para promover o potencial necessário à formação de um filme estequiométrico. A eletrodeposição de nossas amostras foi realizada sob

densidade de corrente constante de 0,2 a 0,4 mA/cm², que é a faixa de densidade de corrente que trouxe melhores resultados. Outras densidades de corrente foram testadas e as características do filme se alteraram. Em densidades de corrente acima de 0,5 mA/cm², há a formação de cádmio metálico no filme e, abaixo de 0,2 mA/cm², produz-se um filme pobre em cádmio. Todas as informações referentes aos potenciais de eletrodo foram coletadas pelo nosso sistema de aquisição de dados, projetado e construído no nosso laboratório a partir de componentes eletrônicos comerciais. Os experimentos foram feitos de modo que o consumo de Te não ultrapassasse 50% do inicialmente presente na solução. Isto garante uma variação pequena no potencial do eletrodo de trabalho durante o processo.

A figura 5.7 mostra uma cronovoltametria de alguns filmes de CdTe crescidos em substrato de Si não espelhado. A tensão no eletrodo de silício começa com o valor de potencial de equilíbrio e, após passar por um transiente inicial, se estabiliza. Para densidades de corrente entre 0,2 e 0,4 mA/cm², o potencial de saturação das curvas varia entre -0,35 e -0,69 V. A densidade de corrente de 0,3 mA/cm² corresponde à faixa de potencial do pico da curva preta na figura 5.6, referente à eletrodeposição do Te e codeposição do Cd. A curva verde representa a variação de tensão na célula durante o processo de eletrodeposição a 0,4 mA/cm².

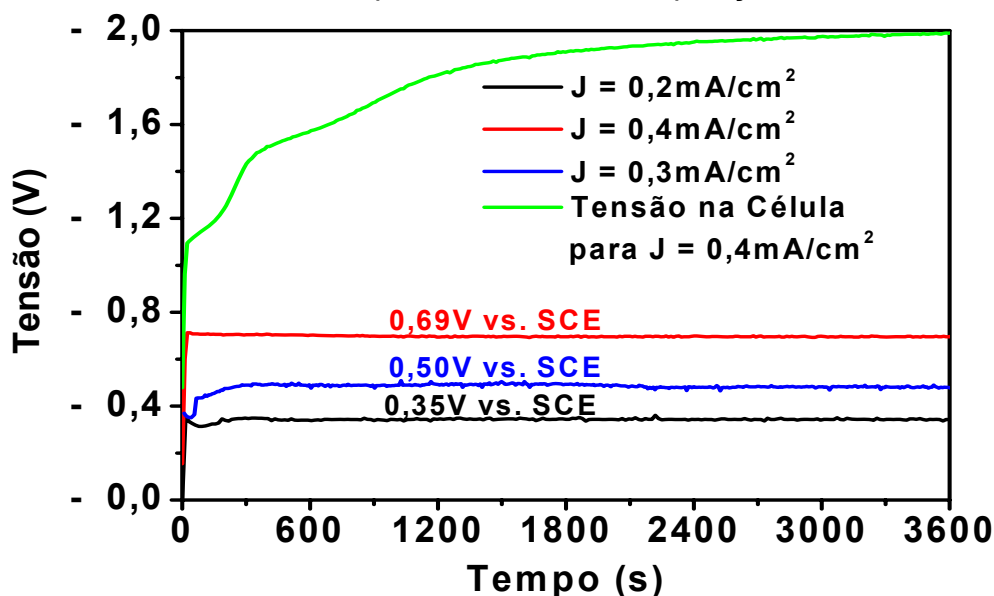


Figura 5.7 – Cronovoltametria realizada durante a eletrodeposição para diferentes densidades de corrente sobre SiNE. Os potenciais após a saturação das curvas são indicados na figura.

Com as devidas conversões, este intervalo de potencial equivale à região de -0,11 a -0,45 V vs. NHE no diagrama de Pourbaix para o CdTe em solução aquosa para pH = 0,5 (figura. 3.5.1), correspondendo à região de estabilidade do CdTe sólido.

Deposição galvanostática de CdTe

6.1 As amostras

Nossas amostras são caracterizadas por depósitos enegrecidos e pouco aderentes, sendo que alguns filmes chegaram a se soltar na solução. A experiência mostrou que depósitos de espessuras inferiores a $1,0\text{ }\mu\text{m}$ ou em substratos arranhados eram aderentes. Na figura 6.1.1a, mostramos uma amostra na qual parte do filme se descolou do eletrodo de Si. Durante o manuseio da célula para retirada da amostra, a parte solta do filme se fixou sob o substrato, revelando que a face interna do filme tem um aspecto metálico conforme visto na figura 6.1.1b.

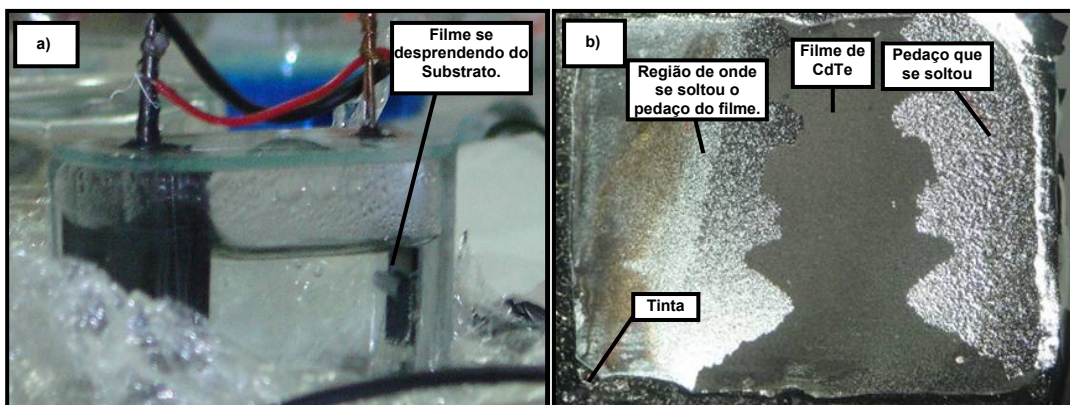


Figura 6.1 – Filme de CdTe de $1,5\mu\text{m}$ de espessura eletrodepositado a $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ em SiNE NA. (a) Final do processo com o eletrodo ainda montado na Célula; (b) Regiões do eletrodo depois de removido da célula.

A figura 6.1.2 mostra duas amostras eletrodepositadas a diferentes temperaturas. As tonalidades e as texturas dos filmes variam com a temperatura e com a densidade de corrente de deposição. As amostras

obtidas com densidades de corrente mais baixa e temperaturas mais altas são mais escuras.



a) T = 25 °C



b) T = 85 °C

Figura 6.1.2 – Fotos de amostra eletrodepositadas em SiNE, $J = 0,3 \text{ mA/cm}^2$ e a diferentes temperaturas.

É sabido que filmes de CdTe eletrodepositados apresentam alta resistividade³⁵ ($\sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$), desvios de estequiometria e diversidade de orientações cristalinas; é sabido também que um tratamento térmico após a deposição, “annealing”^{**}, reduz a densidade de defeitos. Este tratamento constitui-se no aquecimento, em atmosfera inerte ou não, de filmes CdTe previamente umedecidos em solução de cloreto de cádmio e tem efeitos significativos³⁶ sobre a morfologia dos filmes, promovendo crescimento dos grãos e redução na densidade de defeitos opticamente ativos. O tratamento térmico promove também a recristalização influenciando na orientação preferencial do filme.

Em nossos experimentos, após eletrodepositadas, algumas amostras foram submetidas ao annealing sob atmosfera de nitrogênio por intervalos de tempo de 15 a 20 minutos e temperaturas de 420 e 450 °C. Antes do annealing, as amostras foram umedecidas com solução saturada de CdCl_2 . As micrografias apresentadas nas figuras 6.1.3 revelaram que o annealing alterou a morfologia dos filmes. Estas figuras mostram que os filmes depositados são granulares (figuras 6.1.3a e 6.1.3b) e, que após o annealing os grãos se juntaram, alterando completamente a morfologia superficial do filme (figuras 6.1.3c e 6.1.3d).

A cristalinidade das amostras foi melhor estudada por meio da análise de difração de raios-X.

^{**} Termo em inglês utilizado freqüentemente no Brasil.

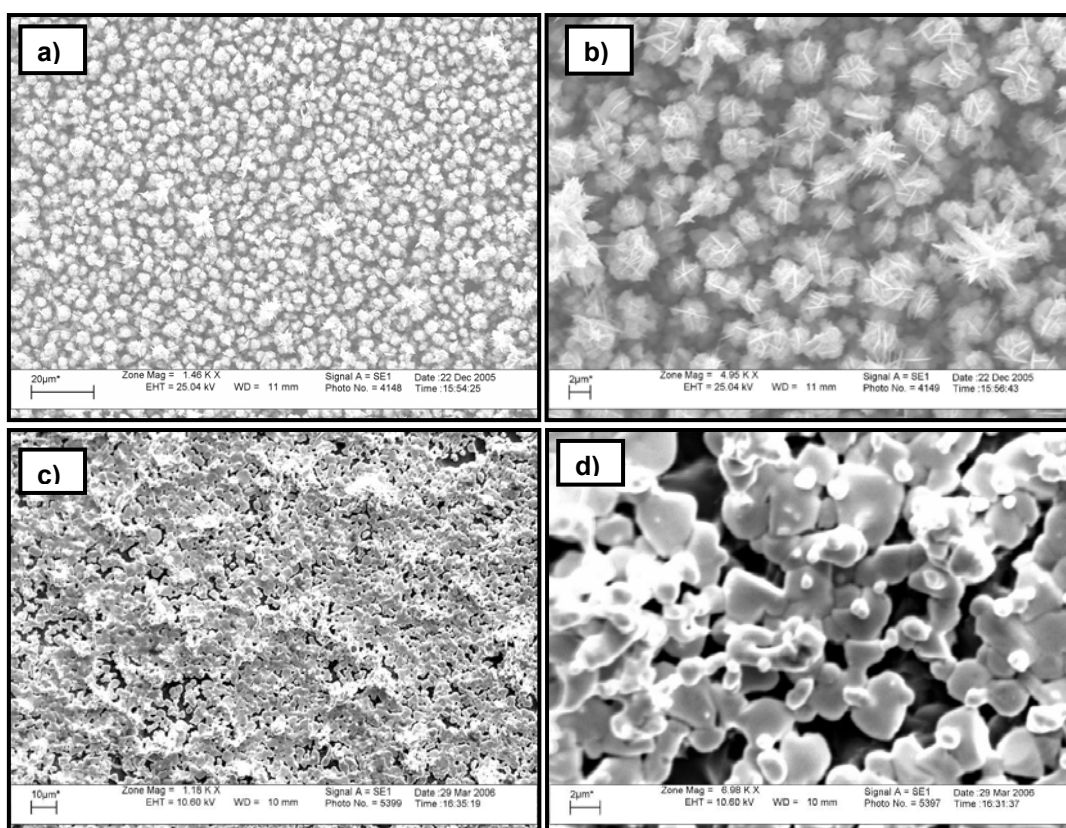


Figura 6.3 – Micrografias MEV de uma amostra crescida a 85 °C. a) e b) correspondem à amostra antes do tratamento térmico. c) e d) depois de um annealing de 450 °C / 15 min sob atmosfera de nitrogênio.

6.2 Difração de raios-X

A difração de raios-X (XRD) torna possível estudar a cristalinidade de um material. Em um cristal, os átomos estão arranados em uma rede cristalina. Para algumas direções, os nós desta rede cristalina definem uma família de planos igualmente espaçados, capaz de refletir os raios-X. Quando a distância entre os planos é tal que os raios refletidos tenham a mesma fase, estes sofrerão interferência construtiva produzindo um reforço do sinal refletido, conforme representado nas figuras 6.2.1 e 6.2.2.

A interferência construtiva da radiação refletida pelos planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for um número inteiro de comprimentos de onda λ de modo que $2d\sin\theta = n\lambda$, onde d é a distância interplanar, característica do tipo de arranjo cristalino, do

parâmetro de rede e da família de planos, e θ é conhecido como ângulo de difração de Bragg.

As famílias de planos são indexadas pelos índices de Miller (hkl) em que h, k e l são os inversos das coordenadas, $1/x$, $1/y$ e $1/z$, do sistema de coordenadas associado à rede cristalina.

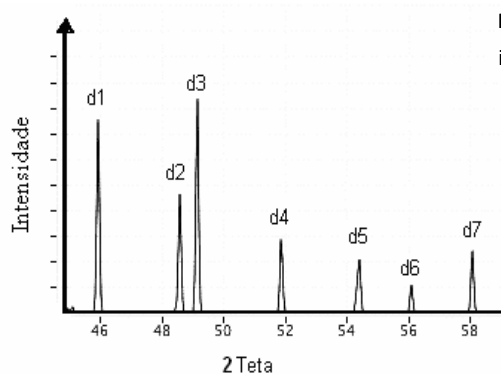


Figura 6.2.1 – Difratoograma de raios-X. Picos associados a sete famílias de planos distintas.

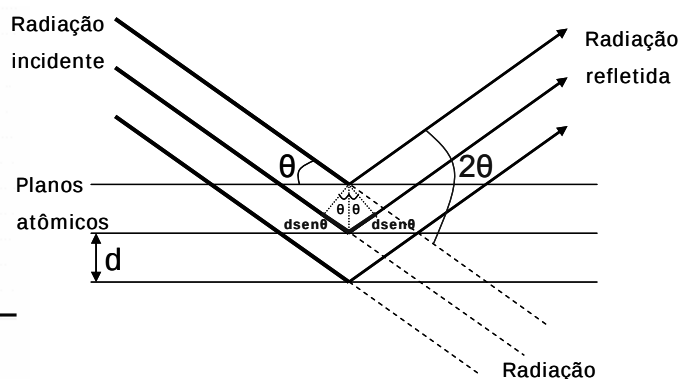


Figura 6.2.2 – Raios-X difratados por uma família de planos atômicos. d = distância interplanar; $2d \sin \theta$ é a diferença de caminho óptico para a radiação refletida por dois planos consecutivos.

Nossas medidas de XRD foram feitas em um difratômetro de raios-X, fabricado pela Diano X - Ray Systems, usando radiação produzida por um tubo de Cu ($K_{\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$) submetido a 45KV e com passos de $0,1^{\circ}$, entre 20 e 60° . Para estimar o tamanho médio das partículas, utilizamos o pico referente ao plano (111) da estrutura cúbica do CdTe, em torno de $23,8^{\circ}$, e empregamos a equação de Scherrer³⁷.

Os difratogramas de raios-X dos filmes revelaram que estes podem ser amorfos ou policristalinos, dependendo da temperatura de crescimento ou do posterior tratamento térmico. Além disso, revelou que após o tratamento térmico, o Te e o Cd elementares, presentes nos filmes depositados, tornam-se não detectáveis para amostras eletrodepositadas com densidade de corrente entre $0,2$ e $0,4 \text{ mA/cm}^2$.

Utilizamos como referência, para classificação dos picos, os dados disponíveis no banco de dados JCPDS-ICDD 1994 XRD Pattern. A figura 6.2.3 mostra os difratogramas de uma amostra, eletrodepositada a temperatura ambiente, durante 3 horas, com densidade de corrente

$J = 0,3 \text{ mA/cm}^2$, antes e depois do annealing. Os filmes depositados, antes de sofrerem o tratamento térmico, são formados por grãos muito pequenos ou amorfos sendo possível associar picos apenas ao Cd e ao Te livres. Após o tratamento térmico, observa-se um intenso pico associado à orientação (111) da fase cúbica do CdTe que é a mesma orientação do substrato de Si. Este nosso resultado está de acordo com a literatura³⁸, que tem relatado a fase amorfa em filmes eletrodepositados abaixo de 60 °C.

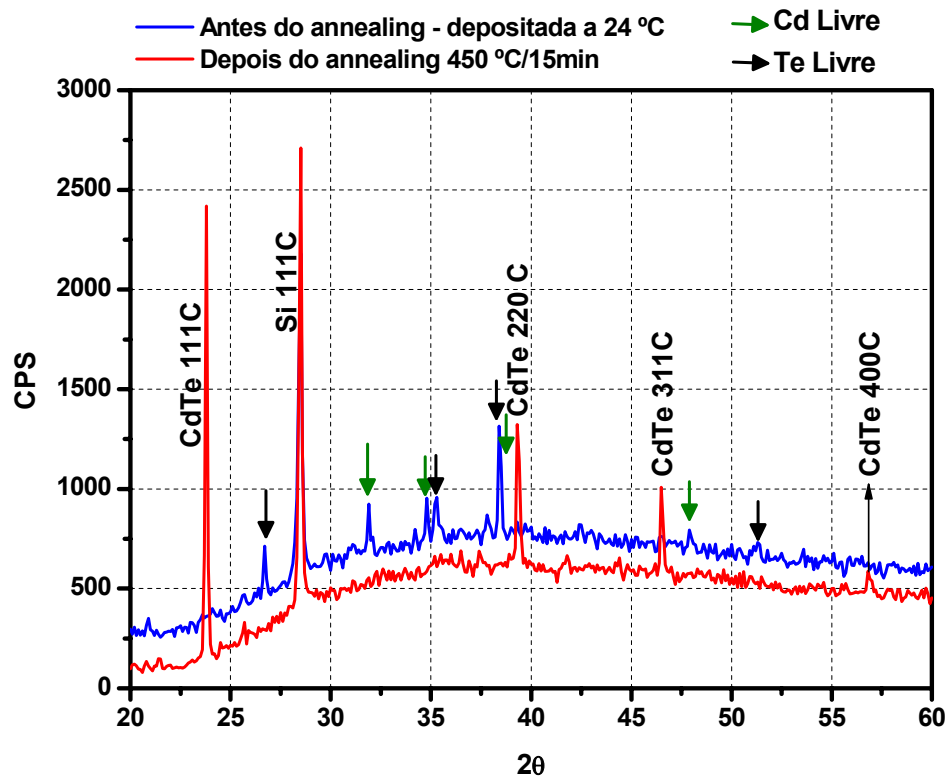


Figura 6.2.3 – Difratoograma de raios-X de uma amostra crescida a temperatura ambiente, antes e depois do tratamento térmico.

Difratoogramas de uma amostra semelhante, antes e após o annealing, estão apresentados na figura 6.2.4. Neste caso, o filme foi depositado a 85 °C, com a mesma densidade de corrente da amostra anterior. Observa-se que, o filme antes do tratamento térmico apresenta picos associados à fase cúbica do CdTe, além dos picos associados aos Cd e Te elementares. A intensidade dos picos sugere que, após o annealing, a orientação (111) torna-se predominante.

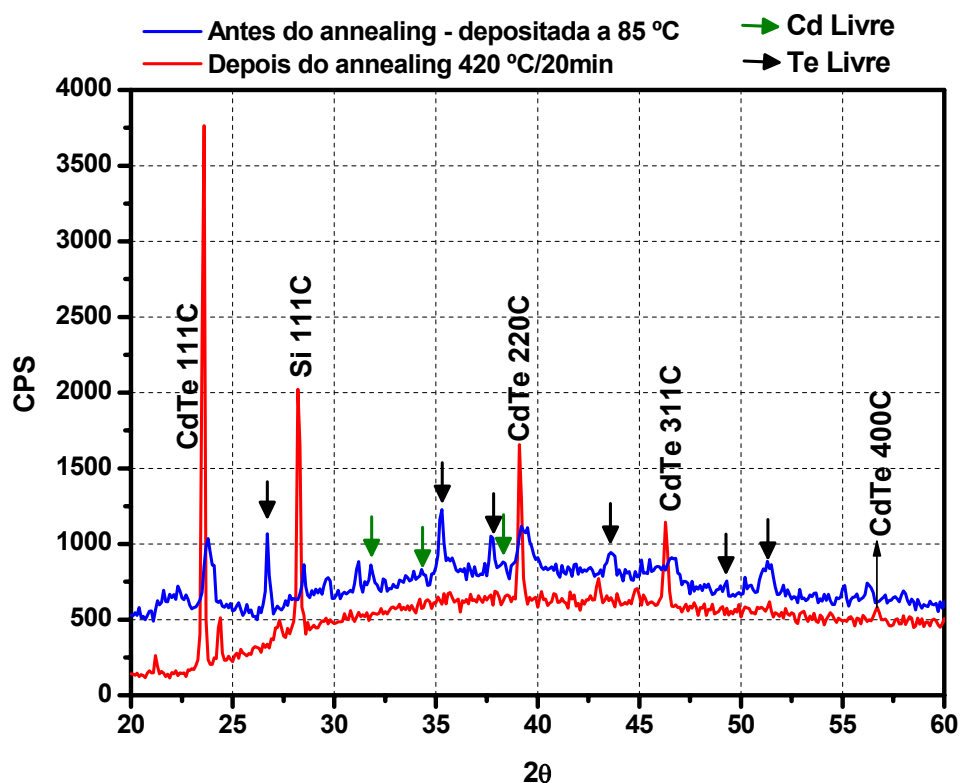


Figura 6.2.4 – Difratomogramas de raios-X de uma amostra crescida a 85 °C, antes e depois do tratamento térmico.

Tanto na amostra crescida a temperatura ambiente quanto na crescida a 85 °C, os picos relacionados ao Cd e ao Te não são mais detectados após o annealing, sugerindo uma recristalização e reestruturação do depósito. Nas amostras crescidas com densidades de correntes menores que 0,2 mA/cm², os picos relacionados ao Te mostram-se mais intensos, enquanto que para densidades de corrente acima de 0,4 mA/cm² são mais intensos os picos relacionados ao Cd.

Na tabela 6.2.1, foram compiladas as intensidades e a relação entre elas com o pico mais intenso. Antes do annealing os picos (111) e (220) competem em intensidade; mas após o tratamento térmico a orientação (111) torna-se preferencial. A razão entre as intensidades dos picos associados à orientação (111) e (220), após o annealing praticamente não depende da temperatura em que foi eletrodepositada a amostra.

Na tabela 6.2.2, apresentamos estimativas do tamanho dos grãos de CdTe, calculadas através da equação de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{W\cos\theta_w} \quad (6.2.1)$$

	CdTe 24°C		CdTe 85°C	
	Antes Annealing	Pós Annealing	Antes Annealing	Pós Annealing
111	0	2270	382	3551
220	0	664	287	1041
311	0	421	132	519
400	0	117	0	97
111/220	-	3,42	1,33	3,41
111/311	-	5,39	2,89	6,84
111/400	-	19,4	-	36,6

Tabela 6.2.1 – Relação entre as intensidades dos picos de difração antes e depois do annealing.

Nesta equação, D representa o tamanho dos grãos (em nm), λ é o comprimento de onda do raio-X (em nm), θ_w é o ângulo de difração de Bragg (em radianos), e W a largura média à meia altura do pico associado ao θ_w . A constante K está relacionada à geometria dos grãos e, segundo a referência 39 e 40, tem o valor de 0,94.

Amostras	D (nm)	W (Rad)	θ (rad)	2θ (°)
AA (24°)	-		-	-
PA (24°)	64,5	2,30E-03	0,2077	23,8
AA (85°)	12,7	1,17E-02	0,2077	23,8
PA (85°)	64,7	2,30E-03	0,2060	23,6

Tabela 6.2.2 – Estimativa do tamanho dos grãos antes e depois do annealing. AA = antes do “annealing”; PA = pós

Por ser o mais intenso, adotamos como referência o pico (111), determinando sua largura a meia altura através de um “fit” gaussiano ao pico, por meios computacionais.

Os resultados mostrados na tabela 6.2.2 sugerem que o tamanho dos grãos de CdTe aumenta de aproximadamente cinco vezes após o annealing. O tamanho dos grãos de CdTe, assim como a relação entre os primeiros picos de difração, após o annealing, não dependem da temperatura de eletrodeposição.

6.3 Espectroscopia fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica (PAS) é uma técnica consagrada no estudo de propriedades térmicas e ópticas de materiais semicondutores. Com esta técnica, é possível determinar o “gap” óptico de diversos tipos de semicondutores, tanto cristalinos, quanto policristalinos, mesmo se eles forem opticamente opacos, em energias próximas ao “gap”. A medida do espectro de absorção por PAS permite a determinação do gap óptico em semicondutores quando mecanismos de relaxação não-radiativos estão presentes, isto é, aqueles em que a desexcitação se dá através de processos de liberação de calor para o ambiente.

Os processos envolvidos na interação do fóton com um sólido estão relacionados à absorção, emissão espontânea e emissão estimulada. Quando a energia do fóton incidente ($h\nu$) é igual à energia do gap (E_g), ele pode ser absorvido criando um par elétron-buraco. Por outro lado, quando a energia é maior que E_g , o excesso de energia ($h\nu - E_g$) é dissipado na forma de calor, devido à interações de elétrons e buracos com a rede, mediado por fônons. No caso em que $h\nu$ é menor que E_g , os fótons serão absorvidos apenas se houverem estados de energias disponíveis na banda proibida, devido a impurezas ou defeitos. A vantagem da técnica PAS sobre a espectroscopia óptica convencional está na possibilidade de obtenção de um espectro limpo à temperatura ambiente, mesmo em amostras opacas.

A figura 6.3.1, mostra o aparato experimental usado para a obtenção do espectro de absorção. Ondas de pressão criadas pelo aquecimento periódico da amostra são detectadas por um microfone de eletreto. Para a leitura do sinal fotoacústico, usa-se um amplificador “lock-in” sincronizado a um “chopper”, que é o responsável pela modulação periódica do feixe de luz monocromática que incide na amostra.

A amostra é fixada a uma célula cilíndrica, vedada do ambiente, contendo um microfone de eletreto e uma janela óptica. A fonte de excitação da amostra é a luz monocromática, resultante da passagem por

um monocromador da luz policromática gerada por uma lâmpada de xenônio.

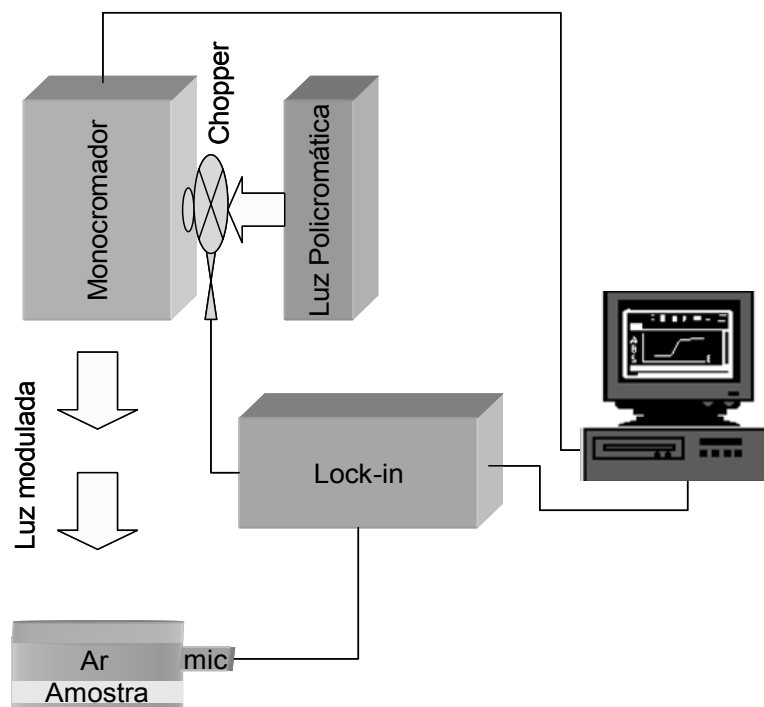


Figura 6.3.1 – Diagrama de um espectrômetro fotoacústico.

Na literatura existem controvérsias⁴¹ com relação aos critérios para determinação do valor de energia do gap óptico, E_g , através de experimentos de absorção. Um dos critérios mais usados é baseado na análise quantitativa de todo o espectro de absorção usando o modelo de Elliot-Toyozawa⁴². Outro critério é o baseado na análise da primeira derivada do sinal como função da energia, mas devido à falta de simetria do espectro derivado, é necessário incluir outros critérios para determinar o gap. Finalmente, o modelo de Bhatnagar et al⁴³, usa a interseção entre linhas tangentes ao espectro para determinar o E_g , isto é, uma linha tangente à região de saturação da absorção e outra tangente à mudança abrupta da inclinação no espectro de absorção.

Geralmente em amostras semicondutoras o sinal PAS é praticamente constante para comprimentos de onda superiores e inferiores ao comprimento de onda correspondente à energia do gap. Em altos comprimentos de onda, a energia do foton não é suficiente para

promover a transição de elétrons da banda de valência para a de condução. Por outro lado, em baixos comprimentos de onda a energia do foton é mais do que suficiente para este propósito e, conseqüentemente, na região de saturação, o sinal torna-se independente do comprimento de onda. O comprimento de onda em que o sinal satura é tomado como o comprimento de onda correspondente ao gap óptico da amostra, este método é também conhecido como método do joelho⁴⁴.

A figura 6.3.2 mostra os espectros fotoacústicos por nós obtidos para amostras de CdTe/Si pós annealing, eletrodepositadas com densidades de corrente 0,2, 0,3 e 0,4 mA/cm². Fizemos um processo de normalização do sinal proveniente do microfone utilizando a leitura do espectro de um corpo negro (papel carbono). O sinal normalizado é dado por A_s/A_c , onde A_s é o espectro de absorção da amostra e do sistema e A_c é o espectro de optico do sistema (lampada + todos os componentes ópticos) obtido com o corpo negro. O gap determinado utilizando o método do joelho variou entre 1,520 e 1,535 eV, em função da densidade de corrente, sugerindo que o gap aumenta com a redução da densidade de corrente.

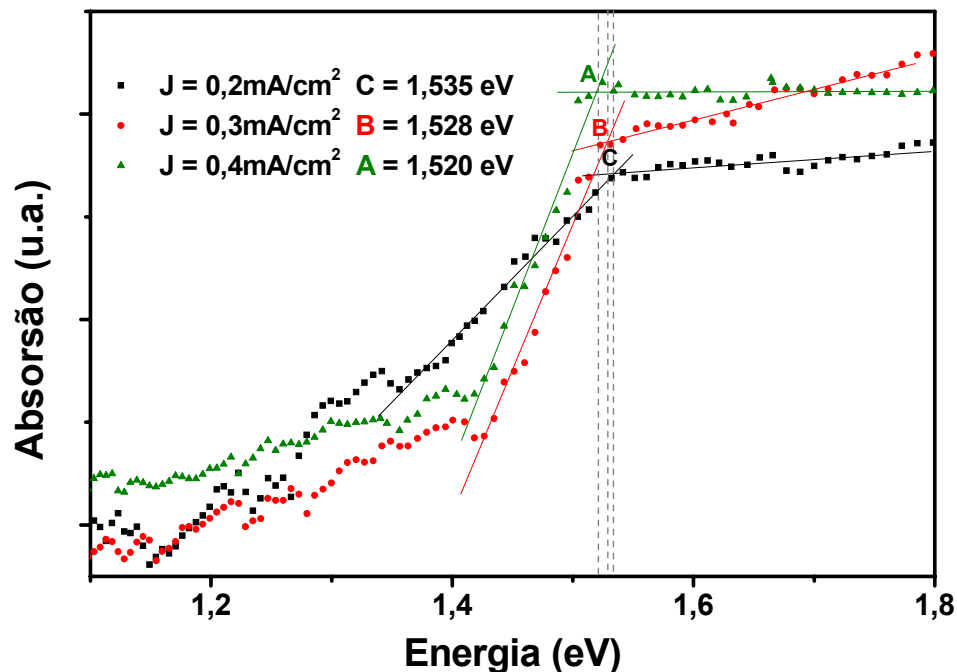


Figura 6.3.2 – Espectro de PAS de amostras de CdTe/Si pós annealing.

Não foi visível a formação do joelho no espectro de absorção de amostras não submetidas ao annealing. Este fato pode estar associado à presença de Cd e Te livres. De acordo com a literatura⁴⁵, a composição dos filmes e o valor do gap óptico estão fortemente correlacionadas. Filmes próximos da estequiometria apresentam gap em torno de 1,5 eV, o que sugere que a relação Cd/Te após annealing, para a faixa de densidade de corrente por nós empregada, é próxima de um.

Conclusões e perspectivas

Por meio da eletrodeposição galvanostática, foi possível preparar filmes finos de telureto de cádmio sobre substrato de silício. O monitoramento do potencial do eletrodo de trabalho durante a eletrodeposição mostrou variações somente nos estágios iniciais do processo. A caracterização por microscopia eletrônica de varredura, por difração de raios-X e por espectroscopia fotoacústica revelou que foi possível obter filmes de CdTe com características semelhantes às relatadas na literatura⁴⁶, obtidos por eletrodeposição potencioestática. A caracterização dos filmes de CdTe sugere que densidades de corrente na faixa compreendida entre 0,2 mA/cm² e 0,4 mA/cm² produzem filmes com composição próxima da estequiometria, enquanto que valores de densidades de corrente fora desta faixa, favorecem a deposição de Cd ou de Te elementar.

Os experimentos revelaram que os filmes de CdTe apresentam-se mais aderentes quando depositados em substratos de Si com superfície não polida.

Nossos resultados sugerem também que a temperatura é parâmetro determinante na cristalinidade do filme de CdTe eletrodepositado. A difração de raios-X de amostras preparadas à 85 °C apresentaram picos bem definidos, associados ao CdTe, resultado este não observado em amostras depositadas à temperatura ambiente. Os picos associados ao CdTe tornam-se presentes ou mais intensos quando estas amostras são submetidas a tratamento térmico a aproximadamente 420 °C, na presença de CdCl₂. Após o tratamento térmico das amostras a orientação cristalográfica preferencial e o tamanho dos grãos independe da temperatura na qual a eletrodeposição tenha sido realizada.

Medidas de absorção óptica por PAS permitiram a identificação de um gap óptico associado ao CdTe, próximo de 1,5 eV. Esta identificação

foi possível somente após as amostras serem submetidas ao tratamento térmico, sugerindo que nestas a composição química está próxima da estequiometria.

Uma etapa no desenvolvimento futuro deste trabalho deverá envolver o controle preciso da composição química do depósito. Nossos resultados sugerem que isto pode ser alcançado através do controle da densidade de corrente. Outras investigações também realizadas no Laboratório de Crescimento de Cristais e Ciências dos Materiais da UFV mostraram que a taxa de deposição pode ser controlada pela presença de um campo magnético externo. Observou-se aumento na taxa de deposição para alguns íons enquanto que para outros verificou-se redução. Sistemas onde ocorra a co-deposição de íons ainda precisam ser investigados. É possível que íons diferentes, presentes no eletrólito, respondam de maneira diferente à presença de um campo magnético, permitindo assim o controle da composição do depósito de CdTe.

O caráter da condutividade no CdTe, tipo n ou tipo p, é determinado pela composição química. Um estudo futuro da condutividade poderá permitir a síntese de CdTe-n ou CdTe-p através do controle da densidade de corrente ou da intensidade de um campo magnético.

O domínio da técnica de eletrodeposição galvanostática de CdTe abre caminho para construção de sensores a base de CdTe em nosso laboratório.

Referências bibliográficas

-
- ¹ Hahn, S., Revista de Estudos Avançados, Instituto de Estudos avançados da USP, **8**(20), (1994), p.36-42.
- ² Sharma, R.K., Rastogi, A.C., Jain, K., Singh, G. , Physica B **366**, (2005), p.80-88
- ³ H. Gómez, R. Henríquez, R. Schrebler, R. Córdova, D. Ramírez, G. Riveros and E.A. Dalchiele, Electrochimica Acta **50**(6), (2005), p.1299-1305
- ⁴ Fred H. Seymour, in PhD Thesis "Studies of electronic states controlling the performance of the CdTe solar cells" Faculty and Board of Trustees of the Colorado School of Mines, Gold, Colorado, USA, 2005.
- ⁵ Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Edited by A. Luque and S. Hegedus 2003 John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 0-471-49196-9
- ⁶ Makoto Takahashi, Makoto Todorobaru, Koichi Wakita, and Kohei Uosaki, Applied Physics Letters, **80**, (2002) , p. 2117-2119.
- ⁷ S. Rujirawat, Y. Xin, N. D. Browning, and S. Sivananthan, David J. Smith and S.-C. Y. Tsen, Y. P. Chen, V. Nathan , Applied Physics Letters, **74**, (1999) , p.2346-2348.
- ⁸ Y. Xin, N. D. Browning, S. Rujirawat, S. Sivananthan, and Y. P. Chen P. D. Nellist S. J. Pennycook, Journal of Applied Physics **84** (8), (1998) , p.4292-4299.
- ⁹ Lalev, G.M., Wang, J., Abe, S., Masumoto, K., Isshiki, M., Journal of Crystal Growth, **256**, (2003), pp. 20-26(7).
- ¹⁰ H. Ebe and Y. Nishijima, Applied Physics Letters **67**, (1995), p. 3138-3140.
- ¹¹ J. H. Pei, C.M. Lin, D. S. Chuu, Chin. J. Phys. **36**, (1998), p.44
- ¹² H. Gomez, R. Henryquez, R. Schrebler, R. Cordova, D. Ramirez, G. Riveros, E.A. Dalchiele, Electrochimica Acta **50**, (2005), p.1299-1305
- ¹³ Georgi M. Lalev, Jifeng Wang, Jae-Won Lima, Seishi Abe, Katashi Masumoto , Minoru Isshiki, Applied Surface Science **242**, (2005), p.295-303.
- ¹⁴ H. Ebe and Y. Nishijima, Applied Physics Letters **67** (21), (1995), p.3138-3140.
- ¹⁵ Solid State Imaging – Technical Note on Deep Depletion of Charge Coupled Devices, Marconi Applied Technologies Limited A1A-CCDTN101, Issue 4, (2001).
- ¹⁶ Sergio M. Rezende, "Materiais e Dispositivos Eletrônicos", Editora Livraria da Física, São Paulo, 2ª ed. 2004.
- ¹⁷ M. S. Han, T. W. Kang and J. H. Leem, M. H. Lee, K. J. Kim and T. W. Kim, Journal of Applied Physics, **82** (12), (1997) , p. 6012-6015.
- ¹⁸ Daniel Lincot, Thin Solid Films **487** (2005) p.40-48.

-
- ¹⁹ Kentaro Arai, Souichi Hagiwara, Kuniaki Murase, Tetsuji Hirato, Yasuhiro Awakura, *Journal of the Electrochemical Society* **152** (2005) C237-C242.
- ²⁰ E. A. Ticianelli e E. R. Gonzalez, em "Eletroquímica", Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.
- ²¹ J. O'M. Brockis; A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry", vol. 1 e 2, Plenum Press, New York, 1970.
- ²² Silva, R. C.; Souza, I. G, *Química Nova*, **21** (4), p. 477-480, (1998).
- ²³ Júnior A. I. S, Filho H. C. A., Silva R. C., *Química Nova*, **23** (4) (2000), p.512-517.
- ²⁴ Israel Rubinstein, Julius Rubinstein, "Physical Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications", Marcel Dekker Inc., New York, USA, 1995.
- ²⁵ A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications", John Wiley and Sons, New York, USA, 1980.
- ²⁶ Harvey, David, Modern Analytical Chemistry 1st ed (2000) McGraw-Hill Companies, Inc.
- ²⁷ Wang, Joseph, Analytical Electrochemistry 2ed. John Wiley & Sons, Inc New York, USA, 2001.
- ²⁸ A. G. Voloshchuk, N. I. Tsipishchuk, *Inorganic Materials*, **38** (2002) p.1114-1116.
- ²⁹ N.W.Duffy, L. M. Peter, R.L. Wang, D. W. Lane, K.D. Rogers, *Electrochimica Acta* **45** (2000) p.3355 – 3365.
- ³⁰ K. Murase, M. Matsui, Masao Miyake, Tetsuji Hirato, Yasuhiro Awakura, *Journal of the Electrochemical Society*, **150** (2003) C44-C51.
- ³¹ C. Sella, P. Boncorps, J. Vedel, *Journal of the Electrochemical Society*, **133** (1986) 2043-2047.
- ³² Brett, C. M. A., Brett, A. M. O., "Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications", Oxford (1993).
- ³³ P. Allongue¹, F. Maroun, *J. Phys.: Condens. Matter* **18** (2006) S97–S114.
- ³⁴ Munford, M. L. Eletrodeposição de Filmes finos de cobalto em silício tipo-n monocristalino - Dissertação de Mestrado, UFSC Florianópolis (1998).
- ³⁵ Masao Miyake, Kuniaki Murase, Tetsuji Hirato, Yasuhiro Awakura, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **562** (2004), p.247-253.
- ³⁶ Enríquez, J. P., Mathew, X., *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **16** (2005) p.617– 621
- ³⁷ S. Lalitha, R. Sathyamoorthy, S. Senthilarasu, A. Subbarayan, K Natarajan, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **82** (2004) p.187-199.
- ³⁸ Y. Sugimoto, L.M. Peter, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **381** (1995) p.251-255.
- ³⁹ Enríquez, J. P., Mathew, X., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **81** (2004) p.363-369.
- ⁴⁰ G. Gordillo, J.M. Flórez, L.C. Hernández, *Solar Energy and Cells* **37** (1995) p.273-281.

⁴¹ J.J. Prías-Barragán, L.Tirado-Meijía, H. Ariza-Calderón, L. Baños, J.J. Prez-Bueno, M.E. Rodríguez., Journal of Crystal Growth **286** (2006) p.279-283.

⁴² J.R. Elliot, Phys. Rev. **108** (6) (1957) p.1384-1389.

⁴³ A.K. Bhatnagar, S.V. Subrahmanyam, Solid State Commun. **42** (1982) p.281-286.

⁴⁴ K Venugopal Reddy, A.K. Bhatnagar, J.Phys. D; Appl. Phys **25** (1992) p.1910-1816.

⁴⁵ Catherine Lepiller, Daniel Lincot, Journal of the Electrochemical Society, **151** (5) C348-C357 (2004)

⁴⁶ J.H. Chen, C.C. Wan, Journal of Electroanalytical Chemistry, **365** (1994) p.87-95.