

WILDER RODRIGUES CARDOSO

FOTOELETRODEPOSIÇÃO DE TELURETO DE CÁDMIO SOBRE SILÍCIO

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Física Aplicada,
para a obtenção do título de *Magister
Scientiae*.

Viçosa
Minas Gerais – Brasil
2016

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

C268f
2016
Cardoso, Wilder Rodrigues, 1991-
Fotoeletrodeposição de telureto de cádmio sobre silício / Wilder
Rodrigues Cardoso. - Viçosa, MG, 2016.
viii, 73f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Luciano de Moura Guimarães.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.70-73.

1. Física. 2. Fotolitografia. 3. Eletrodo. 4. Telureto de cádmio.
5. Silício. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Física.
Proprama de Pós-graduação em Física Aplicada. II. Título.

CDD 22. ed. 530

WILDER RODRIGUES CARDOSO

FOTOELETRODEPOSIÇÃO DE TELURETO DE CÁDMIO SOBRE SILÍCIO

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Física Aplicada,
para a obtenção do título de *Magister
Scientiae*.

APROVADA: 21 de março de 2016

Andreza Germana da Silva Subtil

Sérgio Luiz de Abreu Mello

Sukarno Olavo Ferreira
(Presidente da Banca)

*Dedico este trabalho à minha avó,
Nivalda.*

“Agora eu vejo que as circunstâncias do nascimento de alguém são irrelevantes; é o que você faz com o dom da vida que determina quem você é.”

(Mewtwo; Pokémon, o Filme)

Agradecimentos

Gostaria, neste espaço, agradecer a todos aqueles que fizeram parte desta etapa tão importante da minha vida.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Deus e à minha família pela força, apoio e incentivo.

Aos meus amigos que, independentemente de perto ou de longe, me apoiaram, me suportaram e me ajudaram das mais diversas formas. Que transformaram cada momento desses dois anos de mestrado em um grande amontoado de ótimas lembranças. Dos que estiveram perto, posso citar Luana, Zé, Ricardo, Wellisson, Tiago, Maria Helga, Maria Inês, Bruno, entre outros. Os que, infelizmente, estão longe cooperaram da mesma forma e seria uma injustiça muito grande de minha parte não citá-los: Yuri, João Vitor, Lindomar, Maisa, Cíntia, Gabriela, Gal, Monik, Sabrina e Jade.

À Raquel Radoman por todas nossas conversas, por suas indicações de músicas (sempre excelentes!), e por todas as dicas e sugestões, seja nos meus contos ou nesse trabalho, que contribuíram para aumentar consideravelmente a qualidade dos mesmos.

Aos amigos da banda Red Lights, em especial à melhor vocalista do mundo Carol Almeida, pelos ótimos momentos juntos, sejam em ensaios, em cima do palco ou no dia-a-dia.

Aos amigos da Comic-Con Experience 2015, em especial ao Willian e à Polyana com quem tive o prazer de dividir o apartamento durante o evento. Nunca o nome Galera Top fez tanto sentido.

Aos alunos que se tornaram amigos, onde cito Paula, Silveli, Bianca, Milena, Julia, Rodrigo, Bruna. Para mim, o mais gratificante em dar aulas, além de ver as pessoas se dando bem na disciplina, é conhecer pessoas como vocês.

Ao professor Luciano, pela orientação e incentivo. Aos professores Renê e Sukarno pelo auxílio com as técnicas experimentais. À professora Andreza e ao professor Sérgio, por terem aceitado participar da banca. Ao pessoal do laboratório, Paulo Victor e Thamires, pela ajuda e companheirismo. Ao meu amigo Samuel por todos os auxílios com detalhes técnicos que eu não domino.

Por último, mas não menos importante, à Fapemig pelo apoio financeiro.

Sumário

RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
Capítulo 1 – Introdução	1
Capítulo 2 – Revisão de Literatura	3
2.1 – Telureto de Cádmio (CdTe)	3
2.2 – Eletrodeposição e Voltametria	6
2.3 – Substratos Semicondutores	13
2.4 – Fotoeletrodeposição	18
Capítulo 3 – Metodologia	27
3.1 – A Microcélula	27
3.1.1 – Preparação do Eletrodo de Trabalho	27
3.1.2 – O Eletrólito	28
3.1.3 – A Construção da Microcélula	29
3.2 – Procedimentos de Síntese	34
Capítulo 4 – Caracterização dos Microdepósitos	37
4.1 – Voltametria Cíclica	38
4.2 – Perfilometria Óptica	40
4.2.1 – Análise de Dimensões I: Diâmetro	41
4.2.1 – Análise de Dimensões II: Espessura	46
4.2.3 – Formas dos Depósitos	48
4.3 – Análise Morfológica: Microscopia Eletrônica de Varredura	59
Conclusões e Perspectivas	62
Apêndice	64
A.1 – Mobilidade	64
A.2 – Relação entre Mobilidade e Coeficiente de Difusão	66
Referências Bibliográficas	70

RESUMO

CARDOSO, Wilder Rodrigues, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, Março de 2016. **Fotoeletrodeposição de Telureto de Cádmio sobre Silício**. Orientador: Luciano de Moura Guimarães.

Este foi o primeiro trabalho feito no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa sobre fotoeletrodeposição e nele descrevemos este processo aplicado à deposição localizada de telureto de cádmio sobre silício tipo-p com orientação cristalográfica (111). Essa técnica se mostrou prática, barata e de resultados imediatos. A construção de uma microcélula adequada ao processo e toda a metodologia requerida pela técnica também são abordadas. A fotoeletrodeposição permite criar microdepósitos localizados, uma vez que o tipo de substrato utilizado é ativado localmente mediante a incidência de luz focalizada. As dimensões do depósito são funções de parâmetros tanto do laser (potência, comprimento de onda, entre outras), quanto do substrato (resistividade, concentração de defeitos da rede, entre outras). As amostras fotoeletrodepositas foram caracterizadas com perfilometria óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises de perfilometria mostraram que o diâmetro dos depósitos tende a aumentar com o aumento da potência, mas pouco são influenciados pelo tempo de exposição. Para cada laser, a polarização circular apresentou efeitos distintos, gerando depósitos com maiores diâmetros para o laser vermelho e não gerando depósitos para alguns valores de potência do laser verde. Quanto à espessura, os filmes gerados com o laser vermelho apresentaram maior espessura do que os produzidos com o laser verde, uma vez que o poder de penetração da luz vermelha é maior. A microscopia eletrônica de varredura revelou informações sobre o tamanho dos aglomerados e sobre a concentração dos mesmos nas regiões depositadas. Tanto o tamanho dos aglomerados quanto suas concentrações aumentam à medida que o tempo de exposição ao laser aumenta. O tamanho dos aglomerados também sofre influências da intensidade do laser para uma mesma potência, se mostrando maiores nos centros dos depósitos do que nas regiões mais periféricas. O comprimento de onda e a potência do laser incidente não apresentaram efeitos significativos nas análises realizadas por esta técnica.

ABSTRACT

CARDOSO, Wilder Rodrigues, M. Sc.; Universidade Federal de Viçosa, March, 2016. **Photoelectrodeposition of Cadmium Telluride on Silicon**. Adviser: Luciano de Moura Guimarães.

This was the first work done in the Physics Department of the Federal University of Viçosa and it described the process applied to the deposition of cadmium telluride on p-type silicon (111). This technique has shown itself to be practical, inexpensive and of immediate results. The construction from an adequate microcell to the process and all the required methodology by such technique are also shown. The controlled photoelectrodeposition allows the creation of localized microdeposits, since the type of substrate used is activated locally by focalized light incidence. The dimensions of the deposit are functions of the laser parameters (potency, wave length, among others), as much the substrate parameters (resistivity, concentration of lattice defects, among others). The photoelectrodeposited samples were characterized by optical perfilometry and scanning electron microscope (SEM). The perfilometry analyses have shown that the diameter of the depositions tend to increase with the magnification of the potency, not suffering much influence from exposition time, however. For each laser, the circular polarization showed different effects, generating deposits with larger diameters for the red laser and not generating deposits for some values of power green laser. As the thickness, the films generated from the red laser had greater thickness than those produced with the green laser, since the power of penetration of red light is greater. The SEM has revealed information regarding the size and the concentration of the agglomerates on deposited regions. Both the size of the agglomerates and their concentrations increase as the laser exposure time increases. The size of the agglomerates also suffer influence from the laser intensity, showing itself higher on the center of the deposits than on peripheral regions. The wave length and the incident laser potency do not show significant effects in the analyzes performed by this technique.

Capítulo 1 – Introdução

Em 19 de abril de 1965, o co-fundador da *Intel Corporation*, Gordon Moore, publicou na revista *Electronic Magazine* um artigo que, sem ele saber, ditou o desenvolvimento da eletrônica nas décadas seguintes [1]. Baseado em suas observações sobre processos industriais, Moore previu que a cada dois anos a quantidade de transistores em processadores dobrariam, sem alteração no custo e no tamanho desses equipamentos. Essa previsão, conhecida atualmente como Lei de Moore, sofreu um ajuste dez anos depois redefinindo esse tempo de evolução para dezoito meses. A lei acabou se transformando em motivação para as indústrias, fazendo com que as mesmas investissem em desenvolvimento tecnológico afim de cumprir, da melhor maneira possível, tal previsão.

Dentro desse contexto de desenvolvimento tecnológico, várias técnicas de fabricação de elementos eletrônicos sofreram modificações e aperfeiçoamentos a fim de satisfazerem as novas demandas. Duas técnicas que se destacam nessa discussão são a litografia e a fotolitografia. A primeira data desde 1796, quando Alois Senefelder, um ator e escritor de teatro alemão, desenvolveu um método químico para gravar músicas e partituras em pedra. Tal método era mais econômico e rápido que os conhecidos na época [2]. Essa ideia foi a inspiração para a indústria criar métodos para gravar circuitos, ou até mesmo microcircuitos, em substratos metálicos ou semicondutores [3].

A fotolitografia foi baseada na ideia de Alois Senefelder, porém usando padrões luminosos. Esse processo consiste na passagem de luz por uma máscara, projetando a sombra da mesma sobre um substrato recoberto de um material fotossensível [4]. Esse padrão luminoso quando incidido nesse tipo de material altera sua solubilidade, criando modulações da mesma por toda a superfície. Assim, na fase de revelação, essas modulações se transformam em relevo, uma vez que as regiões iluminadas são removidas durante o processo.

Por outro lado, pode ser feito uso de técnicas de deposição auxiliadas por luz para criar padrões no substrato sem precisar de uma máscara, isto é, de maneira direta [5]. Um exemplo de técnica com essa capacidade é a fotoeletrodeposição ou eletrodeposição foto-assistida [6], que consiste em criar depósitos apenas em regiões iluminadas de um substrato sem precisar de máscaras ou de substâncias fotossensíveis.

Existem substratos ideais para este tipo de técnica como os substratos de silício tipo-p, que por conta de suas propriedades eletrônicas, só permitem a realização de depósitos quando iluminados [5,6,7,8,9]. Além de fornecer um controle sobre o local onde o processo de deposição ocorrerá, mudanças na estrutura e na morfologia do depósito podem ser alteradas através de mudanças nos parâmetros da fonte de luz, como comprimento de onda e polarização, por exemplo. Na literatura é relatado alguns exemplos do uso dessa técnica, como na deposição de cobre [5,7], de cobalto [8,9] e de ferro [10].

Nesse trabalho, é feita a síntese e o estudo das características morfológicas de microestruturas de telureto de cádmio (CdTe), um semiconductor utilizado na fabricação de células solares e detectores de radiação [11,12,13], fotoeletrodepositadas sobre substratos de silício (Si). O trabalho envolveu desde a construção de uma célula eletrolítica adequada até as caracterizações morfológicas utilizando perfilometria óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Assim sendo, além desta breve introdução, o corpo do trabalho está dividido em mais quatro capítulos. No capítulo dois, fazemos uma revisão bibliográfica sobre a teoria por trás dos fenômenos físicos relacionados às técnicas de síntese utilizadas, além de uma breve digressão sobre as propriedades do CdTe. No capítulo seguinte, trazemos à tona a metodologia utilizada na construção da célula, na síntese das amostras e nos procedimentos de análise. O capítulo quatro reúne todos os nossos resultados e nossas discussões a respeito do que foi observado. No último capítulo, apresentamos nossas conclusões sobre o que foi feito e nossas perspectivas para trabalhos futuros.

Capítulo 2 - Revisão de Literatura

2.1 – Telureto de Cádmio (CdTe)

O Telureto de Cádmio é um semicondutor de “gap” direto (1,45 eV) e pode apresentar condução do tipo-n e do tipo-p [14]. A energia relacionada a seu “gap” nos dá uma importante informação a respeito de seu espectro de absorção: radiação com energia menor do que 1,45 eV (comprimento de onda maior do que 825 nm, aproximadamente) não são absorvidos, enquanto que a radiação com energia superior a esta pode ser absorvida pelo filme de CdTe, desde que não seja dispersa por reflexões em interfaces do dispositivo onde se encontra o filme [15]. Uma comparação entre o espectro da radiação solar e o espectro de absorção do CdTe está apresentado na Figura 2.1. Outras propriedades ópticas do CdTe podem ser encontradas em [16]. Essas características fazem dos filmes finos de CdTe materiais ideais para a fabricação de detectores de radiação, como já dito na introdução, e dispositivos optoeletrônicos [11].

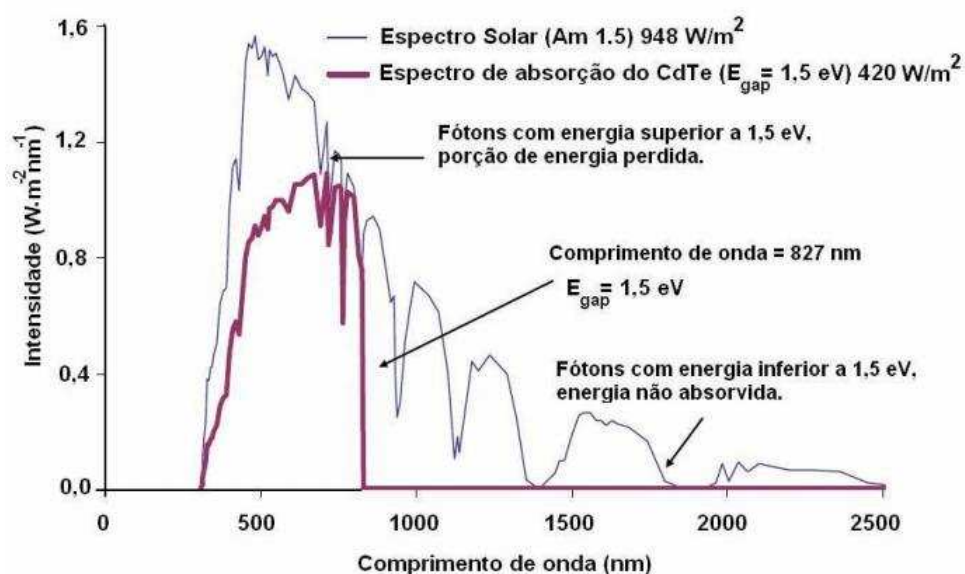


Figura 2.1 – Comparação entre o espectro da radiação solar e o de possível absorção do CdTe. Figura retirada da referência [15].

Sobre a estrutura dos cristais de CdTe, a literatura informa a existência de duas configurações cristalinas para o mesmo [17]: a esfarelita, que apresenta estrutura cúbica de face centrada, também chamada de “blenda de zinco”, e a wurtzita, com estrutura hexagonal compacta. A Figura 2.2 traz uma representação dessas duas estruturas. A configuração esfarelita apresenta maior estabilidade possuindo parâmetro de rede de $a = 6,481 \text{ \AA}$, com uma distância de $2,86 \text{ \AA}$ entre os átomos de telúrio e de cádmio. Já para a wurtzita, os parâmetros de rede são $a = 4,57 \text{ \AA}$ e $b = 7,57 \text{ \AA}$ [12,15].

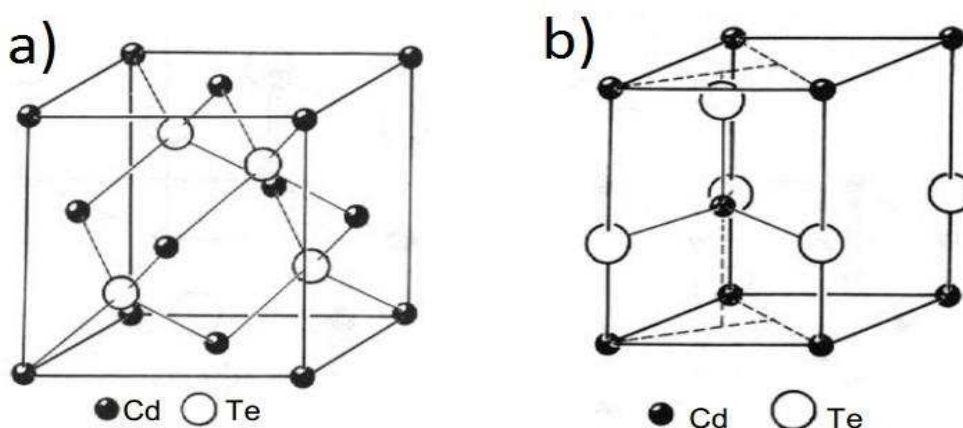


Figura 2.2 – Estruturas cristalinas do CdTe: (a) esfarelita e (b) wurtzita. Figuras retiradas da referência [12].

Quando o assunto é fabricação de dispositivos optoeletrônicos, a deposição de CdTe sobre substratos de silício (Si) ganha notoriedade devido à, por exemplo, sua possível aplicação como substrato alternativo para a deposição de camadas de $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ na fabricação de detectores de infravermelho [15,18]. Além disso, substratos de silício são de fácil acessibilidade por apresentar grande disponibilidade comercial com perfeição estrutural. A literatura nos mostra que essa deposição é possível através de várias técnicas de crescimento [19,20] utilizando substratos de diferentes estruturas cristalinas, sendo que as configurações estruturais (111) e (100) são as mais estudadas.

Também já é sabido que filmes de CdTe crescidos sobre Si (111) por técnicas de epitaxia apresentam uma qualidade superior aos crescidos sobre Si (100), devido ao fato do Si (111) apresentar a mesma simetria do CdTe (111)

epitaxial, permitindo o crescimento do mesmo sem o aparecimento de multidomínios, que, por sua vez, são observados no crescimento epitaxial do CdTe sobre Si (100) [21,22]. A Figura 2.3 nos mostra uma representação da estrutura do CdTe para as configurações (111) e (100), onde o Cádmio (Cd) está sendo representado por esferas escuras e o Telúrio (Te) por esferas mais claras.

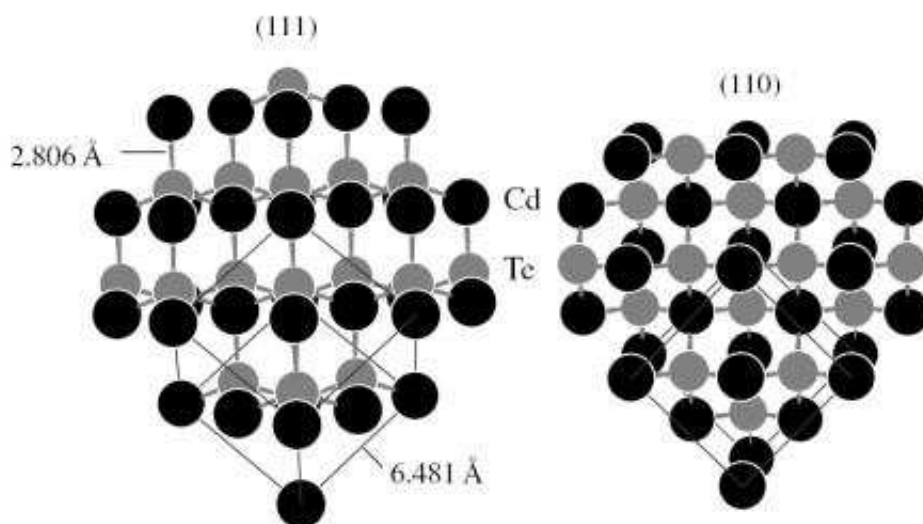


Figura 2.3 – Representação das configurações cristalográficas (111) e (100) para o CdTe. Figura adaptada da referência [15].

Como o CdTe e o Si apresentam várias diferenças em suas características físicas e químicas, como mostra a Tabela 2.1, depósitos de CdTe em substratos de silício estão sujeitos a sofrer danos estruturais. Podemos citar aqui o fato de que a constante de dilatação térmica do CdTe difere de, aproximadamente, 50% da constante de dilatação térmica do silício [23], gerando defeitos em filmes depositados a temperaturas elevadas.

Para evitar esses problemas pode-se utilizar técnicas de síntese realizadas a temperatura ambiente. A técnica da eletrodeposição, assim como a fotoeletrodeposição, pode ser realizada a temperatura ambiente, além de apresentar baixo custo, não ser um processo demorado e ser de fácil manipulação.

Propriedade	Valor ou Faixa	
	CdTe	Si
Energia do gap (a 300 K)	1,45 eV	1,12 eV
Coeficiente de absorção (600 nm)	$6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
Índice de refração (600 nm)	~ 3	3,94
Massa efetiva do elétron m_e	0,096	0,26
Massa efetiva do buraco m_p	0,35	0,38
Mobilidade do elétron μ_e	500 – 1000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$	1350 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$
Mobilidade do buraco μ_p	50 – 80 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$	480 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$
Densidade (a 300 K)	$\sim 5,3 \text{ g/cm}^3$	$2,33 \text{ g/cm}^3$
Ponto de Fusão (a 1 atm)	1365 K	1687 K

Tabela 2.1 – Propriedades físicas e químicas do CdTe e do Si. Tabela adaptada da referência [15].

2.2 – Eletrodeposição e Voltametria

A eletrodeposição é uma técnica que consiste na formação de depósitos na superfície de um material por meio de reações de oxirredução [24]. É uma técnica muito utilizada devido sua fácil implementação, baixo custo e capacidade de formação de depósitos de alta qualidade [11,13]. Devido a essas e outras vantagens, esta técnica se consolidou no campo do desenvolvimento tecnológico, sendo usada na produção de discos rígidos, nanopartículas metálicas e dispositivos semicondutores [8,25].

Essas reações químicas de oxirredução são sempre acompanhadas por uma corrente elétrica que aparece entre um eletrodo e um eletrólito. O eletrodo é um material metálico ou semicondutor onde a corrente elétrica é causada pela movimentação de elétrons ou de buracos. Já no eletrólito, que pode ser uma solução salina ou um sólido iônico, a corrente é causada pela movimentação de íons. O estabelecimento de uma corrente elétrica na interface entre esses dois

materiais exige a presença de mais um eletrodo. Esse arranjo onde temos dois eletrodos separados, ou até mesmo imersos, em um eletrólito é chamado de célula eletrolítica. A corrente é gerada com a aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos.

Cada eletrodo é nomeado de acordo com sua função na célula. O eletrodo onde o processo de deposição acontece é chamado de eletrodo de trabalho, enquanto o outro é chamado de contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar. Muitos arranjos experimentais ainda utilizam um terceiro eletrodo, chamado eletrodo de referência, que tem como função o monitoramento do potencial elétrico no eletrodo de trabalho, uma vez que este parâmetro está relacionado às reações que lá ocorrem.

Em certos sistemas, ditos não espontâneos [15], as reações de oxirredução aparecem apenas pela imposição de um potencial gerado por alguma fonte externa. Cada reação química tem um potencial específico para acontecer e a esse potencial dá-se o nome de potencial redox V_{redox} . Sem a aplicação desse potencial, o sistema estará em equilíbrio químico, como esquematizado na Figura 2.4a. A escolha desse potencial permite a seleção das espécies químicas que serão reduzidas ou oxidadas.

Assim, a fim de favorecer ou inibir certas reações em nosso eletrodo de trabalho, pode-se alterar o potencial entre esses eletrodos utilizando-se de fontes externas. Quando o potencial no eletrodo de trabalho vai se tornando mais negativo, pode vir a ocorrer um fluxo de elétrons do eletrodo para o eletrólito, realizando assim um processo de redução, como representado na Figura 2.4b. Chamamos essa corrente de corrente catódica e isso acontece quando a energia dos elétrons atinge um valor que permite com que o mesmo preencha estados vacantes das espécies químicas presentes no eletrólito.

O inverso também acontece. Quando o eletrodo está sob um potencial mais positivo, este pode receber elétrons doados pelo eletrólito. Dizemos que aconteceu a oxidação da espécie iônica doadora e, com isso, surge uma corrente anódica no sistema [26], como na Figura 2.4c. A deposição pode acontecer em ambos os casos e um dos fatores que dita se necessitamos de um processo de redução ou oxidação para a formação do depósito é a carga do íon de interesse.

Se o objetivo é depositar íons positivos, recorreremos ao processo de redução. Se o interesse passa a ser depositar íons negativos, precisamos que ocorra um processo de oxidação de tal espécie.

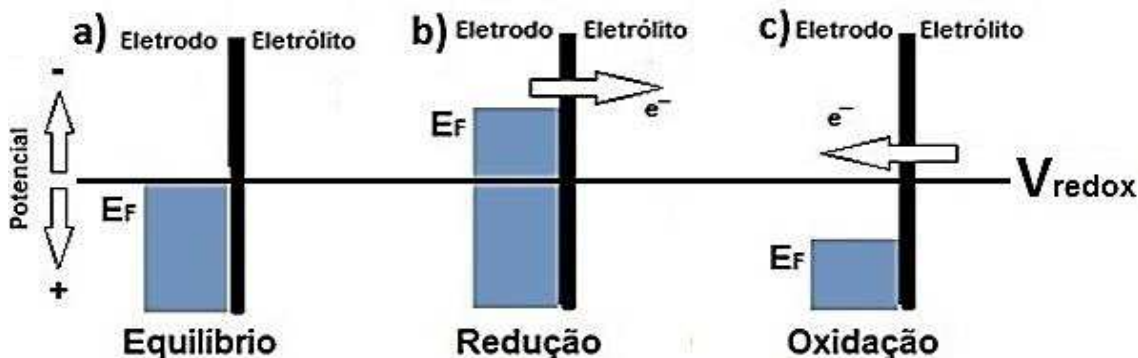


Figura 2.4 – Esquema da transferência de elétrons na interface entre um eletrodo metálico inerte e eletrólito, onde E_F representa a energia dos elétrons. Figura adaptada da referência [26].

Em sistemas não espontâneos, a diferença de potencial químico entre o eletrodo e o eletrólito geram forças anisotrópicas na interface entre eles. Essa força é a responsável pelo aparecimento de uma dupla camada iônica próxima ao eletrodo. A Figura 2.5a apresenta um esquema dessa dupla camada.

Adjacente à superfície do eletrodo, uma camada constituída de moléculas do solvente, íons e moléculas polares adsorvidas formam a chamada camada de Helmholtz [15], e o plano que passa pelo centro das mesmas é chamado de plano interno de Helmholtz e se localiza a uma distância $d = x$ da superfície do eletrodo. Os íons solvatados (íons envoltos com moléculas de água) só podem se aproximar do eletrodo até uma distância $d = y$, conhecida como plano externo de Helmholtz. Devido à agitação térmica, os íons são distribuídos por uma região que se estende desde o plano externo até onde a concentração dos mesmos é uniforme e a essa região chamamos de camada de difusão. A espessura dessa camada depende da concentração dos íons e do tempo de eletrodeposição [15].

O perfil da concentração dos íons em função da distância x à superfície do eletrodo está representado na Figura 2.5b. Como as espécies não adsorvidas só conseguem se aproximar até o segundo plano de Helmholtz, o potencial que as afetam é menor do que o potencial na interface eletrodo/eletrólito. Assim, a estrutura da dupla camada pode afetar a eficiência das reações que acontecem no eletrodo.

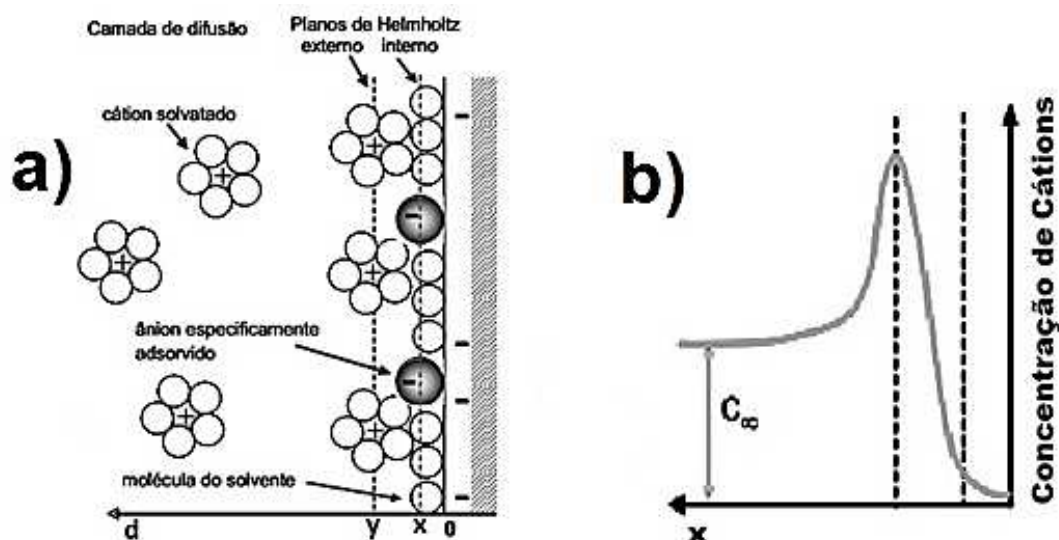


Figura 2.5 – a) Representação da dupla camada; b) Perfil da concentração de íons em função da distância ao eletrodo. Figura adaptada de [15].

Na Figura 2.6 está esquematizado o processo de formação do depósito sobre o substrato. Devido a um processo de oxirredução, um íon do eletrólito é adsorvido na superfície do eletrodo sendo parcialmente ou, até mesmo, totalmente neutralizado. Esse processo é chamado de nucleação e ao íon nesse estado damos o nome de adátomo, por estar ligado à superfície apenas por adsorção química ou física e representar um estado intermediário entre o íon solvatado e o material depositado. Esses adátomos se movem através da superfície por difusão em busca de uma melhor posição (posição que minimize sua energia) para se fixar e gerar o surgimento de pequenas ilhas ou cristalitos que crescem continuamente. Após a formação dessas ilhas, começa a acontecer um processo chamado de coalescência, que consiste na superposição de ilhas formando ilhas maiores, também chamadas de núcleos de crescimento. Esse processo continua acontecendo até o recobrimento total do substrato [12,26].

Na eletrodeposição potencioestática (processo no qual mantemos o potencial do eletrodo de trabalho constante) esse processo de deposição pode ser monitorado avaliando-se a corrente que flui pelo sistema. Na nucleação, a corrente atinge valores intensos, chamados picos de nucleação. Durante a fase da coalescência, a corrente diminui até atingir um valor estacionário ou ser inibida totalmente [12]. A Figura 2.7 apresenta uma medida de corrente em função do tempo em um processo de deposição potencioestática. No caso, temos

um processo de deposição de níquel sobre CNT/aço inox realizado sobre a aplicação de um potencial externo de $V = -1,5$ V extraído da referência [26].

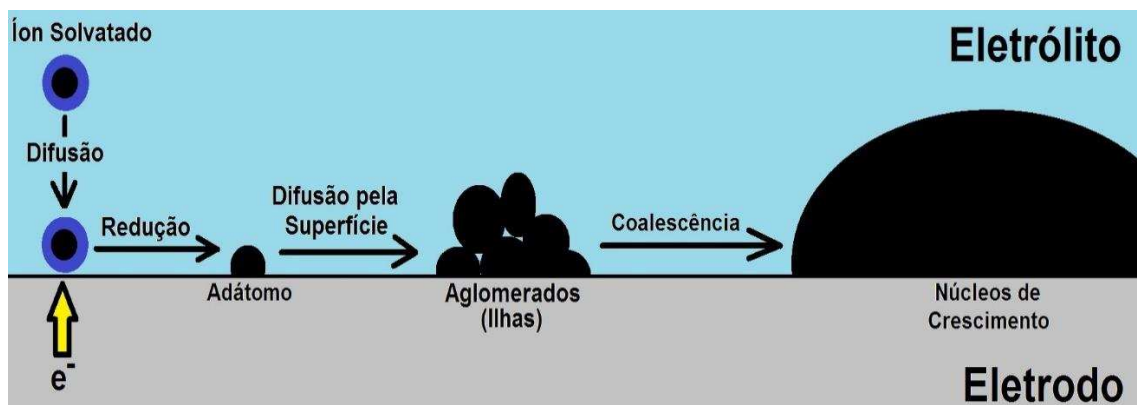


Figura 2.6 – Representação esquemática do processo de deposição.

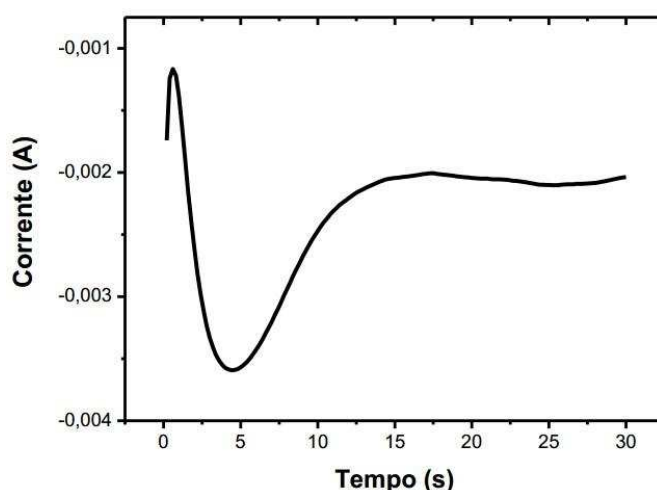


Figura 2.7 – Medida da corrente em função do tempo de um processo de deposição de níquel sobre CNT/aço inox realizado sobre a aplicação de um potencial externo de $V = -1,5$ V. Extraído da referência [26].

Como já foi dito anteriormente, as reações que acontecem na interface entre o eletrodo e o eletrólito são acompanhadas de uma corrente elétrica, e essa corrente pode ser dividida em duas partes: a corrente faradáica e a corrente capacitiva. A primeira recebe esse nome por obedecer à lei de Faraday [15,27] e, além disso, ela é gerada por reações de oxirredução na interface eletrodo/eletrólito. Já a corrente capacitiva, ou não-faradáica, não obedece a lei de Faraday, sendo uma corrente gerada pelo acúmulo de íons na superfície do eletrodo. A lei de Faraday pode ser expressa pela seguinte equação:

$$m_i = \frac{M_i q}{nF} \quad (2.1)$$

onde m_i é a massa da espécie química de peso molecular M_i , F é a constante de Faraday (que corresponde a carga de um mol de elétrons), n é o número de elétrons envolvidos na reação e q é a quantidade total de carga que flui pelo sistema quando uma corrente i é mantida no sistema por um intervalo de tempo t_0 . Essa carga q pode ser determinada utilizando a definição de corrente elétrica:

$$i = \frac{dq}{dt} \Rightarrow dq = i dt \Rightarrow q = \int_0^{t_0} i dt \quad (2.2)$$

O que a lei de Faraday, expressa pela equação (2.1), nos diz é que a quantidade de massa de alguma substância que é depositada no eletrodo de trabalho é proporcional à corrente faradáica que flui pelo sistema, supondo que a eletrodeposição seja o único mecanismo de deposição envolvido no processo. Mesmo assim, ambos os processos, faradáico e não-faradáico, acontecem no eletrodo quando ocorrem reações de oxirredução.

Para obtermos informações sobre quando um desses processos é mais intenso do que o outro, ou até mesmo quando flui corrente faradáica pelo sistema, precisamos de informações sobre a dinâmica dos processos químicos que acontecem no mesmo. Essas informações são obtidas através de uma técnica chamada voltametria [15,27].

A voltametria é uma técnica eletroanalítica baseada na interação entre a superfície do eletrodo de trabalho e a fração do eletrólito próximo ao mesmo [6]. Seu principal objetivo é determinar as condições eletroquímicas para a deposição de uma determinada espécie química dadas determinadas condições.

Basicamente, usa-se a corrente que surge no sistema em função de uma diferença de potencial aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo para extrair informações sobre processos eletroquímicos que acontecem no nosso aparato. O registro da corrente em função da diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência é chamado voltamograma.

O processo de voltametria apresenta denominações diferentes em função dos parâmetros escolhidos para a realização das medidas, como o tipo de potencial, por exemplo. Podemos citar aqui como exemplo dessas variações, a voltametria de varredura linear, a voltametria cíclica e a voltametria por pulso [27]. Por apresentar informações sobre a termodinâmica dos processos de

oxirredução, sobre a cinética das reações químicas, além de fornecer uma rápida localização dos potenciais redox, realizamos voltametrias cíclicas.

Esse tipo de voltametria é caracterizado pela aplicação de um potencial periódico, como esquematizado na Figura 2.8a. Começa-se a varredura em um potencial inerte. Levando o potencial para valores mais negativos, uma corrente não-faradáica favorece o acúmulo de íons positivos nas imediações do eletrodo de trabalho. Quando esse potencial se aproxima do valor característico para a redução de uma espécie química, um pico referente à corrente faradáica que flui pelo sistema aparece em nosso voltamograma. Após esse potencial característico, a varredura é invertida e, ao atingir potenciais mais positivos correspondentes a um potencial característico de oxidação de alguma das espécies químicas envolvidas, um novo pico aparece.

Na Figura 2.8b está representado um voltamograma genérico. Ao pico referente ao processo de redução damos a denominação de pico catódico, enquanto que o pico referente à oxidação chamamos de pico anódico. Para íons positivos, correntes catódicas correspondem à processos de deposição no eletrodo de trabalho, enquanto correntes anódicas estão associadas à remoção desses depósitos ou à oxidação dessas espécies. Já para íons negativos, o quadro se inverte.

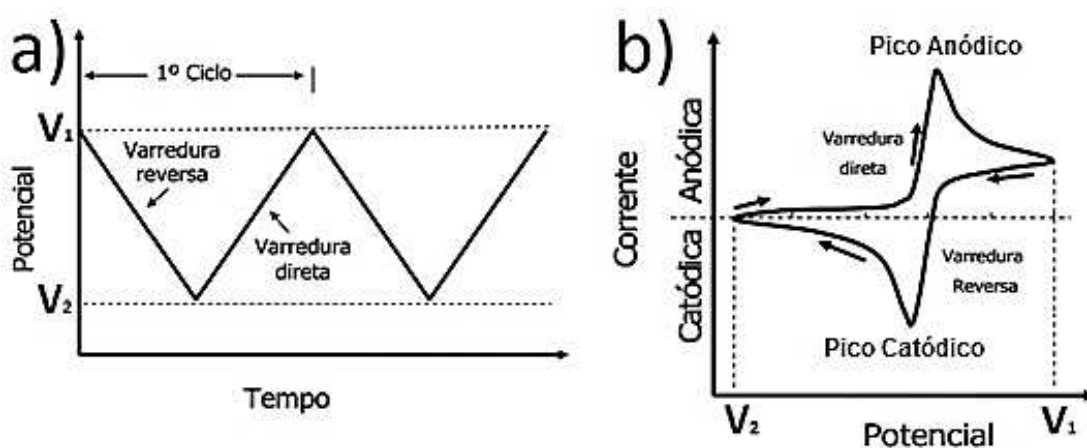


Figura 2.8 – a) Representação de um potencial periódico utilizado em voltametrias cíclicas. b) Exemplo de um voltamograma. Figura adaptada da referência [15].

2.3 – Substratos Semicondutores

A literatura nos traz resultados sobre a deposição de materiais tanto sobre substratos metálicos, como em substratos semicondutores [26,28,29,30,31,32]. Em ambos os tipos de substratos, as propriedades eletrônicas podem ser explicadas utilizando o modelo de bandas.

Sabemos que em um átomo isolado, um elétron pode ser encontrado em estados quânticos estacionários que apresentam níveis de energia discretos correspondendo aos orbitais atômicos 1s, 2s, 2p, 3s, etc. Quando se tem um átomo com muitos elétrons, o nível fundamental é construído preenchendo os estados de menor energia, respeitando o Princípio de Exclusão de Pauli. Lembrando que o elétron tem spin 1/2, assumindo assim duas configurações diferentes de spin, cada estado eletrônico é ocupado por dois elétrons, um em cada uma dessas configurações.

Quando temos um sólido, com um número muito grande de átomos, os elétrons sofrem perturbações referentes a interações com átomos vizinhos, o que gera alterações em seus níveis de energia. Ao aproximar muitos elétrons, teremos muitos níveis de energia próximos um dos outros, formando faixas de energia quase contínuas, a qual damos o nome de bandas [33].

Na Figura 2.9 temos a representação da formação de bandas em um sólido. Para uma distância grande entre os átomos, os níveis de energia se apresentam como os níveis de um átomo isolado e à medida que a distância entre esses átomos diminui, esses níveis se desdobram devido à interação com os átomos vizinhos. Note que na distância $x = r$ temos quatro bandas de energia, cada uma correspondendo a um estado orbital. Entre duas bandas não existem estados eletrônicos acessíveis e a essas lacunas damos o nome de banda proibida.

A construção do estado fundamental se dá de forma análoga a de um átomo isolado, pelo preenchimento dos estados de menor energia, e o resultado desse preenchimento determina se o respectivo sólido é um condutor, um isolante ou um semicondutor. Assim, no estado fundamental (em $T = 0$ K), algumas bandas estão preenchidas com elétrons, sendo que a última pode estar

cheia ou semicheia. O preenchimento completo ou parcial da última banda define as propriedades de condução de tal sólido [33].

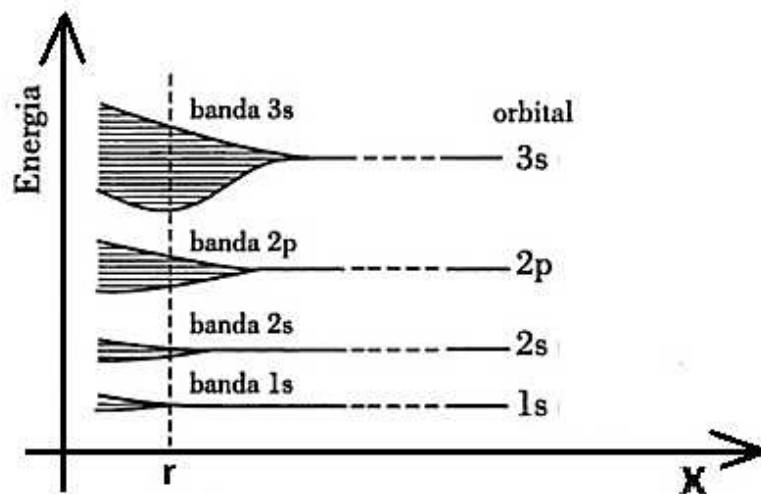


Figura 2.9 – Formação de bandas em um sólido. Figura adaptada de [33].

Os materiais que apresentam a última banda de energia parcialmente preenchida são chamados condutores. Nesses materiais é possível alterar os estados dos elétrons com a aplicação de um campo elétrico externo, gerando uma corrente elétrica. Materiais que apresentam a última camada totalmente preenchida e, portanto, não há como alterar os estados dos elétrons são chamados isolantes. Nesses materiais não há passagem de corrente quando um campo é aplicado, a não ser que o campo seja forte o suficiente para romper com sua rigidez dielétrica. A Figura 2.10 mostra uma possível distribuição das últimas bandas de um isolante e de um condutor e suas ocupações por elétrons. A energia de valor $E = E_f$, da qual não se encontra mais estados ocupados acima dela a temperatura $T = 0$ K, é chamada de Energia de Fermi.

Em um material isolante à temperatura $T = 0$ K, a última banda de energia, chamada banda de valência, está completamente cheia. A temperaturas maiores, os elétrons podem receber energia térmica o suficiente para serem promovidos para a banda seguinte, chamada banda de condução, deixando buracos na banda de valência. Esses buracos se comportam como portadores de carga positiva. Com a aplicação de um campo externo, correntes podem ser geradas tanto por elétrons, como por buracos [15,33].

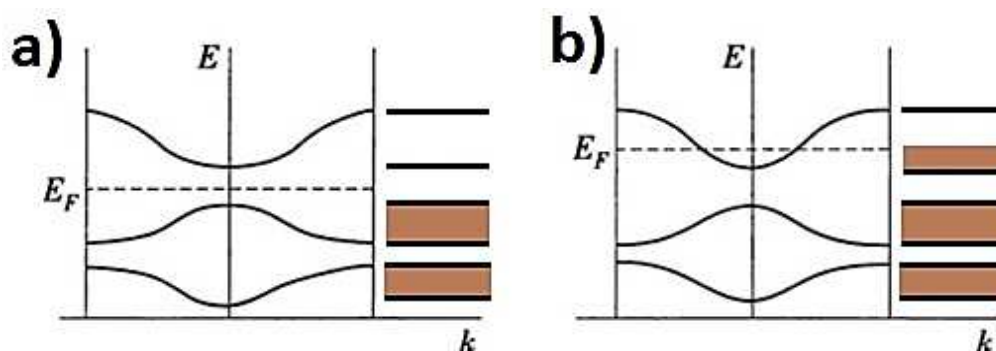


Figura 2.10 – Ocupação das bandas de energia: a) em um isolante e b) em um condutor. As regiões em marrom correspondem às faixas de energia preenchidas. O eixo horizontal representa o número de onda k . Figura adaptada de [33].

A condutividade de um material depende da quantidade de elétrons promovidos para a banda de condução e essa taxa de promoção depende tanto da temperatura quanto do tamanho da faixa de energia que separa a banda de valência da banda de condução. Essa lacuna, representada por E_g , é chamada de “gap” e os materiais que são isolantes a $T = 0$ K, mas que apresentam um valor de “gap” relativamente pequeno (aproximadamente 1 eV ou menos), possuem condutividade significativa à temperatura ambiente e são chamados de semicondutores. Nesses materiais, o número de elétrons na banda de condução é significativo em relação a um isolante, mas bem menor do que em um metal. Na Figura 2.11 tem-se uma representação das bandas de valência e de condução para um semicondutor à temperatura $T > 0$ K.

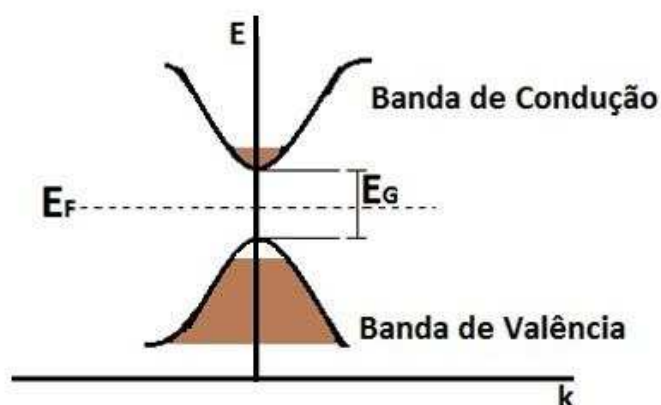


Figura 2.11 – Bandas de valência e de condução em um semicondutor a temperatura $T > 0$ K. O eixo horizontal representa o número de onda k . A região em branco no topo da banda de valência representa os buracos gerados pela excitação dos elétrons para a banda de condução.

Como dito anteriormente, a condução em um semicondutor pode ser dada por elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência. Essa

concentração de elétrons e buracos em um semiconductor pode ser alterada por um processo chamado dopagem. Nesse processo, átomos da rede são substituídos por átomos diferentes e isso altera as propriedades elétricas do material.

No caso do silício, temos que cada átomo está ligado a outros quatro átomos da rede. Se um desses átomos for trocado por um átomo pentavalente, este se ligará aos quatro átomos restantes e sobrarão um elétron fracamente ligado, que pode ser excitado para a banda de condução com energias relativamente baixas, como a energia térmica a uma temperatura $T > 50 \text{ K}$ [33]. Isso equivale a dizer que o nível de energia referente a esses átomos dopantes se encontra perto da banda de condução. Dopantes pentavalentes recebem o nome de impurezas doadoras, por fornecer elétrons para a banda de condução. Semicondutores dopados com átomos pentavalentes recebem o nome de semicondutores tipo-n.

Caso o elemento dopante seja trivalente, sobrarão uma vacância no lugar da quarta ligação. Assim, para temperaturas da ordem de 50 K a 100 K, elétrons da banda de valência são promovidos para completarem essas ligações deixando buracos na banda de valência. Assim, podemos dizer que o nível de energia referente a esses átomos dopantes trivalentes se encontra perto da banda de valência e a esses átomos damos o nome de impurezas aceitadoras. Para esse tipo de dopagem, temos um semiconductor do tipo-p. Na Figura 2.12 temos uma representação dos níveis de energia referente às impurezas no semiconductor.

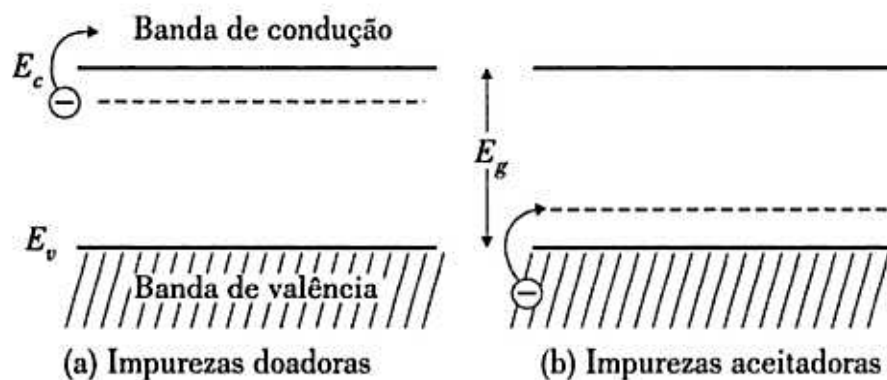


Figura 2.12 – Níveis de energia de impurezas em um semiconductor. E_c representa a energia ínfima da banda de condução, enquanto E_v , a energia máxima da banda de valência. Figura retirada de [33].

Quando um eletrodo semicondutor entra em contato com um eletrólito, o equilíbrio químico é alcançado com processos de transferências de carga. Se o potencial químico do eletrodo estiver abaixo do potencial químico do eletrólito, elétrons fluirão do eletrólito para o eletrodo e caso o potencial químico do eletrólito estiver abaixo do potencial químico do eletrodo, o fluxo de elétrons se dará no sentido contrário. A concentração de buracos no primeiro caso e de elétrons no segundo se distribuem por uma região próxima à superfície do semicondutor e o campo elétrico nessa região gera uma alteração nas bandas de energia, como apresentado na Figura 2.13. Quando as bandas se curvam para cima, temos que o eletrodo se tornou positivo em relação ao eletrólito e para baixo no caso inverso.

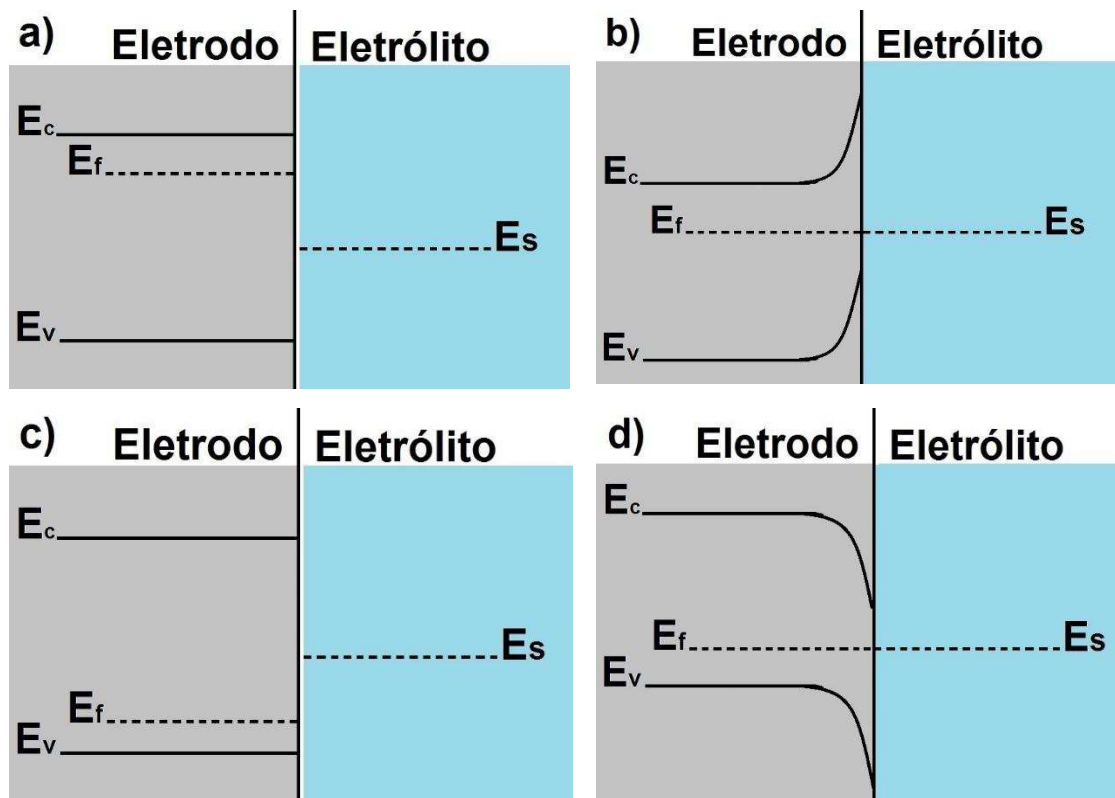


Figura 2.13 – Diagrama de energia para uma interface eletrodo semicondutor/eletrólito. O potencial químico do eletrólito é representado por E_s e o do eletrodo por E_f . a) Semicondutor tipo-n antes de entrar em contato com o eletrólito. b) Semicondutor tipo-n após entrar em contato com o eletrólito. c) Semicondutor tipo-p antes de entrar em contato com o eletrólito. d) Semicondutor tipo-p após entrar em contato com o eletrólito.

Da Figura 2.13a para a Figura 2.13b, o equilíbrio entre os potenciais é estabelecido com um fluxo de elétrons do eletrodo para o eletrólito. Enquanto

que da Figura 2.13c para a Figura 2.13d, o equilíbrio entre os potenciais é estabelecido com um fluxo de elétrons do eletrólito para o eletrodo. Em ambos os casos, esse fluxo natural dos elétrons se deu “subindo a rampa” que representa o entortamento dos níveis de energia. O fluxo no sentido contrário a esse fluxo natural se dá com a realização de trabalho sobre os portadores de carga. Este trabalho pode ser realizado com a aplicação de um potencial externo.

A aplicação de um potencial externo provoca também a alteração dessas bandas e das concentrações de portadores de carga no eletrodo. Um potencial positivo aplicado em um eletrodo semicondutor do tipo-p acarreta em um acúmulo de buracos na camada superficial do material favorecendo reações de oxidação, enquanto potenciais negativos promovem a diminuição da quantidade de buracos nessa camada [15].

2.4 – Fotoeletrodeposição

A fotoeletrodeposição consiste em um processo de eletrodeposição auxiliado por fótons. Os fótons com energia igual ou maior à energia do “gap” de um semicondutor são absorvidos e promovem elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando um buraco na banda de valência. A esse fenômeno damos o nome de criação de pares elétron-buraco [33]. No caso do silício, com energia de gap igual a 1,1 eV, esses elétrons são promovidos quando iluminados com luz de comprimento de onda inferior a 1100 nm.

Em um substrato semicondutor do tipo-n o fluxo de corrente catódica, responsável por depósitos de íons positivos, se dá na direção do eletrodo para o eletrólito. Esta direção coincide com a direção de fluxo que não é impedido pela barreira que aparece na interface eletrodo/eletrólito. Mas, em um semicondutor do tipo-p, o fluxo dessa corrente é impedido por essa barreira, impedindo também a ocorrência da deposição [8]. A iluminação do eletrodo acarreta a excitação de elétrons da banda de valência para a de condução,

permitindo que o processo de deposição aconteça, como mostra a Figura 2.14. Assim, padrões podem ser depositados de forma seletiva em um substrato do tipo-p [8]. Mas, de acordo com [34] este depósito não acontece apenas onde o laser incide, mas sim por uma região maior do que o *spot size* do mesmo. Em [34] encontramos um modelo teórico para esse fenômeno.

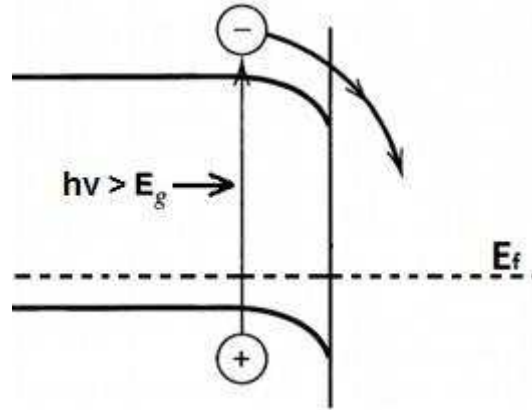


Figura 2.14 – Efeito da incidência de luz em um substrato do tipo-p. Quando um fóton de energia $h\nu > E_g$ é absorvido por um elétron na banda de valência este é excitado para a banda de condução podendo participar do processo de deposição. Adaptada de [35].

Considere uma fonte luminosa incidindo em uma superfície semicondutora, como mostra a Figura 2.15. A abordagem desse modelo consiste em cinco etapas, sendo as quatro primeiras etapas leva em conta parâmetros relacionados apenas ao semicondutor. A quinta etapa representa a transferência de carga para o eletrólito.

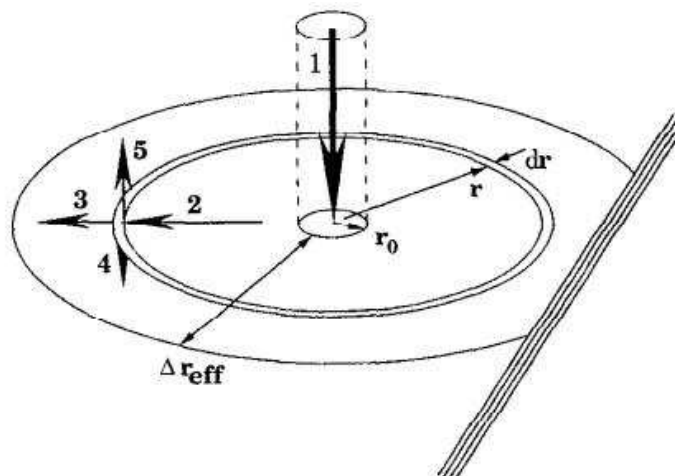


Figura 2.15 – Esquema da área iluminada de um eletrodo ($r < r_0$) e do disco carregado ($r < r_0 + \Delta r_{eff}$). Os índices 1-5 representam as etapas que constituem o modelo. Figura retirada de [34].

A primeira etapa é a fotogeração (ou foto-excitação), representada por uma função do tipo $G(r,t)$. Quando o laser incide na superfície do eletrodo, ele cria pares elétron-buraco em uma espessura $\delta = 1/\alpha$, sendo α o coeficiente de absorção de tal material. Assume-se que os portadores minoritários (elétrons) excitados dentro da região de depleção migram rapidamente para a superfície sem perdas consideráveis por processo de recombinação. Os elétrons que são excitados depois dessa região se movem apenas por processos difusivos e podemos assumir que eles são perdidos por recombinação. Assim, apenas os portadores na superfície do material são relevantes.

É razoável considerar que quanto maior a intensidade do laser em um determinado ponto do eletrodo, maior será a quantidade de pares criados. Assim, podemos assumir que a função $G(r,t)$ seja proporcional à intensidade da luz $I(r,t)$. Podemos assumir também que tanto $G(r,t)$ como $I(r,t)$ sejam funções degrau que vão a zero em $r = r_0$. Seja $c(r,t)$ a concentração de elétrons que deve respeitar as seguintes condições de contorno:

- $c(r,t) \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow \infty$
- $c(r,t) \rightarrow c(r_0) = \text{cte}$, quando $r \leq r_0$

A segunda e a terceira etapas representam os processos de difusão dos portadores pela superfície do eletrodo. Sendo $I(r,t)$ uma função que representa o fluxo desses portadores, podemos determinar uma relação entre esse fluxo e a concentração de portadores usando a lei de Fick. Vamos considerar que a direção r na Figura 2.13 esteja sobre o eixo x , assim:

$$J(x, t) = -D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \quad (2.3)$$

Por outro lado, sabemos que a mudança na concentração de portadores na região entre x e $x + dx$ é dada pela diferença entre o fluxo que entra na posição x e o que sai na posição $x + dx$, de modo que podemos escrever:

$$\frac{J(x,t) - J(x+dx,t)}{dx} = \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} \quad (2.4)$$

Tomando o limite onde $dx \rightarrow 0$, temos:

$$-\frac{\partial J(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} \quad (2.5)$$

Mas, utilizando a equação 2.3, chegamos a:

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left[-D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right] = \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} \Rightarrow \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.6)$$

A equação (2.6) estabelece a taxa de variação temporal da concentração de portadores devido a um processo de difusão. A quarta etapa corresponde a processos de recombinação e essa taxa pode ser dada por [33]:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = -\frac{c(x,t)}{\tau} \quad (2.7)$$

onde τ é o tempo de vida desses portadores de carga antes de serem recombinados com buracos ou com defeitos da rede. Existe um resultado da teoria quântica de espalhamento que pode ser usado para estimar valores para o tempo de vida τ dos portadores [36]. Esta estimativa é feita através da seguinte equação:

$$\tau = \left[n_i \int d\theta \int \frac{d^2 k'}{2\pi^2} (1 - \cos\alpha) W(k, k') \right]^{-1} \quad (2.8)$$

onde n_i é a concentração de impurezas espalhadoras e α é ângulo de espalhamento entre a direção de propagação k (antes de ser espalhado) e k' (depois do espalhamento). O termo $W(k, k')$, também escrito como $W_{k \rightarrow k'}$, é chamado taxa de transição e pode ser calculada pela regra de ouro de Fermi [36,37]:

$$W(k, k') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle k | V_{\text{esp}} | k' \rangle|^2 \delta(E_k - E_{k'}) \quad (2.9)$$

onde V_{esp} é o potencial espalhador, gerado pela rede cristalina e pelas impurezas contidas na mesma. Assim, combinando as Equações (2.8) e (2.9), vemos que quanto maior o valor de V_{esp} menor o valor de τ . Portanto, o tempo de vida dos portadores de carga dependem da concentração local de impurezas e defeitos da rede cristalina do substrato.

Por fim, a quinta etapa representa a taxa de transferência de carga do eletrodo para o eletrólito devido às reações de oxirredução. Sendo k a taxa de transferência de carga entre o eletrodo e o eletrólito, temos que:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = -kc(x,t) \quad (2.10)$$

Nas equações (2.7) e (2.10), τ e k foram assumidos constantes. Unindo as equações (2.6), (2.7) e (2.10) chegamos à equação que relaciona a variação temporal da concentração dos portadores de carga em função do tempo para uma determinada posição:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} - \frac{c(x,t)}{\tau} - kc(x,t) \quad (2.11)$$

Em nosso modelo, a criação de portadores de carga é dada devido à incidência de um laser na superfície de um substrato. Mas, se a intensidade desse laser for constante, após um instante inicial que corresponde ao começo de sua incidência, o processo entra em regime estacionário de modo que a equação (2.11) se torna:

$$D \frac{\partial^2 c(x)}{\partial x^2} = \frac{c(x)}{\tau} + kc(x) \quad (2.12)$$

A equação (2.12) é de fácil resolução, como se segue:

$$D \frac{\partial^2 c(x)}{\partial x^2} = \left(\frac{1}{\tau} + k \right) c(x) \Rightarrow \frac{\partial^2 c(x)}{\partial x^2} = \left(\frac{1+k\tau}{D\tau} \right) c(x) \quad (2.13)$$

A solução da equação acima tem a forma:

$$c(x) = Ae^{-\sqrt{\frac{1+k\tau}{D\tau}}x} + Be^{\sqrt{\frac{1+k\tau}{D\tau}}x} \quad (2.14)$$

Aplicando as condições de contorno e generalizando o resultado para o todas as direções sobre a superfície do substrato, temos:

$$c(r) = c(r_0)e^{-\sqrt{\frac{1+k\tau}{D\tau}}(r-r_0)} \quad (2.15)$$

Aqui definimos o comprimento de difusão L , dado por $L = \sqrt{D\tau}$. Definindo agora o raio efetivo como $r_{\text{eff}} = r_0 + \Delta r_{\text{eff}}$, de modo que satisfaça a equação $c(r_{\text{eff}})/c(r_0) = e^{-1}$ chegamos à seguinte relação:

$$c(r_{\text{eff}}) = c(r_0)e^{-\sqrt{\frac{1+k\tau}{D\tau}}(\Delta r_{\text{eff}})} \Rightarrow \sqrt{\frac{1+k\tau}{D\tau}}(\Delta r_{\text{eff}}) = 1$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta r_{\text{eff}}}{L} = \sqrt{\frac{1}{1+k\tau}} \quad (2.16)$$

Na Figura 2.16, temos uma relação entre a concentração de portadores e a distância do ponto onde o laser é incidido para alguns valores de $(1 + k\tau)^{1/2}$. Para as linhas de 1 a 5, temos que $(1 + k\tau)^{1/2}$ assume os seguintes valores: 1, 2, 5, 10 e 20, respectivamente. Ou seja, quanto maior o número da linha maior o valor da grandeza $k\tau$ e, portanto, menor o valor de $\Delta r_{\text{eff}}/L$. Uma vez que o tempo de vida foi estimado pela equação (2.8), temos que para situações onde $k\tau \ll 1$, ou seja, casos em que a taxa de transferência de carga para a solução é muito baixa, temos que $\Delta r_{\text{eff}} = L$. Para casos onde a transferência de carga é grande, temos $k\tau \gg 1$ e assim $\Delta r_{\text{eff}} \rightarrow 0$ resultando em $r_{\text{eff}} = r_0$. Para o silício tipo-p, onde $D = 12,5 \text{ cm}^2/\text{seg}$ [33] e $\tau = 0,4 \text{ mseg}$ [5], temos que $L = 0,7 \text{ mm}$.

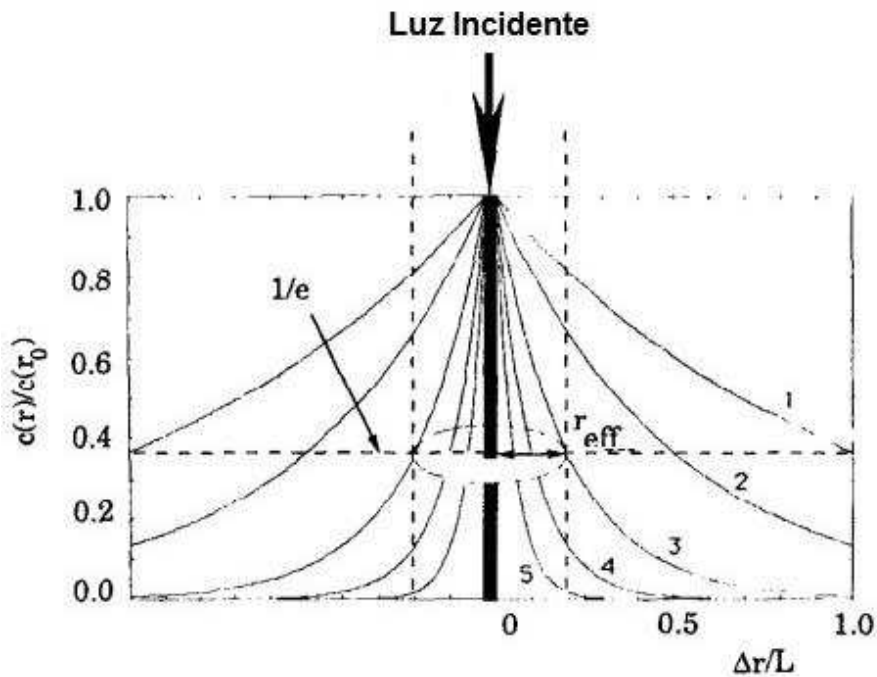


Figura 2.16 – Relação da concentração de portadores em função da distância para vários valores de $(1 + k\tau)^{1/2}$. Figura adaptada de [34].

O crescimento vertical dos depósitos depende diretamente da transmissão de luz através do filme já depositado [5], ou seja, enquanto a luz atravessar o filme já estabelecido e atingir o substrato, excitando os elétrons, o processo de deposição continua ocorrendo. Quando o filme for espesso o suficiente para impedir com que a luz excite os elétrons do eletrodo, o processo encerra, findando também o aumento da espessura do filme depositado.

Para ser transmitida por um material, a luz deve ter a capacidade de penetrá-lo e a grandeza física que mede essa capacidade é chamada profundidade de penetração δ (do inglês, *skin depth*) [33, 36]. No começo dessa seção já foi comentado que a profundidade de penetração é igual ao inverso do coeficiente de absorção do material, mas aqui queremos determinar uma equação para δ em função dos parâmetros da luz incidente e de características intrínsecas do material. Para isso considere uma onda incidente com campo elétrico dado por:

$$\vec{E} = \text{Re}\{\vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)}\} \quad (2.17)$$

onde $k = 2\pi/\lambda$, sendo λ o comprimento de onda da luz, e $\omega = 2\pi\nu$, onde ν é sua frequência. Para a luz se propagando em um meio com absorção, a equação de onda sofre o acréscimo de um termo. De fato, aplicando o rotacional à lei de Faraday obtemos:

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = -\vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \Rightarrow \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \times \vec{B} \quad (2.18)$$

Os termos $\vec{\nabla} \cdot \vec{E}$ e $\vec{\nabla} \times \vec{B}$ são determinados pelas leis de Gauss e Àmpere, respectivamente. Considerando um material sem cargas livres ($\rho = 0$) e lembrando que $\vec{J} = \sigma \vec{E}$, onde σ é a condutividade do material, chegamos em:

$$-\nabla^2 \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \left(\mu \vec{J} + \mu \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \Rightarrow \nabla^2 \vec{E} = \mu \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (2.19)$$

Sendo as constantes ϵ e μ a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética, respectivamente. Ambas são características intrínsecas do material. Como os efeitos magnéticos são desprezíveis na região visível do espectro

eletromagnético, podemos considerar $\mu = \mu_0$. Substituindo (2.17) em (2.19) temos:

$$k^2 = i\mu_0\sigma\omega + \mu_0\varepsilon\omega^2 \quad (2.20)$$

Introduzindo aqui a constante dielétrica do material $K_{\text{diel}} = \varepsilon/\varepsilon_0$:

$$k^2 = \frac{K_{\text{diel}}}{c^2}\omega^2 + i\mu_0\sigma\omega = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \left(K_{\text{diel}} + i\frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}\right) \quad (2.21)$$

$$\Rightarrow k = \frac{\omega}{c} \left(K_{\text{diel}} + i\frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}\right)^{1/2} \quad (2.22)$$

Sabemos que k está conectado ao índice de refração n do material através da equação $k = (\omega/c)n$. Portanto, da Equação (2.22), temos que o índice de refração de um meio com absorção é dado por:

$$n(\omega) = \left(K_{\text{diel}} + i\frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}\right)^{1/2} \quad (2.23)$$

Assim, concluímos que em um meio com absorção, o índice de refração é representado por um número complexo e, por simplicidade, escreveremos:

$$n = n' + in'' \quad (2.24)$$

e a equação (2.22) pode ser reescrita como:

$$k = \frac{\omega}{c}n' + i\frac{\omega}{c}n'' = k' + ik'' \quad (2.25)$$

Substituindo este resultado na Equação (2.17), chegamos na equação para o campo elétrico dentro do material:

$$\vec{E} = \text{Re}\{\vec{E}_0 e^{i(k'z + ik''z - \omega t)}\} = \vec{E}_0 e^{-k''z} e^{i(k'z - \omega t)} \quad (2.26)$$

Assim, temos que a amplitude do campo cai exponencialmente ao penetrar em um meio que absorve energia. Esse decaimento é causado pela parte imaginária de k , que está ligada à parte imaginária do índice de refração, como mostra a Equação (2.25). A grandeza n'' é chamada de índice de extinção e a grandeza k'' , na maioria dos textos representada por α , é o coeficiente de absorção do meio [33]. De posse do coeficiente de absorção, podemos determinar a profundidade de penetração da luz nesse meio:

$$\delta = \frac{1}{\alpha} = \frac{c}{\omega n''} = \frac{\lambda v}{2\pi v n''} \Rightarrow \delta \propto \lambda \quad (2.27)$$

Portanto, concluímos que a profundidade de penetração da luz é diretamente proporcional ao comprimento de onda da mesma. Portanto, em uma primeira análise, quanto maior o comprimento de onda da luz, maior é seu poder de penetração em um determinado material. Como grande parte das grandezas envolvidas nesse desenvolvido são funções de ω , esses resultados podem não ser verdadeiros em uma faixa de frequência longe das utilizadas nesse trabalho, que se encontram na região visível do espectro eletromagnético.

Além disso, através de um desenvolvimento diferente para a determinação da profundidade de penetração δ , é possível mostrar que essa grandeza é inversamente proporcional à condutividade do material [38], explicando o porquê de bons condutores serem, em sua grande maioria, opacos.

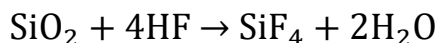
Capítulo 3 – Metodologia

3.1 – A Microcélula

3.1.1 – Preparação do Eletrodo de Trabalho

Foi utilizado como eletrodo de trabalho silício do tipo-p dopado com boro com orientação cristalográfica (111), de resistividade $5,50 - 7,50 \, \Omega \cdot \text{cm}$ na primeira camada (espessura $10,0 - 12,0 \, \mu\text{m}$) e $0,008 - 0,016 \, \Omega \cdot \text{cm}$ no interior do substrato (espessura $356 - 406 \, \mu\text{m}$).

Antes de ser usado, o substrato deve passar por um processo de preparação que visa a retirada da camada de óxido de silício (SiO_2) que, por ser isolante, impede a deposição sobre o mesmo. Nosso processo de limpeza consistiu na submersão, por aproximadamente vinte segundos, do substrato em uma solução com concentração de 40% em volume de HF (ácido fluorídrico) em água deionizada. A retirada da camada de óxido pode ser representada pela reação abaixo:



Além da retirada da camada de óxido da superfície do substrato, a mesma se torna passivada impedindo a formação de uma nova camada de óxido por algumas horas. A Figura 3.1 nos mostra um esquema de como acontece a passivação da superfície do substrato. Uma descrição detalhada do processo de passivação, assim como do processo de preparação do substrato, pode ser encontrada na referência [10].

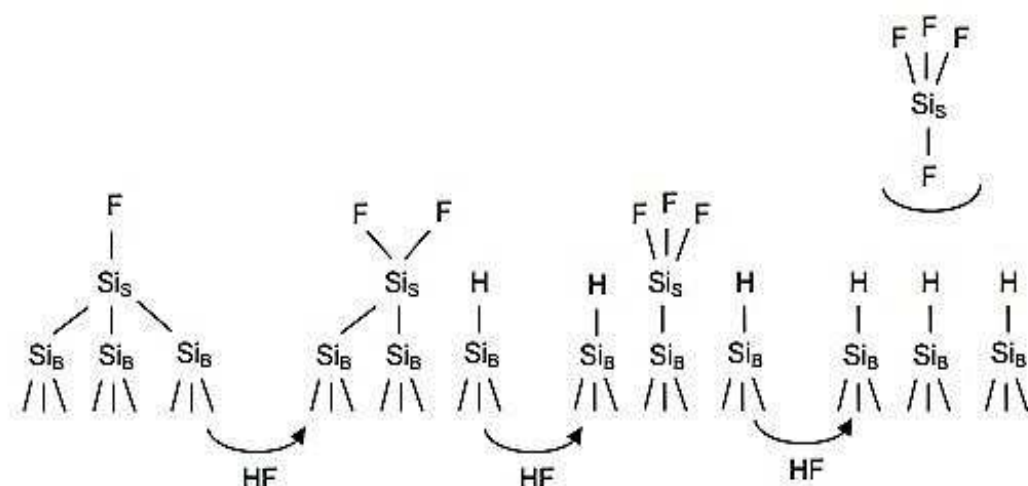


Figura 3.1 – Passivação da superfície do silício. Com o ataque de um átomo de HF à superfície do substrato, um átomo da superfície (Si_S) se liga a um átomo de F e mantém três ligações com os átomos do interior do substrato (Si_B). O segundo ataque quebra uma ligação entre o Si_S e um Si_B , estabelecendo uma ligação entre o Si_S e o F e o Si_B e o H. O processo se repete até a formação de uma molécula de SiF_4 , fazendo com que os Si_B , que estavam inicialmente ligados a um Si_S , estejam agora ligados a H. Figura retirada da referência [10].

3.1.2 – O Eletrólito

Foi utilizada como eletrólito uma solução que é o resultado da mistura, em razão 1:1, de uma solução de CdCl_2 0,01 M e uma solução de TeO_2 0,005 M. Essas soluções foram preparadas pela dissolução desses reagentes, com qualidade P.A., em água deionizada ($18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$). Uma vez que o processo de deposição depende do pH da solução [15], ajustamos o pH da mesma para 2 por meio do acréscimo de HCl.

A escolha do pH da solução foi feita com base na análise do diagrama de Pourbaix para o CdTe em soluções aquosas. Esse diagrama apresenta informações sobre a estabilidade das espécies iônicas em relação ao potencial aplicado no sistema e seu pH [39]. Como pode ser visto na Figura 3.2, este diagrama é dividido em faixas onde existe estabilidade entre o material depositado e seus íons no eletrólito. A estabilidade do CdTe sólido se dá na faixa que aparece no diagrama limitada entre as linhas 1, 4, 5, 11 e 12.

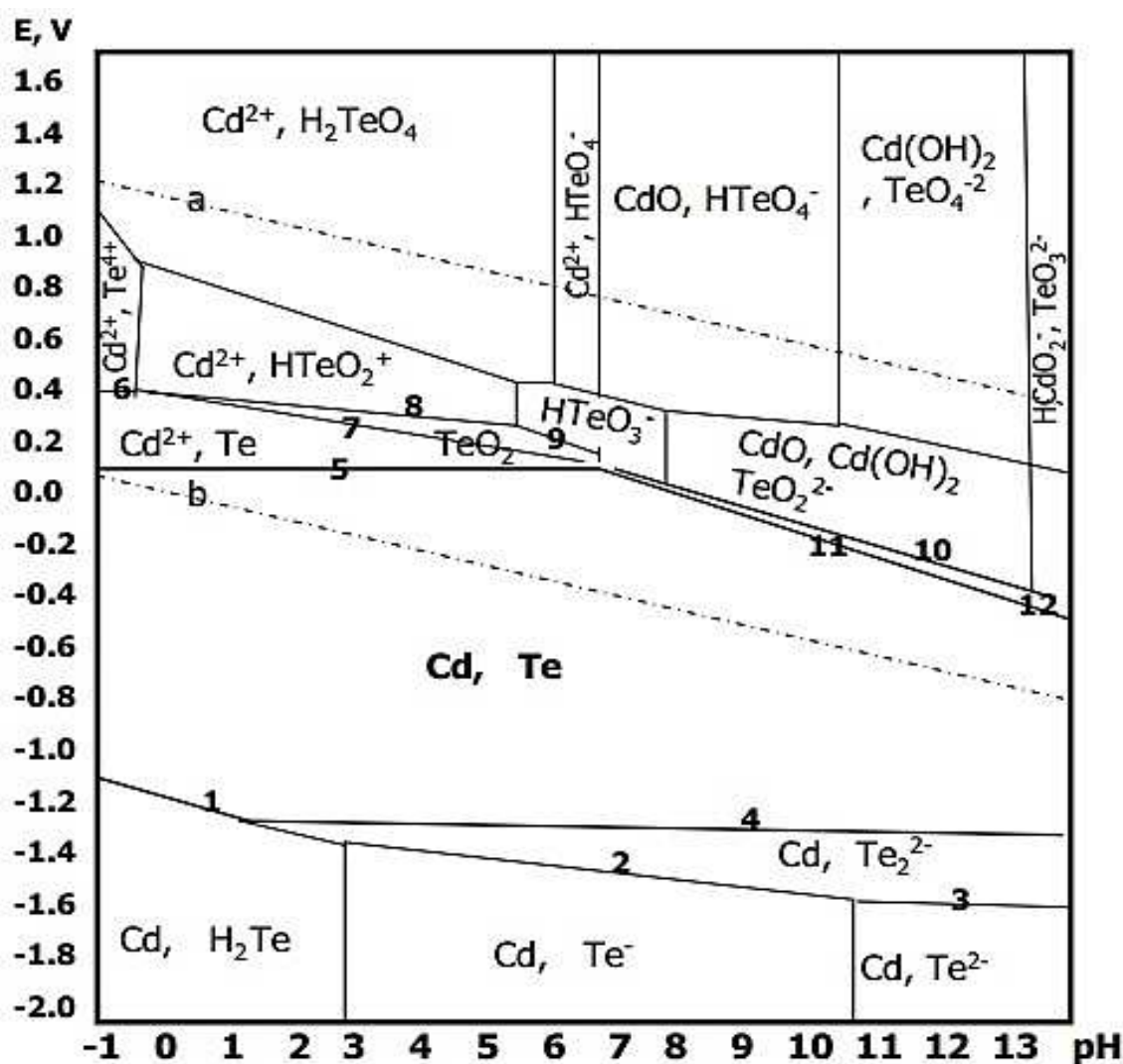


Figura 3.2 – Diagrama de Pourbaix para o CdTe em soluções aquosas. Figura retirada da referência [15].

3.1.3 – A Construção da Microcélula

Antes de expor o processo de criação da microcélula que foi utilizada nas deposições, vale fazer um rápido comentário sobre o que gerou a necessidade de sua construção.

Inicialmente, experimentos para eletrodeposições foram realizados utilizando uma célula eletrolítica montada em um béquer, que era posto dentro de uma caixa coberta com papel alumínio que funcionava como uma gaiola de Faraday, isolando a célula de perturbações eletromagnéticas do meio externo. Este arranjo é prático e funcional, porém dificulta, e muito, a incidência de luz no substrato. Quando foi acrescentada uma fonte de luz ao aparato, a mesma iluminava todo o substrato e não se tinha o controle espacial do processo de fotoeletrodeposição.

Assim, foi proposto um modelo para a célula eletrolítica como esquematizado na Figura 3.3. Neste arranjo, o laser atravessa a placa de vidro superior, passa pelo eletrólito e atinge o substrato, criando um depósito naquele ponto. O substrato de silício funciona como o eletrodo de trabalho e um fio de platina, por ser inerte, funciona como contra-eletrodo e pseudo-eletrodo de referência ao mesmo tempo. A primeira versão da microcélula consistia em uma lamínula de vidro, onde havia um fio de cobre colado na mesma que servia para conectar a parte de baixo do substrato de silício ao circuito externo (fonte de tensão), que tem por função a polarização do substrato, otimizando o processo. Um contato ôhmico entre o fio de cobre e o silício foi feito com uma liga de gálio-índio. O substrato era preso na lamínula com teflon, que também era usada como vedação para que gotas do eletrólito ficassem presas sobre o substrato. Um círculo feito com um fio de platina era colocado sobre as vedações de teflon e, sobre ele, era colocado outra lamínula de vidro. A diferença de potencial era aplicada pelo circuito externo entre o fio colado no vidro e o fio de platina, de modo que o silício ficasse polarizado negativamente. Na Figura 3.4 apresentamos um esquema dessa primeira versão da microcélula.

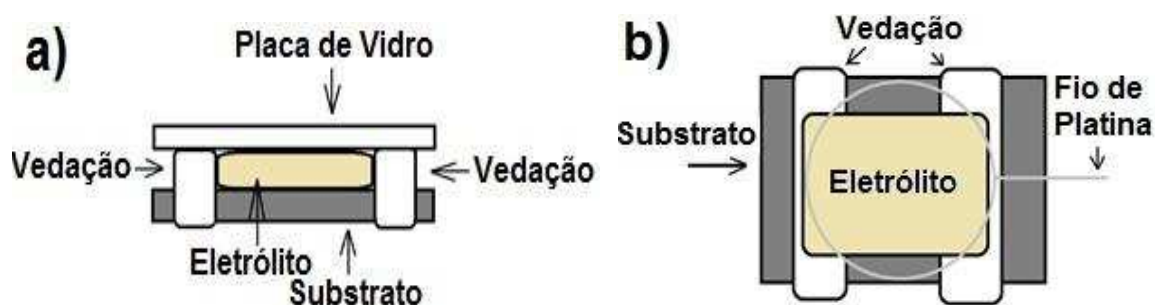


Figura 3.3 – Esquema inicial da microcélula. a) Visão frontal, b) visão de cima. A vedação de teflon prende o substrato de silício em uma lamínula de vidro e também é usado com suporte para a placa superior.

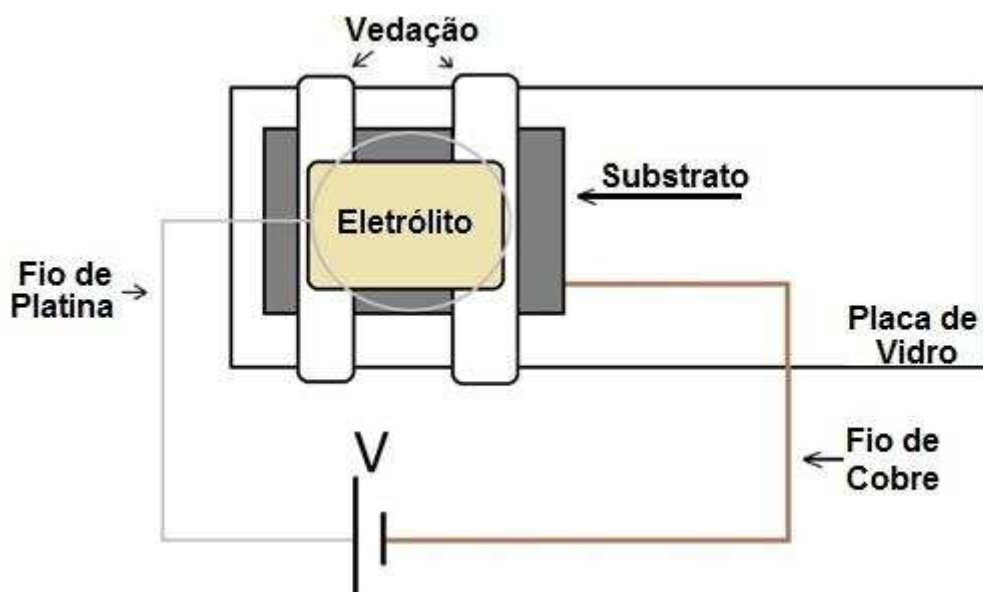


Figura 3.4 – Esquema da primeira versão da microcélula.

Apesar de funcional, esta célula apresentava problemas. A falta de estabilidade nos obrigou a mudar sua configuração algumas vezes. Procuramos por fiações com uma inércia pequena de modo que perturbações externas não fossem sentidas pelo nosso aparato. Um esquema de configuração final da célula é apresentada na Figura 3.5.

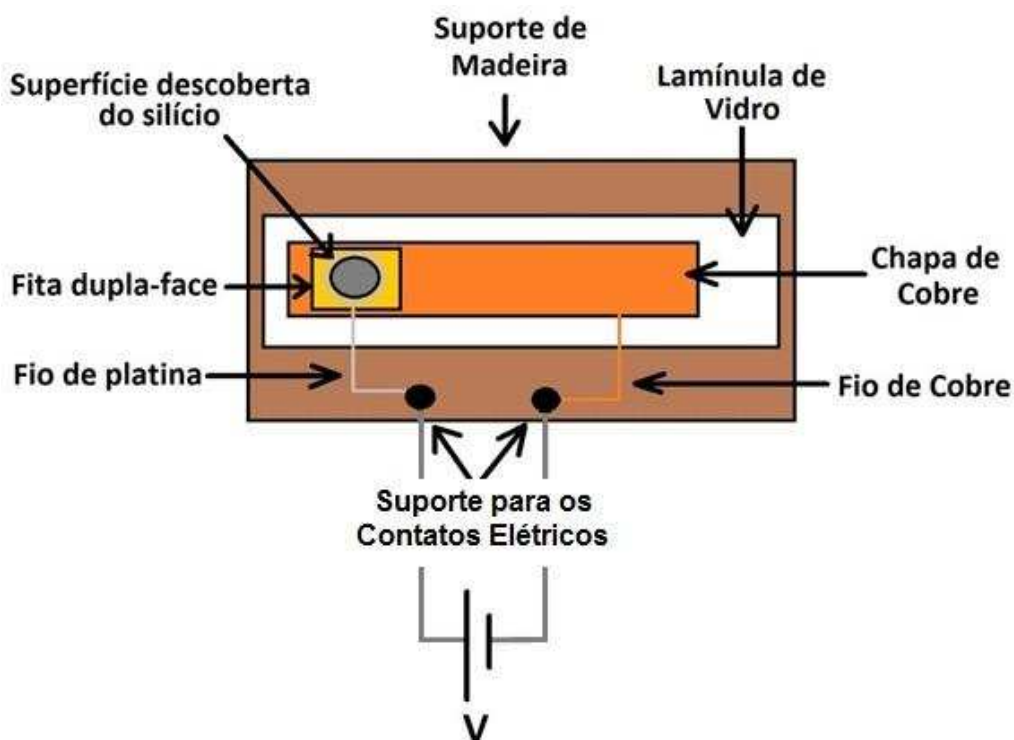


Figura 3.5 – Configuração final da microcélula.

Em seu estado final, a microcélula foi montada da seguinte forma: sobre uma lamínula de vidro, que estava presa a um suporte de madeira, fora colada uma chapa de cobre e sobre esta chapa, era colocado o substrato de silício. Mas um cuidado deve ser tomado nessa etapa. O contato direto entre um condutor e um semiconductor pode acarretar a formação de uma barreira Schottky [4].

Quando colocamos um metal em contato com um semiconductor ocorre uma transferência de carga entre ambos de modo a estabelecer o equilíbrio eletrônico entre eles, e isso faz com que os níveis de Fermi de ambos os materiais se igualem [40]. Em um semiconductor do tipo-p, essa transferência de carga gera uma região no semiconductor com excesso de elétrons, chamada região de depleção. Assim, como no contato entre o eletrodo e o eletrólito, o campo elétrico gerado nessa região encurva as bandas de energia como mostrado na Figura 3.6. Esse campo elétrico dificulta a passagem de corrente em uma determinada direção e, por isso, dizemos que foi gerada uma barreira Schottky [31,40].

Sendo n a concentração de portadores de carga em excesso na região de depleção, a equação de Poisson assume a seguinte forma:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \frac{nq_e}{\epsilon_0} \quad (3.1)$$

onde q_e é a carga do elétron, $\vec{D}$ é o vetor deslocamento elétrico e ϵ_0 , a permissividade elétrica do vácuo. Lembrando que $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$ e $\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi$, temos:

$$\epsilon \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{nq_e}{\epsilon_0} \Rightarrow \nabla^2 \phi = \frac{nq_e}{\epsilon \epsilon_0} \quad (3.2)$$

onde ϕ é o potencial elétrico e ϵ , a permissividade elétrica do meio. A equação (3.2) possui a seguinte solução unidimensional:

$$\phi = -\left(\frac{nq_e}{2\epsilon \epsilon_0}\right) x^2 \quad (3.3)$$

Tomando a extremidade esquerda da região de depleção como sendo a posição $x = 0$, o contato entre os materiais se dá em $x = L$. Assim, se nesse ponto a energia potencial em relação a $x = 0$ é $U_{el} = -e\phi_0$, com ϕ_0 sendo o potencial na origem, temos:

$$U_{el} = -q_e \varphi \Rightarrow -q_e \varphi_0 = -q_e \left(\frac{n q_e}{2 \epsilon \epsilon_0} \right) L^2$$

$$\Rightarrow L = \left(\frac{2 \epsilon \epsilon_0 |\varphi_0|}{n q_e} \right)^{1/2} \quad (3.4)$$

Assim, pela equação (3.4), podemos calcular o comprimento da região de depleção de um material.

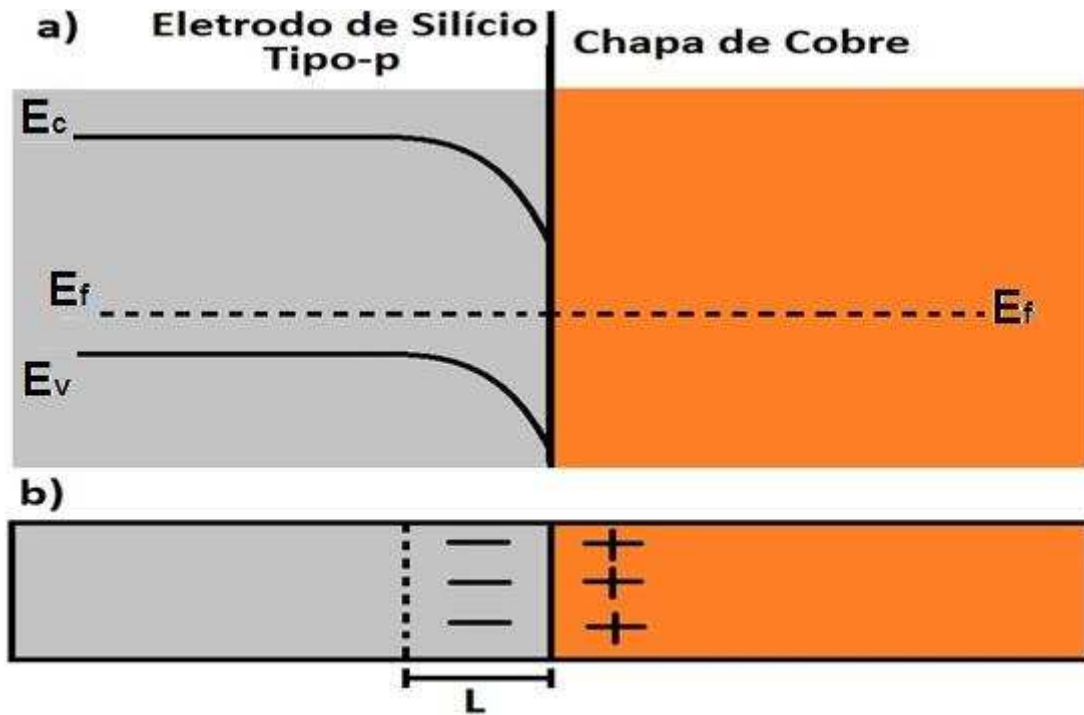


Figura 3.6 – a) Diagrama de energia para um semiconductor do tipo-p (eletrodo de silício) em contato com um metal (chapa de cobre). b) Esquema do acúmulo de carga na interface. A região do semiconductor delimitada pela distância L é a chamada região de depleção.

O fator que determina esse fluxo de elétrons é a função trabalho de cada material. No caso da junção de um metal com um semiconductor do tipo-p, precisamos que a função trabalho do semiconductor seja menor do que a do metal para que não apareça uma barreira Schottky [4], mas sim um contato ôhmico entre os materiais. No nosso caso, a função trabalho do silício está na faixa de 4,60 – 4,85 eV, enquanto a do cobre está no intervalo 4,53 – 5,10 eV. Como esta barreira impede a passagem de corrente da placa de cobre para o substrato, sua existência impede a polarização do mesmo. Assim, garantimos o contato

ôhmico entre ambos os materiais usando uma liga metálica de gálio-índio entre eles e a passagem de corrente entre eles não fica comprometida.

Finalmente, sobre o substrato colocamos uma fita dupla-face impermeável com um furo de 5 mm de diâmetro sobre o silício. Esse furo delimita a área que entra em contato com o eletrólito. Sobre a fita e com um diâmetro um pouco maior do que o da área descoberta do silício é colocado um anel feito com um fio de platina. Deve-se tomar cuidado para que o fio de platina não encoste diretamente no substrato. Um volume pequeno do eletrólito é gotejado sobre a área livre do substrato e uma outra lamínula de vidro é colocada sobre esse arranjo. Conseguimos assim, uma célula eletrolítica com a altura de, aproximadamente, 0,15 mm.

3.2 – Procedimentos de Síntese

Antes de realizar as sínteses das amostras, foram feitas medidas de voltametria cíclica com o intuito de investigar algumas propriedades do eletrólito, do substrato e da interação entre ambos. A voltametria foi realizada em nossa microcélula com uma velocidade de varredura de 0,1 V/seg. Foram realizadas medidas no escuro e sob iluminação, afim de confirmar a mudança de comportamento do substrato. Vale mencionar aqui que as voltametrias foram realizadas sem o uso de um eletrodo de referência, mas sim de um pseudo-eletrodo de referência que era o próprio contra-eletrodo (um fio de platina).

As sínteses por fotoeletrodeposição foram feitas utilizando lasers acoplados a um microscópio equipado com estágio motorizado que faz parte do espectrômetro Raman InVia Renishaw. A microcélula foi colocada sobre o estágio motorizado e a incidência do laser controlada por uma lente de intensificação de 20 vezes e com abertura numérica $N.A. = 0,4$. Com o valor da abertura numérica é possível calcular o “*spot size*” do laser utilizado, como é feito no próximo capítulo para ambos os lasers.

Variamos parâmetros relacionados ao laser (tempo de exposição, comprimento de onda, polarização, potência) com o intuito de averiguar quais as características dos depósitos gerados com um certo grupo de parâmetros e como a mudança de parâmetros do laser influencia em características morfológicas desses depósitos. Está compilado na Tabela 3.1 os valores dos parâmetros utilizados. Todos os experimentos foram feitos em um ambiente com temperatura igual a 20°C .

A montagem utilizada seguiu o esquema da Figura 3.5. Uma fonte de tensão foi conectada aos eletrodos através de fios que foram ligados aos pregos que se encontravam no suporte de madeira. O polo negativo foi ligado ao substrato (eletrodo de trabalho) e o positivo, ao fio de platina (contra-eletrodo). A fonte externa tinha a função de polarizar o eletrodo de trabalho negativamente e, para isso, uma diferença de potencial de 0,5 V foi aplicada. A escolha desse potencial é motivada pelo diagrama de Pourbaix, já que o par ordenado (pH 2, 0,5 V) se encontra dentro da faixa que nos interessa. Outro motivo para essa escolha é explicado posteriormente, na seção 4.1.

O suporte de madeira foi colocado no estágio motorizado do espectrômetro Raman InVia Renishaw, onde o laser era incidido sobre o mesmo. As Figuras 3.7, 3.8 e 3.9 apresentam fotos do estágio motorizado, da versão final da microcélula e da montagem como um todo, respectivamente.

<u>Comprimento de Onda</u>	<u>Parâmetros Utilizados</u>
514 nm (laser verde)	Polarizações: Linear (Normal e Ortogonal) e Circular
	Tempo de exposição (em segundos): 10, 20, 30, 60, 120 e 300
	Potência do laser (em μW): 4,5; 9,0; 45; 90 e 450
633 nm (laser vermelho)	Polarizações: Linear (Normal e Ortogonal) e Circular
	Tempo de exposição (em segundos): 10, 20, 30, 60, 120 e 300
	Potência do laser (em μW): 57,5; 115; 575; 1150; 5750 e 1150

Tabela 3.1 – Parâmetros referentes ao laser utilizados nos experimentos.



Figura 3.7 – Visão do estágio motorizado onde eram feitos os depósitos. São vistas três lentes logo acima do estágio. São lentes de intensificação 50X, 20X e 5X, respectivamente. Os depósitos foram feitos com a lente de 20X.



Figura 3.8 – Versão final da microcélula.

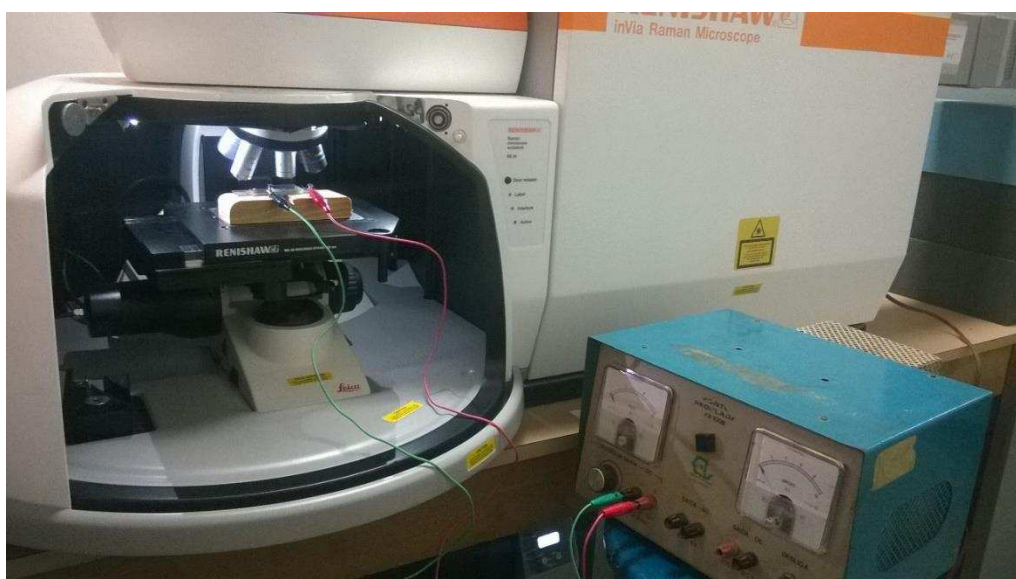


Figura 3.9 – Montagem utilizada nos experimentos de fotoeletrodeposição.

Capítulo 4 – Caracterização dos Microdepósitos

Neste capítulo, apresentaremos as caracterizações dos depósitos obtidos através da fotoeletrodeposição. Com a técnica da voltametria cíclica obtivemos algumas informações sobre as reações que acontecem na interface eletrodo/eletrólito. Utilizando perfilometria óptica foi possível determinar a espessura e o diâmetro das amostras obtidas, assim como a forma que as mesmas apresentavam. Com microscopia eletrônica de varredura, obtivemos informações morfológicas dos depósitos, como a distribuição dos grãos em cada experimento realizado.

Nossas amostras apresentaram, em sua maioria, padrões circulares com uma maior concentração de material em seu centro do que nas extremidades, devido ao padrão gaussiano do laser incidente. Esses resultados serão comentados com mais detalhes durante o capítulo e, para terminar essa rápida introdução, apresentamos na Figura 4.1 imagens de microscopia óptica de dois depósitos obtidos com a incidência do laser verde.

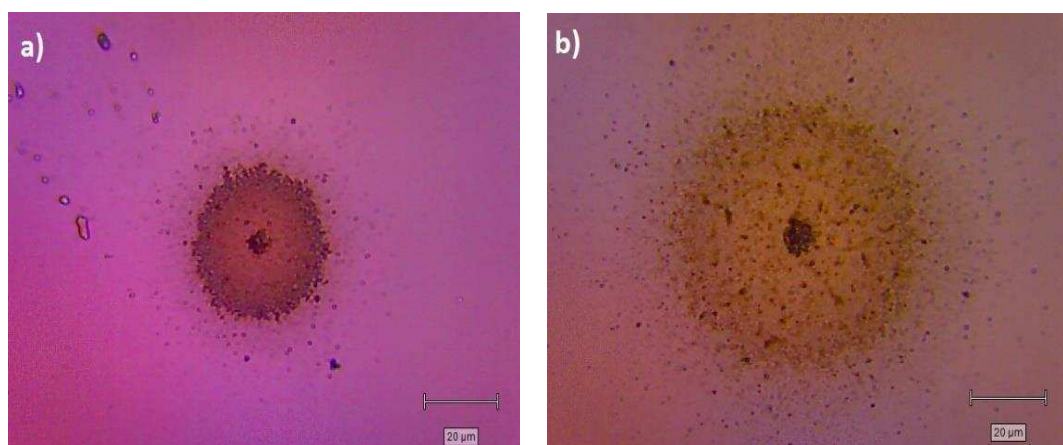


Figura 4.1 – Imagens de microscopia óptica de dois depósitos de CdTe utilizando o laser verde (514 nm), polarização ortogonal, um tempo de exposição de 300 seg e a) $4,5 \times 10^{-2}$ mW de potência, b) $4,5 \times 10^{-2}$ mW de potência. A escala referente à figura é de 20 μm .

4.1 – Voltametria Cíclica

Como já foi dito no Capítulo 2, as deposições acontecem devido às reações de oxirredução que acontecem na superfície do eletrodo de trabalho e estas reações sempre estão acompanhadas de uma corrente elétrica, seja ela faradáica ou não-faradáica. Com o intuito de avaliar em quais faixas do potencial externo aplicado essas correntes fluem pelo sistema, realizamos medidas de voltametria cíclica. Assim, com a configuração esquematizada na Figura 3.5, mas substituindo a fonte de tensão por um potenciostato, obtivemos os voltamogramas apresentados na Figura 4.2, que mostram o quão diferente é o comportamento do nosso sistema sob a incidência de luz.

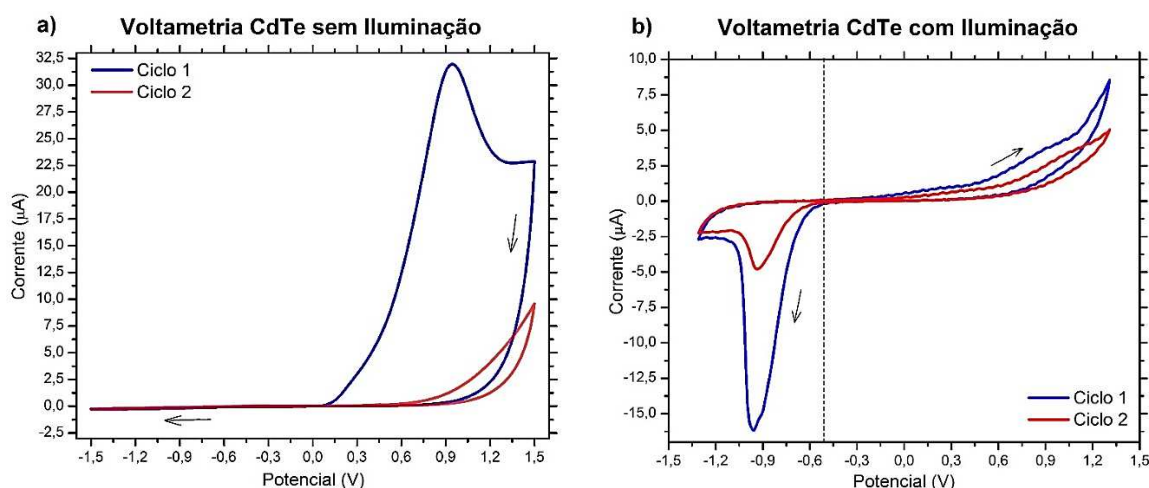
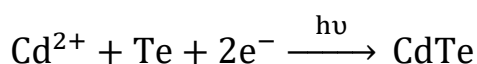
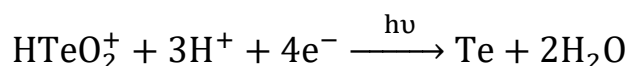


Figura 4.2 – Voltamogramas para o CdTe sobre Si tipo-p (111): a) sem iluminação e b) com iluminação. A varredura se inicia em $V = 0$ V e se dá no sentido indicado pelas setas.

Na Figura 4.2a apresentamos o voltamograma relacionado ao experimento realizado sem a iluminação do eletrodo. Como nosso substrato é do tipo-p, ou seja, necessita da incidência de luz para que a excitação dos elétrons para a camada de condução aconteça, as reações de redução dos íons presentes no eletrólito não acontecem nessa configuração. Isso pode ser confirmado devido ao fato de nenhum pico catódico aparecer no voltamograma. Em contrapartida, mesmo sem iluminação, a presença de um pico anódico em $V = -0,95$ V sugere a ocorrência de processos de oxidação de íons presentes na solução. Como esses íons que foram oxidados no primeiro ciclo não foram

reduzidos de volta, a corrente anódica na segunda varredura apresenta menor intensidade do que na primeira.

Já na Figura 4.2b, onde a voltametria é realizada sob a iluminação do substrato, o rápido aumento da corrente e o aparecimento de dois picos catódicos, um em $V = -0,90 \text{ V}$ e outro em $V = -0,95 \text{ V}$, indicam o acontecimento de reações de redução dos íons de cádmio e telúrio presentes na solução. O filme de telureto de cádmio é formado através de um processo de co-deposição de telúrio e cádmio de acordo com as seguintes reações [11,15]:



Na Figura 4.2b foi feito uma linha tracejada em $V = -0,52 \text{ V}$ indicando o potencial em que a corrente começa a aumentar de forma drástica. Essa linha tem como função auxiliar na escolha do potencial fixo que será aplicado pela fonte externa. Como o experimento foi realizado sob iluminação ambiente, para ser possível determinar com certa precisão onde o depósito ocorreria, o potencial externo escolhido deve ser tal que não promova depósitos sob essa iluminação, mas sim, apenas quando o laser for aplicado. Assim, qualquer potencial negativo menor, em módulo, do que o indicado por essa linha tracejada pode ser aplicado. Aplicamos um potencial externo de $V = -0,50 \text{ V}$ por efeitos de otimização.

É perceptível, também pelo gráfico da Figura 4.2b, que no segundo ciclo a intensidade da corrente é menor do que no primeiro. Isto acontece devido ao fato de que no segundo ciclo já existe uma camada de CdTe sobre o silício gerada no primeiro e isto faz com que o potencial sentido pelos íons na camada de difusão seja menor do que na primeira varredura, acarretando uma corrente de menor intensidade. Uma justificativa que suporta essa hipótese é o fato de que a corrente no pico anódico nessa varredura é menor do que a corrente no pico catódico. Assim, nem todos os íons depositados no durante o processo de redução são arrancados durante o processo de oxidação.

4.2 – Perfilometria Óptica

Para analisar parâmetros relacionados à dimensão dos depósitos e às formas dos mesmos, utilizamos um perfilômetro óptico Bruker que opera utilizando interferência entre feixes de luz. Um feixe de luz é incidido sobre a amostra, mas antes ele passa por um semi-espelho que divide o feixe em dois, onde um segue em direção à amostra e o segundo é mandado para um espelho de referência fixo no aparelho.

Os feixes de luz refletidos pela amostra e pelo espelho se interferem construtiva ou destrutivamente devido à diferença de caminho entre os caminhos percorridos pelos mesmos após serem separados pelo semi-espelho, formando franjas de interferência que são captadas por um detector. Esta diferença de caminho carrega consigo informações sobre a altura do ponto em que o feixe está incidindo na amostra [41,42].

A interferência desses feixes é transformada em um mapa topológico da superfície da amostra nos fornecendo informações sobre a mesma. Um esquema simplificado de um perfilômetro óptico está representado na Figura 4.3. O princípio de funcionamento é semelhante ao de um interferômetro de Michelson.

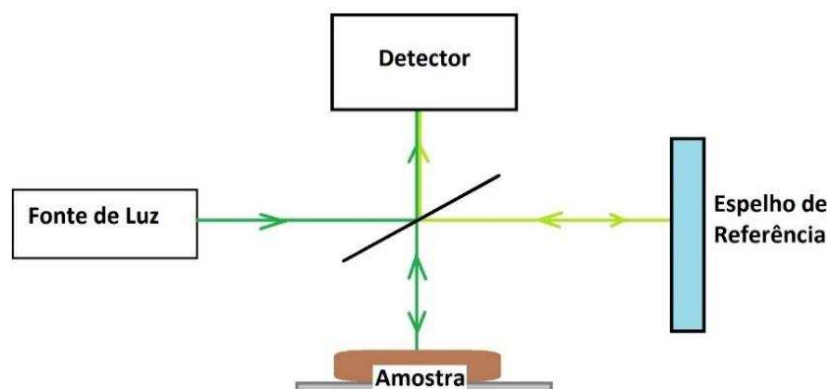


Figura 4.3 – Esquema de um perfilômetro óptico. Ao passar pelo espelho inclinado o feixe não muda de comprimento de onda, as tonalidades diferentes de verde no desenho são apenas para indicar com clareza qual feixe segue qual caminho.

Os resultados apresentados nas próximas subseções foram obtidos fazendo o uso das seguintes definições:

- Diâmetro: foi definido como diâmetro a medida de um extremo a outro em uma região onde houve depósito, como mostra a Figura 4.4. Essas medidas apresentavam uma imprecisão de 10 μm , aproximadamente.
- Espessura: a espessura foi definida como sendo a maior altura localizada o mais próximo possível à região central da área depositada. Aqui, a imprecisão é de 5 – 10 nm, aproximadamente.

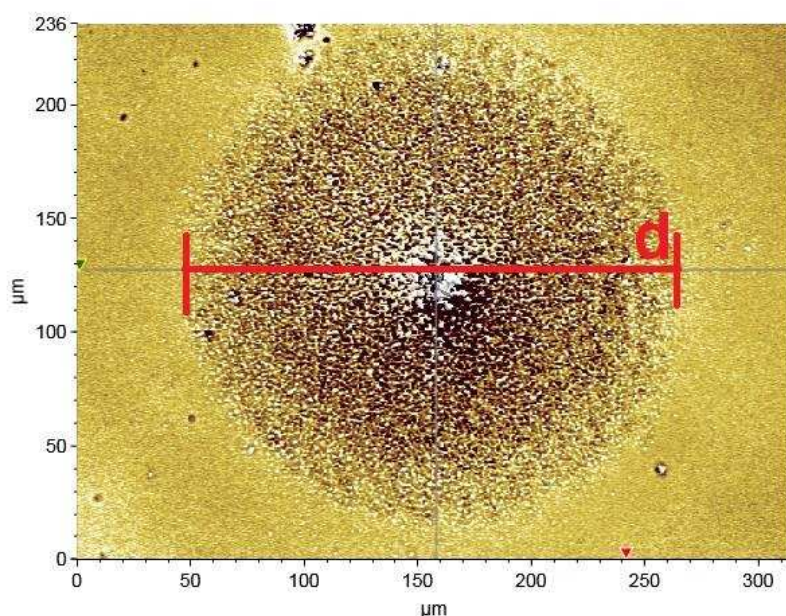


Figura 4.4 – Representação do diâmetro das amostras.

4.2.1 – Análise de Dimensões I: Diâmetro

Apresentamos na Figura 4.5 os gráficos que relacionam o diâmetro dos depósitos com o tempo de exposição ao laser verde para cada polarização. Desses gráficos podemos destacar algumas observações. Na maioria dos casos, as amostras geradas com uma potência maior apresentam maiores diâmetros. Além disso, o tempo de exposição ao laser não altera drasticamente o diâmetro dos depósitos, uma vez que, para depósitos gerados a uma mesma

potência, seus diâmetros se diferem de, no máximo, 30 μm . Vale mencionar também que para a polarização circular, apenas a maior potência utilizada foi capaz de gerar depósitos.

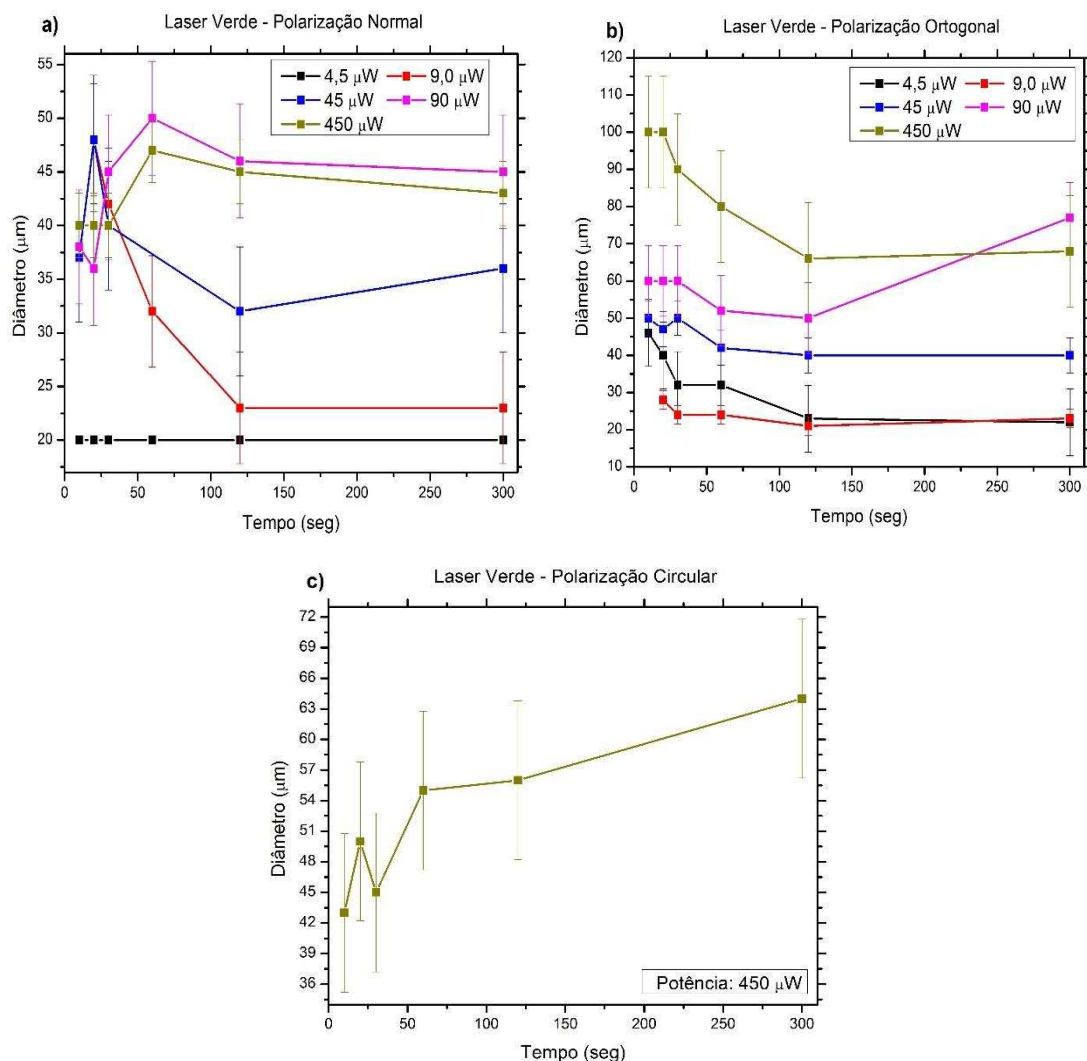


Figura 4.5 - Gráficos do comportamento do diâmetro do depósito de CdTe em função do tempo de exposição ao laser verde e sua respectiva potência. a) Polarização normal, b) Polarização ortogonal, c) Polarização circular.

Na Figura 4.6 são apresentados os gráficos que relacionam o diâmetro dos depósitos com o tempo de exposição ao laser vermelho para cada polarização. As observações feitas para o laser verde também podem ser aplicadas aqui, com exceção a feita sobre a polarização circular. Aqui a polarização circular gerou os depósitos com os maiores diâmetros.

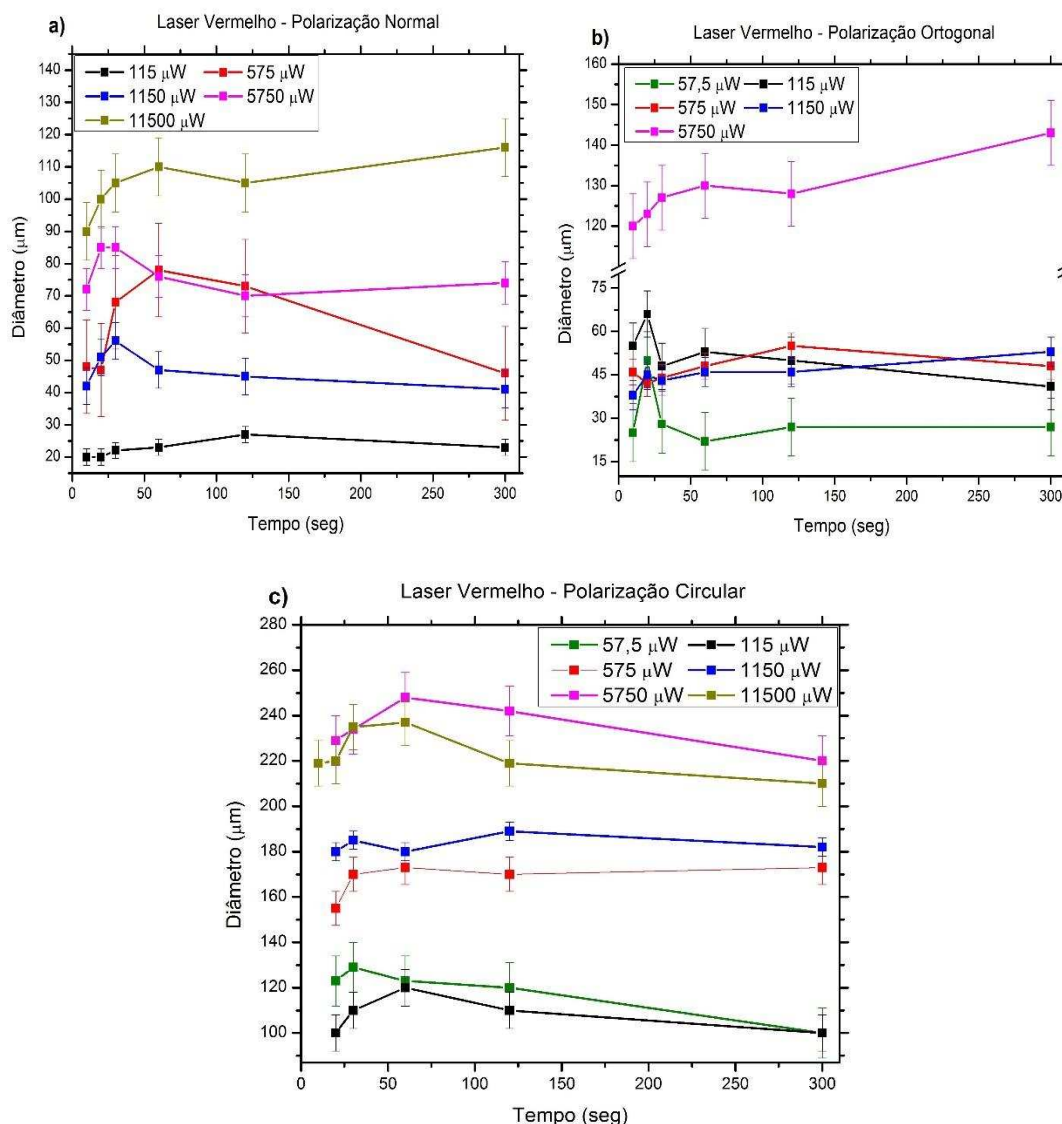


Figura 4.6 - Gráficos do comportamento do diâmetro do depósito de CdTe em função do tempo de exposição ao laser vermelho e sua respectiva potência. a) Polarização normal, b) Polarização ortogonal, c) Polarização circular.

Pelas Figuras 4.5b e 4.6b, onde utilizamos a mesma polarização, vê-se que obtivemos uma quantidade considerável de depósitos em que seu diâmetros se encontram em uma mesma faixa de tamanho (20 – 60 μm), mesmo com uma potência bastante diferente entre esses dois lasers. Isso indica que existe uma influência do comprimento de onda nas dimensões do depósito. O fato da polarização influenciar nos depósitos pode ser o indício de uma influência da orientação cristalina do substrato. Experimentos com diferentes substratos podem validar ou não esta hipótese.

Sabemos que a intensidade de um feixe de laser está diretamente ligada ao número de fótons daquele feixe. Logo, quanto maior o número de fótons, maior a quantidade de elétrons sendo foto-excitados. Assim, espera-se que com o aumento da potência haja um aumento no tamanho dos depósitos. Isso foi observado na maioria dos casos das Figura 4.5 e 4.6, como já dito no início dessa subseção. Para os experimentos que quebraram essa hipótese, existe uma justificativa para este comportamento que envolve o conceito de comprimento de difusão, já discutido na seção 2.4.

Para um caso idealizado, o raio do depósito é igual ao comprimento de difusão dos portadores de carga. Foi calculado que, para o substrato de silício, o comprimento de difusão é $L = 0,7$ mm. Vale ressaltar que as Figuras 4.5 e 4.6 mostram que todos os diâmetros dos depósitos foram menores do que este valor.

Pela equação 2.16 vemos que o raio do depósito é proporcional ao comprimento de difusão, sendo a constante de proporcionalidade dependente do tempo de vida do portador e da taxa de transferência de carga para a solução. Além disso, o comprimento de difusão depende da mobilidade dos portadores de carga em nosso substrato e esta relação é obtida unindo a definição de comprimento de difusão dada no Capítulo 2 com a equação A.28, demonstrada no Apêndice A.2. Utilizando também a equação A.11, demonstrada no Apêndice A.1, concluímos que o comprimento de difusão é diretamente proporcional ao tempo de vida dos portadores:

$$L = \sqrt{D\tau} = \sqrt{\mu \frac{k_b T}{e} \tau} = \sqrt{\frac{e\tau}{m^*} \frac{k_b T}{e} \tau}$$

$$\Rightarrow L = \tau \sqrt{\frac{k_b T}{m^*}} \Rightarrow L \propto \tau \quad (4.1)$$

A mobilidade μ está ligada à facilidade do elétron em se mover por uma rede cristalina sob a aplicação de um campo elétrico externo [33] e seu valor depende da concentração de defeitos ou impurezas do material. Assim, se em uma região de incidência do laser essa concentração de defeitos ou impurezas for grande, o valor do comprimento de difusão diminui, diminuindo também o diâmetro do depósito. Essa diminuição do comprimento de difusão devido à

presença de impurezas ou defeitos pode ser explicada com o fato que os elétrons têm uma maior probabilidade de se recombinarem com esses constituintes ou serem espalhados por eles, diminuindo assim seu tempo de vida τ . Com isso, quando se trata de processos de microdeposição, características locais do substrato afetam diretamente no diâmetro dos depósitos.

Lembrando da definição de raio efetivo dada na seção 2.4, $r_{\text{eff}} = r_0 + \Delta r_{\text{eff}}$, temos que o raio do depósito é sempre maior ou igual ao *spot size* do laser, representado por r_0 . Corroborando essa ideia, calculamos aqui o spot size para cada comprimento de onda. Sabendo que o laser utilizado possui um perfil gaussiano, seu spot size é definido como a largura à meia altura da função gaussiana que o representa e pode ser calculado com a seguinte expressão:

$$d_{\text{ss}} = 1,22 \frac{\lambda}{\text{NA}} \quad (4.2)$$

onde d_{ss} é o diâmetro do spot size, λ é o comprimento de onda do laser e NA, a abertura numérica da lente utilizada. Assim, para nossos lasers temos:

$$d_{\text{ss-verde}} = 1,22 \frac{514 \text{ nm}}{0,4} \Rightarrow d_{\text{ss-verde}} = 1,57 \mu\text{m} \quad (4.3)$$

$$d_{\text{ss-vermelho}} = 1,22 \frac{633 \text{ nm}}{0,4} \Rightarrow d_{\text{ss-vermelho}} = 1,93 \mu\text{m} \quad (4.4)$$

O perfil gaussiano do laser faz com que a intensidade do mesmo não caia imediatamente a zero fora de seu spot size, mas sim que esse decaimento aconteça de forma mais lenta, geralmente proporcional à $e^{-kr_{\perp}^2}$, onde $r_{\perp}^2$ envolve as coordenadas perpendiculares à direção de propagação do feixe de luz [43]. Devido a esse decaimento não abrupto da intensidade do laser, nossas amostras apresentam um raio consideravelmente maior do que seu spot size.

Por fim, percebe-se que nenhuma das equações referentes ao cálculo do diâmetro dos depósitos presentes no capítulo 2 envolve o tempo de exposição do substrato ao laser indicando que, a princípio, o diâmetro não dependa do tempo. Mas isto não é visto na maior parte dos casos apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6. Essa variação do diâmetro também está ligada à variação do comprimento de difusão em relação à mobilidade dos elétrons na região onde o laser incide. Para um substrato ideal espera-se que para qualquer tempo de

exposição ao laser, mantendo-se os outros parâmetros fixos, o diâmetro do depósito seja sempre o mesmo.

4.2.2 – Análise de Dimensões II: Espessura

Com o uso do perfilômetro óptico também foi possível extrair informações a respeito da espessura de cada depósito. As Figuras 4.7 e 4.8 trazem os gráficos onde relacionamos essas espessuras com o tempo de exposição aos lasers verde e vermelho, respectivamente. Mesmo não encontrando padrões bem definidos para os comportamentos observados, alguns comentários se fazem necessários.

Sabemos que o depósito acontece quando a luz incidente excita os elétrons do substrato permitindo com que eles sejam transferidos para o eletrólito. Como dito no capítulo 2, a espessura de um depósito depende da transmissão de luz através do filme já depositado, ou seja, a partir do momento que a luz não consegue mais atravessar o depósito já estabelecido, o mesmo não sofre mais alterações em sua altura. Assim, espera-se que a espessura da amostra aumente à medida que o tempo de exposição ao laser aumente, até atingir um valor crítico onde a luz não consiga mais atravessar o depósito já estabelecido, não excitando, portanto, os elétrons do substrato e, assim, encerrando o processo.

Comparando as Figuras 4.7 e 4.8, percebe-se a nítida diferença de espessura de nossas amostras sintetizadas com diferentes lasers. Para o laser verde (Figura 4.7), as alturas dos depósitos se encontram distribuídas em valores menores do que 800 nm, enquanto que para o laser vermelho (Figura 4.8) obtivemos depósitos com altura da ordem de micrômetros. Isso é confirmado pelo fato do poder de penetração do laser vermelho ser maior do que o do laser verde, uma vez que tal grandeza é proporcional ao comprimento de onda da luz incidente (Equação 2.27).

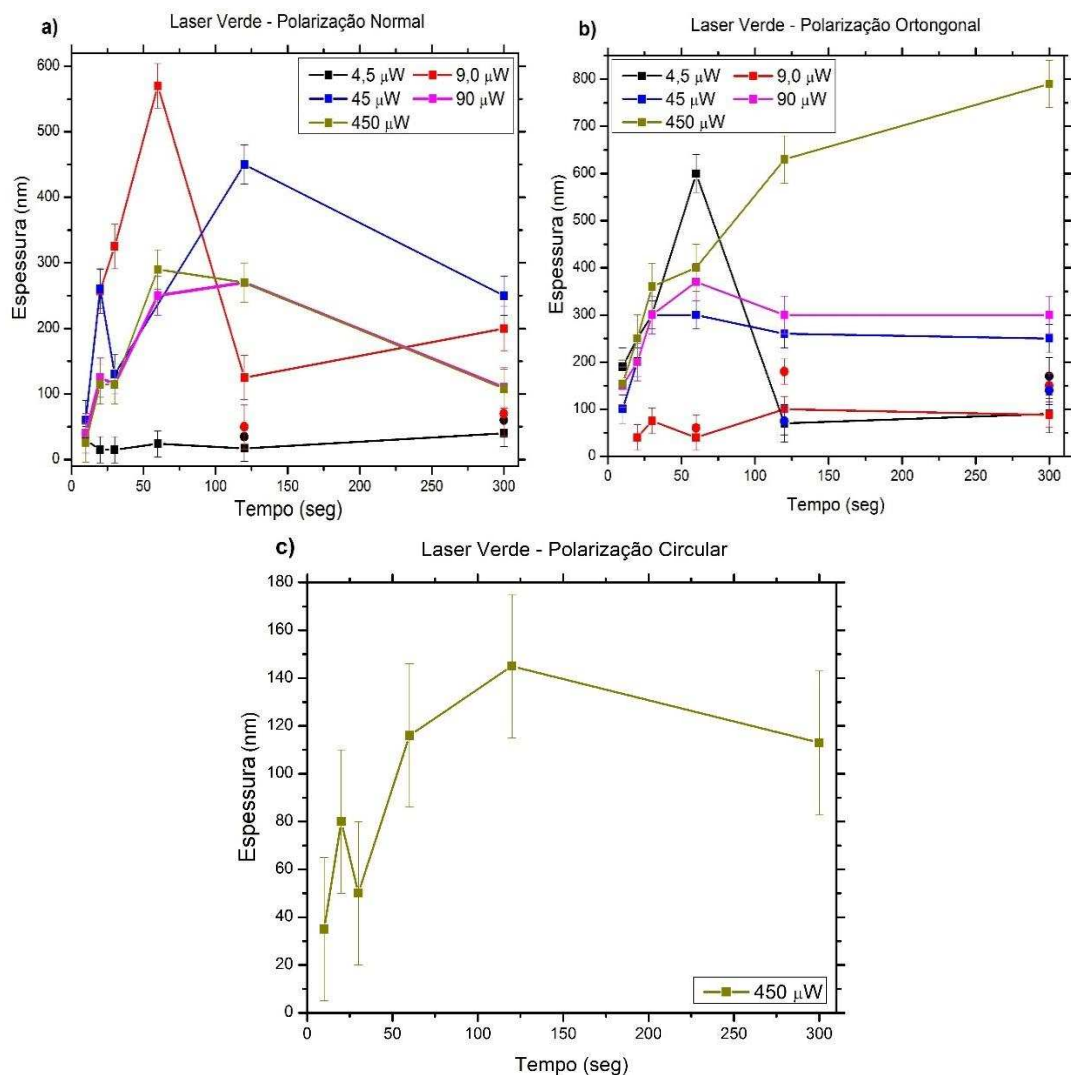


Figura 4.7 - Gráficos do comportamento da espessura do depósito do CdTe em função do tempo de exposição ao laser verde e sua respectiva potência para a polarização a) normal, b) ortogonal e c) circular. Os pontos circulares apresentam a altura das bordas do depósito, quando estas eram observadas.

Para o laser verde, vemos que a polarização circular gerou as amostras menos espessas (Figura 4.7c), enquanto que as outras duas apresentaram depósitos na mesma faixa de altura (Figuras 4.5a e 4.5b). Para as polarizações normal e ortogonal (Figuras 4.5a e 4.5b), os depósitos para as potências mais altas apresentaram uma borda com altura comparável ao tamanho do centro. A altura dessas bordas está representada nesses gráficos por pontos circulares. Para o laser vermelho, os depósitos mais espessos se deram com a polarização normal (Figura 4.6a) e os de menor espessura para a polarização circular (Figura 4.6c).

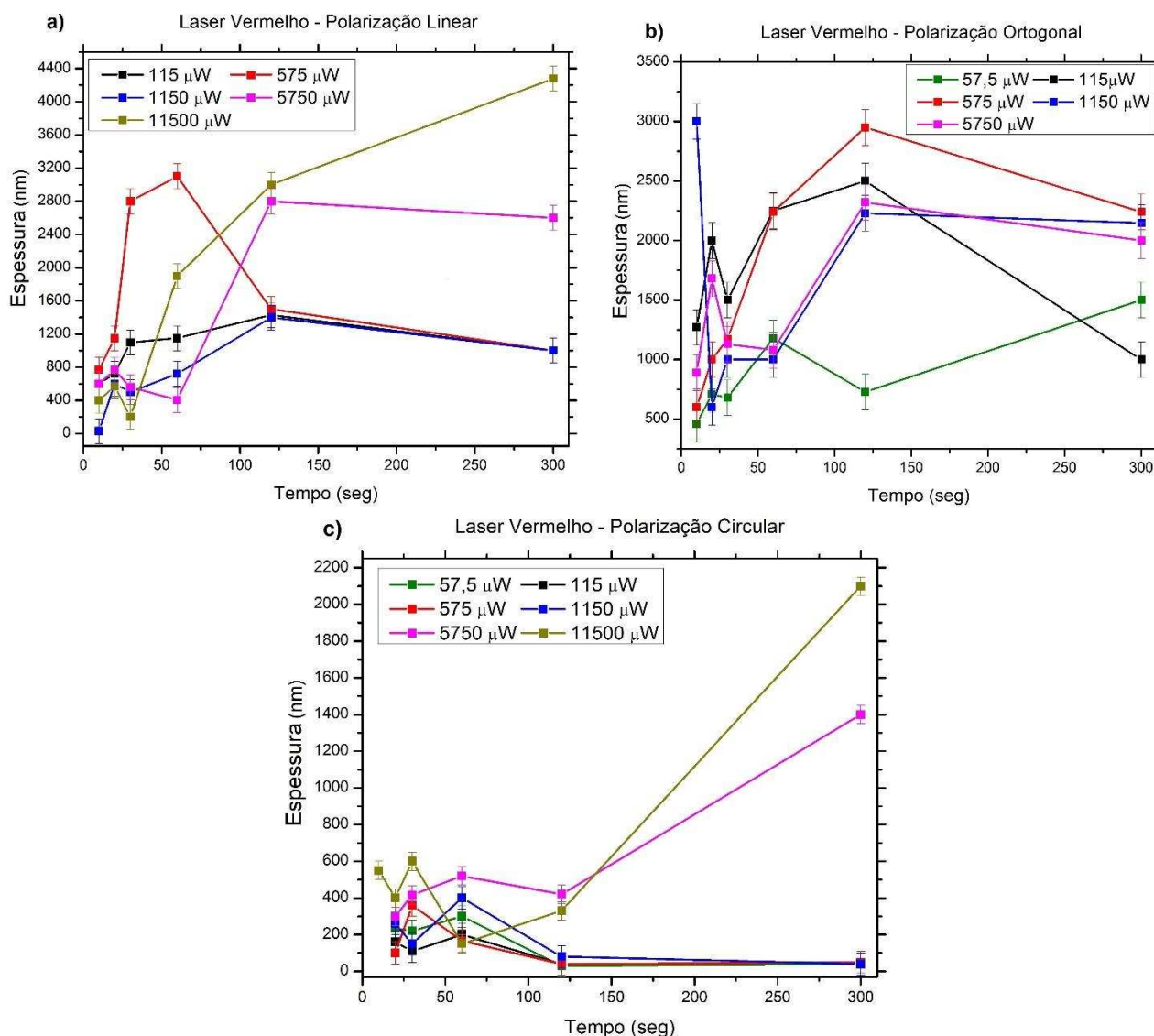


Figura 4.8 - Gráficos do comportamento da espessura do depósito do CdTe em função do tempo de exposição ao laser vermelho e sua respectiva potência para a polarização a) normal, b) ortogonal e c) circular.

4.2.3 – Formas dos Depósitos

Outro resultado obtido através da perfilometria óptica foi a ocorrência de depósitos de diferentes formas. Nas próximas páginas vamos apresentar os diferentes perfis de depósitos e tabelas compilando os parâmetros relacionados a cada forma apresentada pelo depósito. As denominações utilizadas aqui foram dadas usando o formato do depósito como inspiração.

Para tempos pequenos, na maioria dos conjuntos de parâmetros e para polarizações circulares em geral, o depósito se apresentava como uma fina camada na região onde o laser incidia. Este tipo de depósito está apresentado na Figura 4.9 e na Tabela 4.1 apresentamos os conjuntos de parâmetros que resultaram em uma deposição desse estilo.

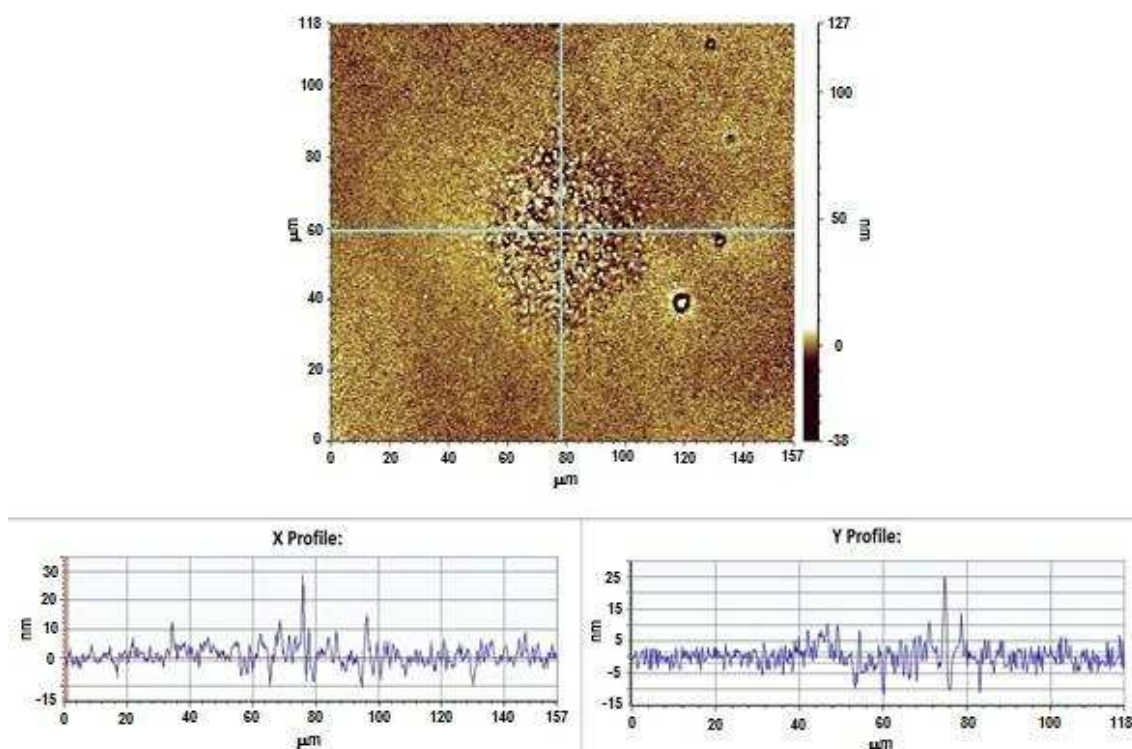


Figura 4.9 – Depósito Fina Camada. Os gráficos representam os perfis de altura das regiões marcadas com a linha azul no mapa, sendo que X Profile representa a linha na horizontal e Y Profile, a linha na vertical. Essa amostra foi sintetizada usando o laser verde com polarização circular, potência de $450 \mu\text{W}$ e 30 segundos de tempo de exposição.

Para experimentos realizados com baixas potências, mas com tempos maiores, para o laser verde e polarizações lineares (normal e ortogonal), fora observado um depósito com a forma de um castelo. Ele apresentava um centro alto e bordas de tamanhos comparáveis ao seu centro. O depósito do tipo castelo está apresentado na Figura 4.10. Quando o centro é bem maior do que o resto do depósito, temos um depósito em forma de torre que está representado na Figura 4.11. Nas Tabelas 4.2 e 4.3 os parâmetros do laser que geraram os depósitos em forma de castelo e torre, respectivamente, são apresentados.

Comprimento de Onda (nm)	Polarização	Potência (μW)	Tempo de Exposição (seg)
514	Normal	4,5	10
514	Normal	4,5	20
514	Normal	4,5	30
514	Normal	45	10
514	Normal	90	10
514	Ortogonal	9,0	20
514	Circular	450	10
514	Circular	450	20
514	Circular	450	30
514	Circular	450	60
514	Circular	450	120
633	Normal	1150	10
633	Circular	57,5	20
633	Circular	115	20
633	Circular	115	30
633	Circular	575	120
633	Circular	575	300
633	Circular	1150	120
633	Circular	1150	300

Tabela 4.1 – Conjunto de parâmetros referentes aos depósitos do tipo fina camada.

Na maioria dos depósitos feitos com o laser vermelho e com as polarizações normal e ortogonal, o depósito se apresentou como um hemisfério. Visto também para a polarização ortogonal do laser verde com potência de 4,5 μW , este tipo de depósito está representado na Figura 4.12. Para esse conjunto de parâmetros do laser verde em alguns tempos medianos, o hemisfério apresentava um centro maior do que o resto e essa junção do depósito com forma de hemisfério com a torre está apresentado na Figura 4.13. Na Tabela 4.4, apresentamos os parâmetros do laser que geraram depósitos com a forma de hemisfério e na Tabela 4.5, de hemisférios com torre.

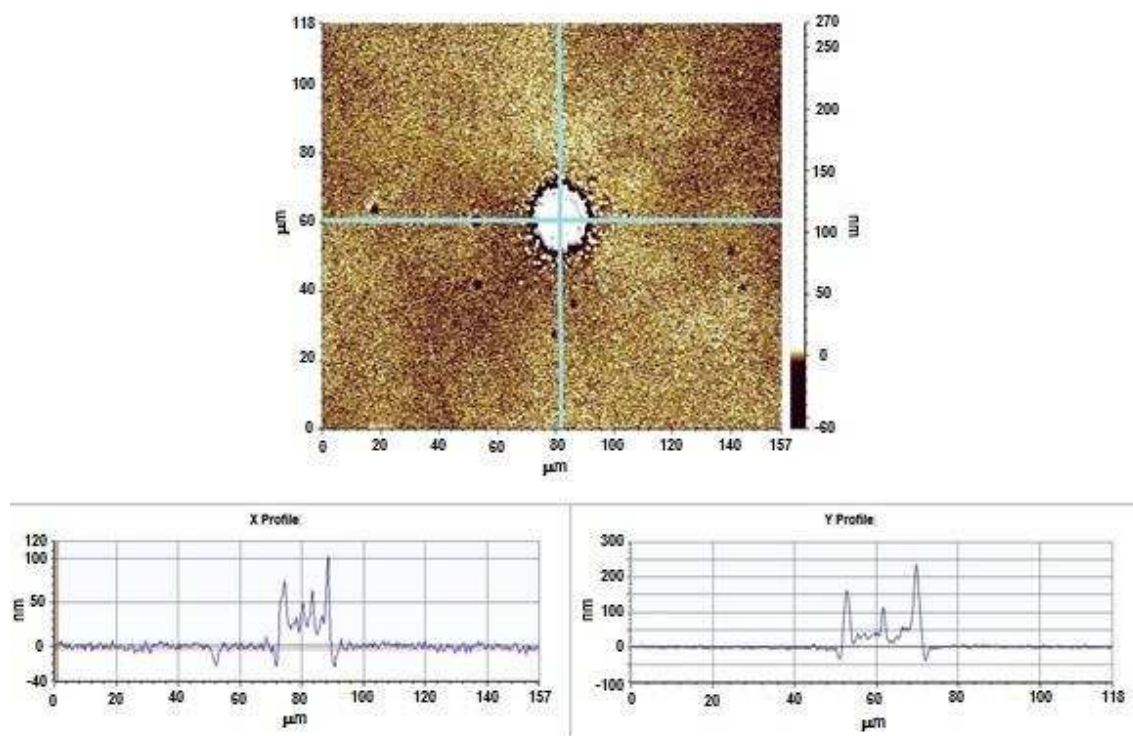


Figura 4.10 – Depósito Castelo. Os gráficos representam os perfis de altura das regiões marcadas com a linha azul no mapa, sendo que X Profile representa a linha na horizontal e Y Profile, a linha na vertical. Essa amostra foi sintetizada usando o laser verde com polarização ortogonal, potência de 9,0 μW e 120 segundos de tempo de exposição.

Comprimento de Onda (nm)	Polarização	Potência (μW)	Tempo de Exposição (seg)
514	Normal	4,5	60
514	Normal	4,5	120
514	Normal	4,5	300
514	Normal	9,0	120
514	Normal	9,0	300
514	Ortogonal	4,5	120
514	Ortogonal	4,5	300
514	Ortogonal	9,0	60
514	Ortogonal	9,0	120
514	Ortogonal	9,0	300
514	Ortogonal	45	120
514	Ortogonal	45	300
514	Ortogonal	90	120
514	Ortogonal	90	300
633	Ortogonal	57,5	10
633	Ortogonal	57,5	30
633	Ortogonal	57,5	60

Tabela 4.2 – Conjunto de parâmetros referentes aos depósitos do tipo castelo.

Algumas amostras sintetizadas com laser vermelho apresentaram um perfil em que pontos mais altos ficavam espalhados por toda a região de depósito. Esse depósito com a forma de uma floresta está apresentado na Figura 4.14. Para certos conjuntos de parâmetros com pouco tempo de exposição não ocorria depósitos e, de forma aleatória, alguns depósitos não tinham forma específica, como na Figura 4.15. Os parâmetros referentes aos casos sem depósitos, depósitos floresta e experimentos de depósitos aleatórios estão apresentados nas Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8, respectivamente.

Analizando todas essas tabelas se torna novamente difícil o estabelecimento de um padrão para a ocorrência desses diferentes tipos de depósitos, mas mesmo assim é possível inferir algumas coisas, principalmente sobre as polarizações dos feixes de luz.

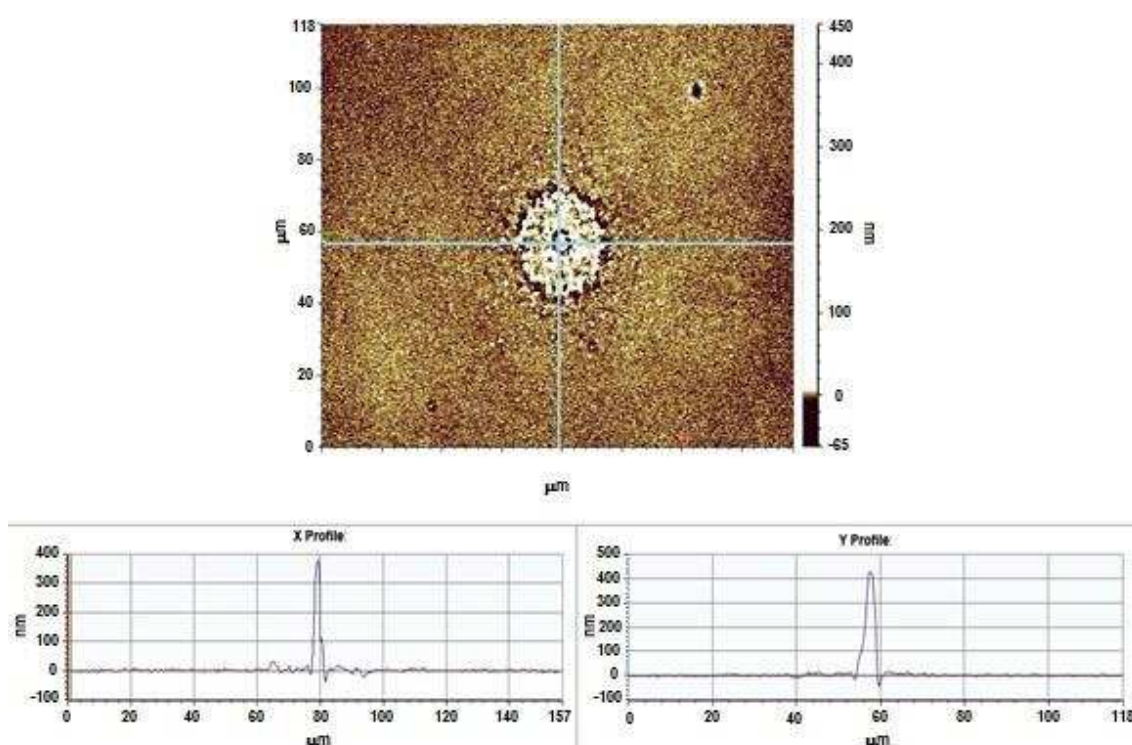


Figura 4.11 – Depósito Torre. Os gráficos representam os perfis de altura das regiões marcadas com a linha azul no mapa, sendo que X Profile representa a linha na horizontal e Y Profile, a linha na vertical. Essa amostra foi sintetizada usando o laser verde com polarização normal, potência de 45 μW e 120 segundos de tempo de exposição.

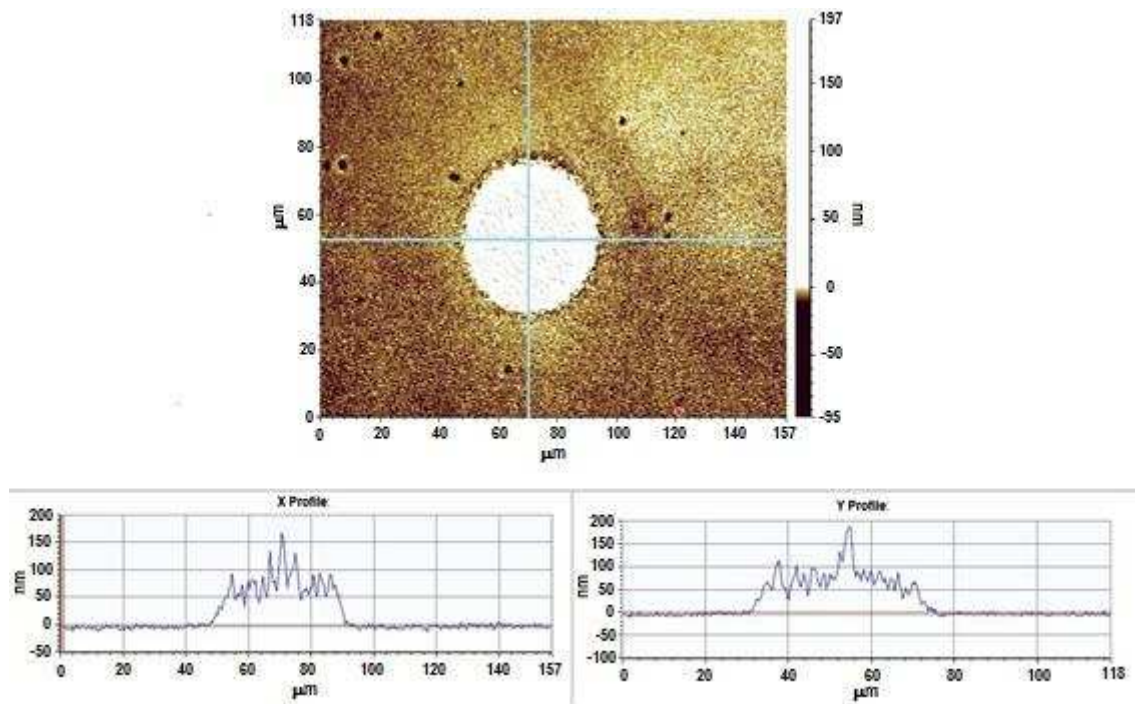


Figura 4.9 – Depósito Hemisfério. Os gráficos representam os perfis de altura das regiões marcadas com a linha azul no mapa, sendo que X Profile representa a linha na horizontal e Y Profile, a linha na vertical. Essa amostra foi sintetizada usando o laser verde com polarização ortogonal, potência de $4,5 \mu\text{W}$ e 10 segundos de tempo de exposição.

A Tabela 4.2 mostra que depósitos do tipo castelo não são gerados com polarizações circulares. Já depósitos do tipo torre são gerados para polarizações normal e ortogonal quando se utiliza o laser verde e para polarização circular quando se usa o laser vermelho, como mostrado na Tabela 4.3. Depósitos com a forma de hemisfério também não são gerados com polarizações circulares e apenas em um conjunto de parâmetros ele foi gerado com laser verde (Tabela 4.4). Em contrapartida, experimentos com laser verde geraram hemisférios com torre em três desses conjuntos (Tabela 4.5).

Assim como nos depósitos hemisfério, o depósito floresta se apresentou para o laser verde em apenas um conjunto de parâmetros (Tabela 4.7), mas para o laser vermelho ele foi observado em todas as polarizações. Por fim, os depósitos sem forma específica apenas se apresentaram para polarizações normais de ambos os lasers (Tabela 4.8).

Comprimento de Onda (nm)	Polarização	Potência (μW)	Tempo de Exposição (seg)
514	Normal	9,0	20
514	Normal	9,0	30
514	Normal	9,0	60
514	Normal	45	20
514	Normal	45	120
514	Normal	45	300
514	Normal	90	20
514	Normal	90	30
514	Normal	90	60
514	Normal	90	120
514	Normal	90	300
514	Normal	450	10
514	Normal	450	20
514	Normal	450	300
514	Ortogonal	9,0	30
514	Ortogonal	45	10
514	Ortogonal	45	20
514	Ortogonal	45	30
514	Ortogonal	45	60
514	Ortogonal	90	10
514	Ortogonal	90	20
514	Ortogonal	90	30
514	Ortogonal	90	60
514	Ortogonal	450	10
514	Ortogonal	450	20
514	Ortogonal	450	30
514	Ortogonal	450	60
514	Ortogonal	450	120
514	Ortogonal	450	300
633	Circular	57,5	30
633	Circular	575	20
633	Circular	575	30
633	Circular	575	60
633	Circular	575	120
633	Circular	575	300
633	Circular	11500	10
633	Circular	11500	20
633	Circular	11500	30
633	Circular	11500	60
633	Circular	11500	120
633	Circular	11500	300

Tabela 4.3 – Conjunto de parâmetros referentes aos depósitos do tipo torre.

Comprimento de Onda (nm)	Polarização	Potência (μW)	Tempo de Exposição (seg)
514	Ortogonal	4,5	10
633	Normal	115	10
633	Normal	115	20
633	Normal	115	30
633	Normal	115	60
633	Normal	115	120
633	Normal	115	300
633	Normal	575	10
633	Normal	575	20
633	Normal	575	30
633	Normal	575	60
633	Normal	575	120
633	Normal	575	300
633	Ortogonal	57,5	20
633	Ortogonal	57,5	120
633	Ortogonal	57,5	300
633	Ortogonal	115	10
633	Ortogonal	115	20
633	Ortogonal	115	30
633	Ortogonal	115	60
633	Ortogonal	115	120
633	Ortogonal	115	300
633	Ortogonal	575	10
633	Ortogonal	575	20
633	Ortogonal	575	30
633	Ortogonal	575	60
633	Ortogonal	575	120
633	Ortogonal	575	300
633	Ortogonal	1150	10
633	Ortogonal	1150	20
633	Ortogonal	1150	30
633	Ortogonal	1150	60
633	Ortogonal	1150	120
633	Ortogonal	1150	300
633	Ortogonal	5750	30
633	Ortogonal	5750	60
633	Ortogonal	5750	120
633	Ortogonal	5750	300

Tabela 4.4 – Conjunto de parâmetros referentes aos depósitos do tipo hemisfério.

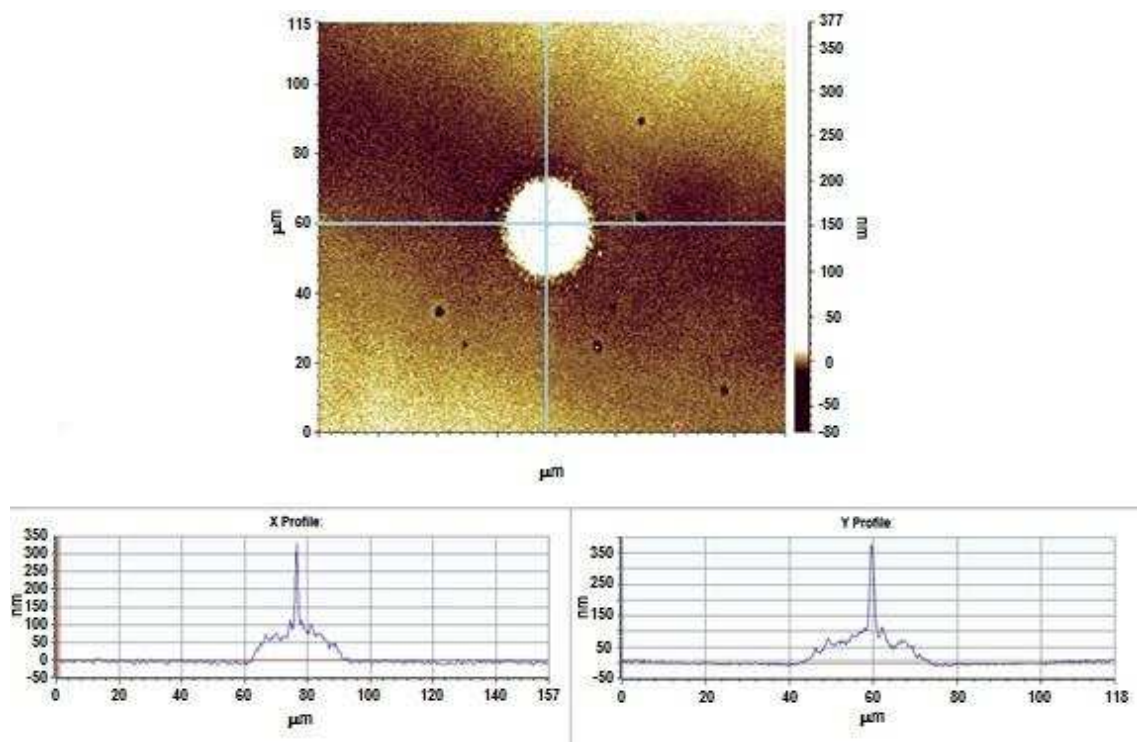


Figura 4.13 – Depósito Hemisfério com Torre. Os gráficos representam os perfis de altura das regiões marcadas com a linha azul no mapa, sendo que X Profile representa a linha na horizontal e Y Profile, a linha na vertical. Essa amostra foi sintetizada usando o laser verde com polarização ortogonal, potência de 4,5 μW e 30 segundos de tempo de exposição.

Comprimento de Onda (nm)	Polarização	Potência (μW)	Tempo de Exposição (seg)
514	Ortogonal	4,5	20
514	Ortogonal	4,5	30
514	Ortogonal	4,5	60

Tabela 4.5 – Conjunto de parâmetros referentes aos depósitos do tipo hemisfério com torre.

Comprimento de Onda (nm)	Polarização	Potência (μW)	Tempo de Exposição (seg)
514	Normal	9,0	10
514	Normal	45	60
514	Ortogonal	9,0	10
633	Circular	57,5	10
633	Circular	115	10
633	Circular	575	10
633	Circular	1150	10
633	Circular	5750	10

Tabela 4.6 – Conjunto de parâmetros referentes aos experimentos sem depósitos.

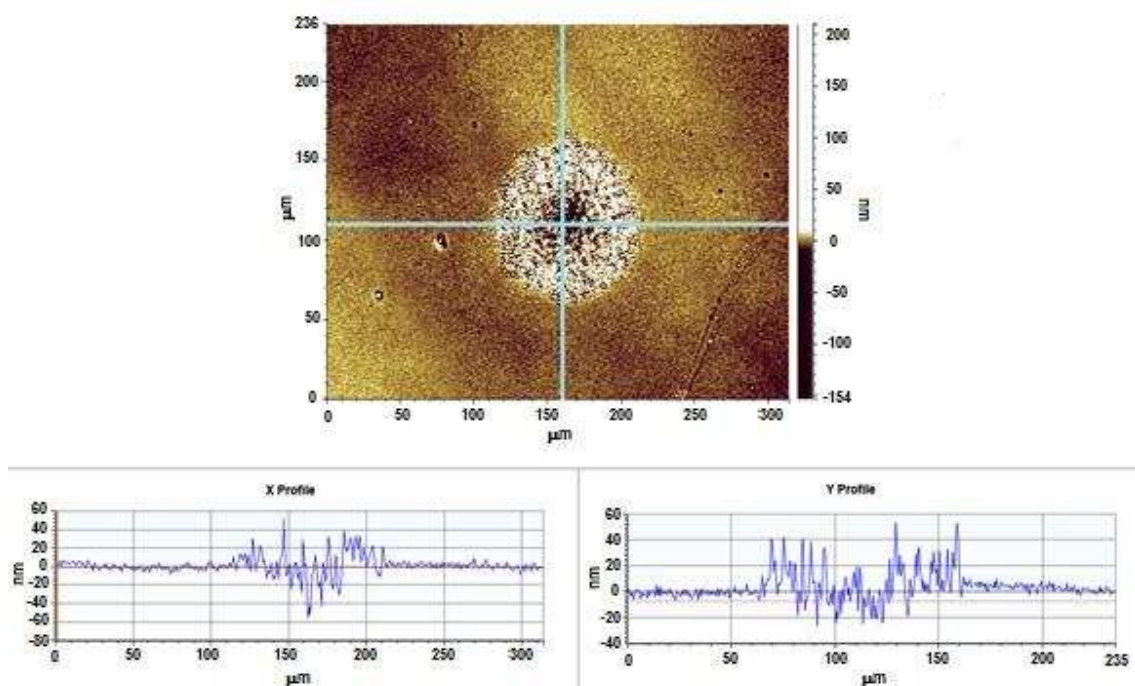


Figura 4.14 – Depósito Floresta. Os gráficos representam os perfis de altura das regiões marcadas com a linha azul no mapa, sendo que X Profile representa a linha na horizontal e Y Profile, a linha na vertical. Essa amostra foi sintetizada usando o laser vermelho com polarização circular, potência de 115 μW e 300 segundos de tempo de exposição.

Comprimento de Onda (nm)	Polarização	Potência (μW)	Tempo de Exposição (seg)
514	Circular	450	300
633	Normal	1150	20
633	Normal	1150	30
633	Normal	1150	60
633	Normal	5750	10
633	Normal	5750	20
633	Normal	5750	30
633	Normal	5750	60
633	Normal	11500	10
633	Normal	11500	30
633	Ortogonal	5750	10
633	Ortogonal	5750	20
633	Circular	57,5	60
633	Circular	57,5	120
633	Circular	57,5	300
633	Circular	115	60
633	Circular	115	120
633	Circular	115	300
633	Circular	575	30
633	Circular	575	60
633	Circular	1150	30
633	Circular	1150	60

Tabela 4.7 – Conjunto de parâmetros referentes aos depósitos floresta.

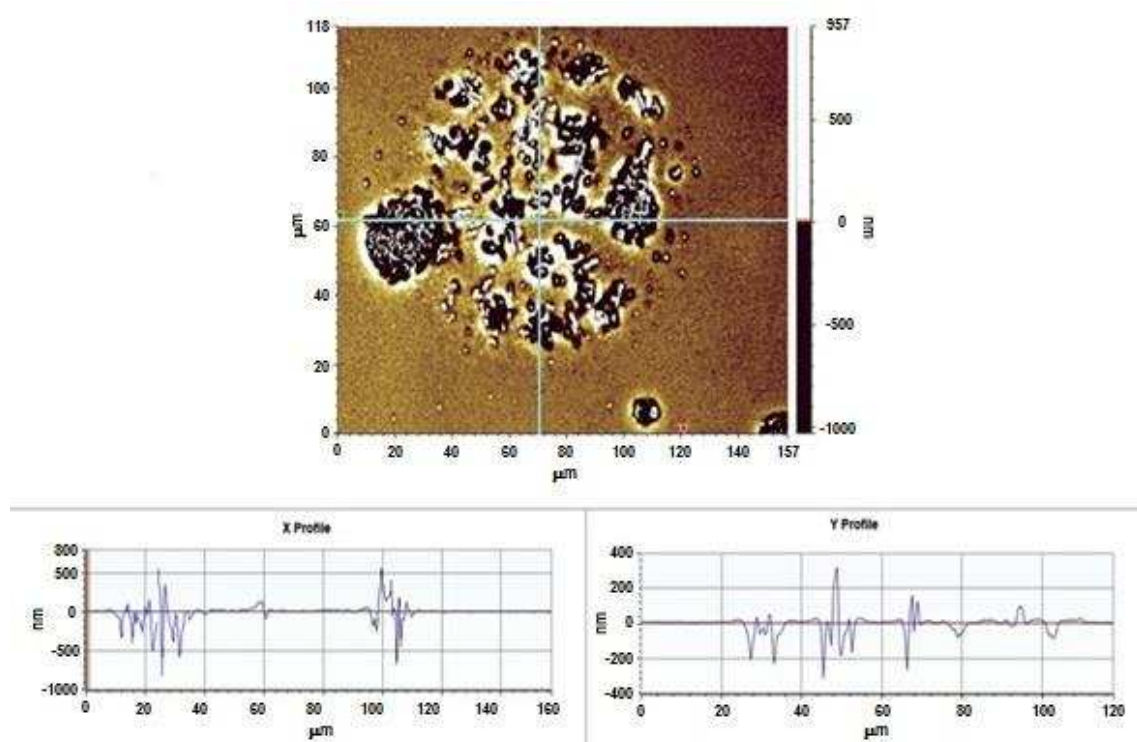


Figura 4.15 – Depósito Aleatório. Os gráficos representam os perfis de altura das regiões marcadas com a linha azul no mapa, sendo que X Profile representa a linha na horizontal e Y Profile, a linha na vertical. Essa amostra foi sintetizada usando o laser verde com polarização normal, potência de 450 μW e 30 segundos de tempo de exposição.

Comprimento de Onda (nm)	Polarização	Potência (μW)	Tempo de Exposição (seg)
514	Normal	45	30
514	Normal	450	30
514	Normal	450	60
514	Normal	450	120
633	Normal	1150	120
633	Normal	1150	300
633	Normal	5750	120
633	Normal	5750	300
633	Normal	11500	20
633	Normal	11500	60
633	Normal	11500	120
633	Normal	11500	300

Tabela 4.8 – Conjunto de parâmetros referentes aos experimentos com depósitos sem forma específica.

A falta de capacidade no estabelecimento de padrões para as configurações finais dos depósitos baseados apenas nas características do laser incidente se apoia no fato que, além do laser, parâmetros referentes ao substrato

(resistividade, orientação cristalina) e ao eletrólito (concentração de íons, pH), além de parâmetros externos como o potencial externo e a temperatura, também são importantes na determinação de padrões para experimentos de fotoeletrodeposição.

4.3 – Análise Morfológica: Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise morfológica de nossas amostras foi realizada utilizando um microscópio Jeol JSM-6010LA. A técnica da microscopia eletrônica de varredura nos fornece informações da morfologia das amostras através da coleta de elétrons secundários emitidos pela amostra ou elétrons retroespalhados. Nossas análises consistem em uma abordagem qualitativa e comparativa entre os tamanhos apresentados pelos aglomerados depositados e suas concentrações em função dos parâmetros do laser já especificados na Tabela 3.1.

Acompanhando o padrão gaussiano do laser, isto é, o centro da região iluminada possui uma intensidade maior do que as bordas, a região central do depósito apresenta aglomerados maiores do que suas bordas, como mostra a Figura 4.16. Assim, temos que o tamanho desses aglomerados apresenta uma dependência com a intensidade do laser incidente.

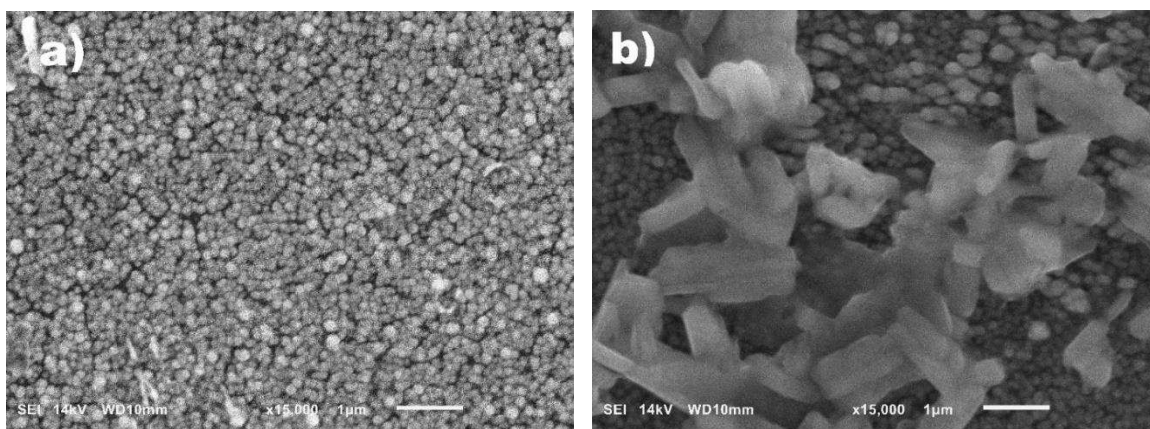


Figura 4.16 – Imagens de MEV para um depósito obtido utilizando laser verde, polarização ortogonal, 300 segundos de exposição e potência de 90 μ W. a) bordas do depósito e b) centro do depósito

A morfologia das amostras também se mostrou sensível ao tempo de exposição ao laser, como mostra a Figura 4.17. Todas as amostras representadas nessa figura foram obtidas utilizando a polarização ortogonal do laser verde. As Figuras 4.17a e 4.17b, foram sintetizadas com potência de $9,0 \mu\text{W}$, mas com tempos de exposição diferentes. O mesmo pode-se dizer para as Figuras 4.17 c e 4.17d, onde a potência utilizada foi de $450 \mu\text{W}$. Nas amostras das Figuras 4.17a e 4.17c foi utilizado um tempo de exposição de 10 segundos e estas apresentaram aglomerados e concentrações de aglomerados menores do que as amostras das Figuras 4.17b e 4.17d, que foram obtidas com a exposição ao laser por 300 segundos.

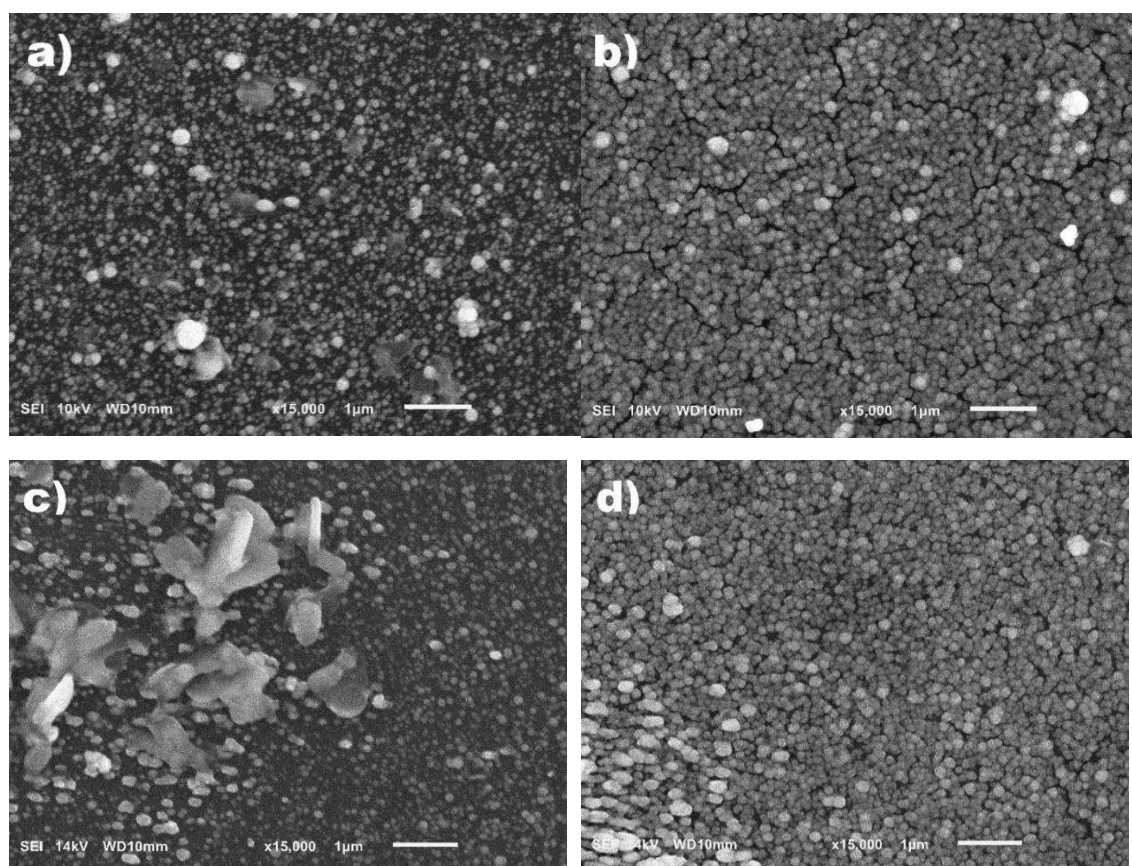


Figura 4.17 – Imagens de MEV para depósitos obtidos utilizando laser verde, polarização ortogonal, a) 10 seg de exposição e potência de $9,0 \mu\text{W}$, b) 300 seg de exposição e potência de $9,0 \mu\text{W}$, c) 10 seg de exposição e potência de $450 \mu\text{W}$ e d) 300 seg de exposição e potência de $450 \mu\text{W}$.

Já a potência aplicada não mostrou efeitos marcantes. As amostras referentes às Figuras 4.17b e 4.17d foram sintetizada utilizando potências de $9,0 \mu\text{W}$ e $450 \mu\text{W}$, respectivamente, mas com tempo de exposição laser igual a 300 segundos. Tanto o tamanho dos aglomerados, quando a concentração dos mesmos, se apresentam semelhantes. Na Figura 4.17c temos uma comparação

entre o tamanho dos aglomerados situados mais ao centro do depósito (lado esquerdo da figura) e os aglomerados mais externos (lado direito), corroborando com o que foi mostrado na Figura 4.16.

Além do tempo de exposição, da potência aplicada e da intensidade do feixe de laser, as polarizações também afetaram o tamanho dos aglomerados e suas concentrações. Na Figura 4.18 apresentamos uma comparação entre depósitos obtidos utilizando laser vermelho, um tempo de exposição de 300 segundos, intensidade de 11500 μW para duas polarizações diferentes: ortogonal e circular.

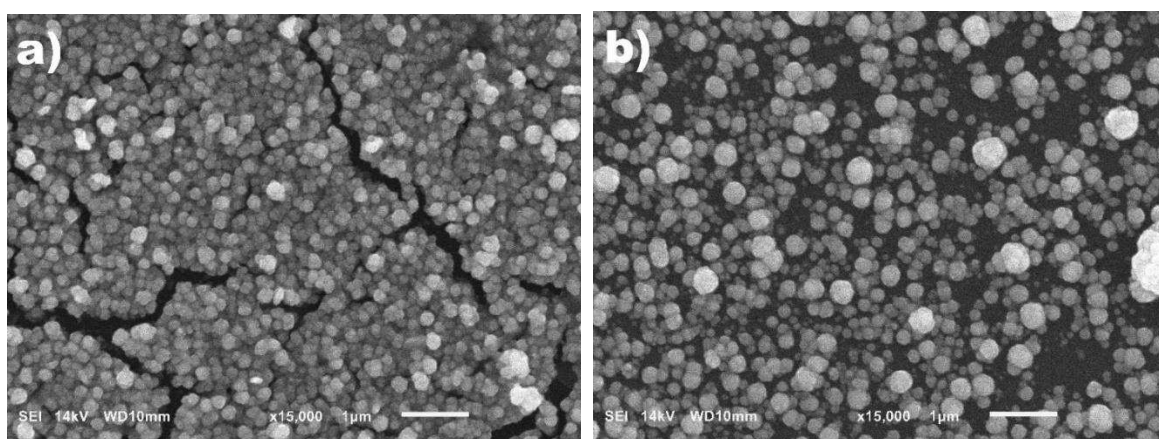


Figura 4.18 – Imagens de MEV para depósitos obtidos utilizando laser vermelho, 300 segundos de exposição ao laser, potência de 11500 μW e a) polarização ortogonal, b) polarização circular.

Na Figura 4.18a, vemos que a polarização ortogonal gera um depósito com uma maior concentração, mas com aglomerados menores do que a polarização circular, representada na Figura 4.18b, onde os aglomerados, apesar de maiores, se encontram mais espaçados. Esse caráter compacto gera rachaduras nos filmes obtidos com uma polarização ortogonal. Esse comportamento relacionado à polarização ortogonal também é visto para a polarização normal, com a diferença de as rachaduras observadas nos depósitos sintetizados com polarização normal são ainda maiores. O comprimento de onda não teve influência considerável sobre o tamanho dos aglomerados, nem sobre sua concentração.

Conclusões e Perspectivas

A fotoeletrodeposição de CdTe sobre silício, apesar de ser uma técnica dependente de muitos parâmetros, se mostrou simples de ser realizada, com resultados imediatos e de baixo custo. O uso de silício do tipo-p, com as propriedades adequadas, se mostrou determinante na obtenção de depósitos localizados, uma vez que apenas em regiões próximas ao local onde o substrato era iluminado ocorria o processo de deposição.

Análises de perfilometria mostraram resultados interessantes sobre as dimensões dos depósitos. O diâmetro das amostras possui uma forte dependência com a potência do laser, de forma que o aumento de um é acompanhado com o aumento do outro. Foi também observado que o tempo de exposição gera diferenças de apenas alguns micrômetros no diâmetro, tornando válida, em alguns casos, a consideração de que o diâmetro do depósito não depende do tempo de exposição. As análises de espessura revelaram uma dependência da mesma com o comprimento de onda, sendo proporcionais.

Quanto às polarizações do laser, a polarização circular apresentou um comportamento distinto das polarizações lineares, sendo responsável pelos maiores diâmetros em experimentos com laser vermelho e menos espessuras para ambos os lasers. Para o laser verde, a polarização circular gerou depósitos apenas para a maior potência utilizada.

Os depósitos apresentaram formas diferentes. Para tempos pequenos em geral, o depósito apresenta-se como uma fina camada, enquanto que para tempos maiores utilizando-se laser verde, as configurações torre e castelo se apresentaram com mais frequência. Para o laser vermelho, as configurações floresta e hemisfério foram as mais observadas. Com exceção da polarização circular, onde se viu depósitos do tipo torre. Depósitos sem forma específica eram vistos apenas para polarizações normais de ambos os lasers. Em alguns

conjuntos de parâmetros geraram-se amostras. Isso evidência a influência do substrato nas características das amostras. A concentração de defeitos e impurezas da rede afetam nossas amostras de várias formas, sendo as mais críticas: a alta taxa de recombinação dos portadores excitados diminuindo o diâmetro dos depósitos e a dificuldade da luz em chegar até o substrato, diminuindo a altura do depósito ou até mesmo impedindo que ele seja formado.

As análises morfológicas revelaram a dependência do tamanho dos aglomerados e de sua concentração em função da intensidade do laser, do tempo de exposição e das polarizações. A quantidade de aglomerados e seus tamanhos tendem a ser proporcionais ao tempo de exposição. A polarização circular gerou maiores aglomerados, porém mais espaçados do que para as outras polarizações. Maiores aglomerados também eram observados no centro dos depósitos, onde a intensidade do laser era maior. Parâmetros como comprimento de onda e potência, não revelaram contribuição significativa.

Este trabalho foi o primeiro da Universidade Federal de Viçosa em fotoeletrodeposição e, mesmo sanando algumas dúvidas básicas sobre o processo, ainda há coisas a serem feitas. Esse estudo foi uma tentativa de abordar como os parâmetros relacionados ao laser influenciavam nas características dos depósitos. Mas isso não foi o suficiente para determinar de forma fechada certos comportamentos, fazendo-se necessário o estudo da influência de parâmetros relacionados ao substrato (resistividade, orientação cristalina), ao eletrólito (pH, concentração de íons) e até mesmo parâmetros externos (potencial aplicado, temperatura).

Para trabalhos futuros procuraremos, além de estudar a influência dos parâmetros citados no parágrafo acima, dar mais um passo na direção de conseguir reproduzir resultados de processos de fotolitografia, sintetizando linhas e utilizando grades de difração para projetar os padrões luminosos sobre o substrato. Outro estudo interessante é a determinação de uma relação entre a proporção de telúrio e cádmio depositado sobre o substrato com os parâmetros do laser ou até mesmo, do próprio substrato. Além disso, a técnica se mostra uma forte candidata à síntese de substratos SERS para análises em microscopia Raman.

Apêndice:

A.1 – Mobilidade

Quando se fala de corrente, logo se pensa em movimento de portadores de carga em um determinado material. Quando essa corrente resulta do lento deslocamento médio dos elétrons gerado pela aplicação de um campo externo, chamamos essa corrente de corrente de condução. Assim, faz-se necessário a definição de uma grandeza que meça a facilidade que um elétron tem em se deslocar em um material sob a ação de um campo externo. Essa grandeza atende pelo nome de mobilidade e é definida por:

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (\text{A.1})$$

onde E é o campo elétrico aplicado e v é a velocidade de deriva, que calcularemos agora. Sabemos que um elétron pode ser visto como um pacote de onda que se desloca com a seguinte velocidade de grupo:

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} \quad (\text{A.2})$$

com ω sendo a frequência angular e k , o número de onda. Sendo $U = \hbar\omega$ a energia do elétron, podemos fazer:

$$\frac{\partial U}{\partial k} = \hbar \frac{\partial \omega}{\partial k} \Rightarrow \frac{\partial U}{\partial k} = \hbar v_g \Rightarrow dU = \hbar v_g dk \quad (\text{A.3})$$

Por outro lado, se supormos que esse elétron esteja confinado a se mover em apenas uma direção, esse campo externo exerce uma força sobre nosso portador de carga dada por:

$$F = \frac{\partial U}{\partial x} \Rightarrow dU = F dx \quad (\text{A.4})$$

Portanto:

$$Fdx = \hbar v_g dk \Rightarrow F = \hbar v_g \frac{dk}{dx} \quad (A.5)$$

Sabendo que v_g é a velocidade com a qual o elétron se desloca na direção x , podemos escrever:

$$v_g = \frac{dx}{dt} \Rightarrow dx = v_g dt \Rightarrow F = \hbar \frac{dk}{dt} \quad (A.6)$$

Por outro lado, também sabemos que:

$$a = \frac{dv_g}{dt} \quad (A.7)$$

E, usando (A.3), ficamos com:

$$a = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial U}{\partial k} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 U}{\partial t \partial k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 U}{\partial k^2} \frac{\partial k}{\partial t} \quad (A.8)$$

Substituindo (A.6) em (A.8), obtemos:

$$a = \frac{F}{\hbar^2} \frac{\partial^2 U}{\partial k^2} \Rightarrow F = \frac{\hbar^2}{\partial^2 U / \partial k^2} a \Rightarrow F = m^* a \quad (A.9)$$

Perceba que nessas condições, o elétron sob uma força externa em um material age semelhantemente a um elétron livre possuindo a massa efetiva m^* . Como essa força é gerada pelo campo elétrico E , podemos escrever:

$$\begin{aligned} eE = m^* a &\Rightarrow a = \frac{eE}{m^*} \Rightarrow \frac{dv}{dt} = \frac{eE}{m^*} \\ \Rightarrow v &= \int_0^\tau \frac{qE}{m^*} dt \Rightarrow v = \frac{qE}{m^*} \tau \end{aligned} \quad (A.10)$$

onde q é a carga do elétron e τ o tempo entre duas colisões consecutivas sofridas pelo elétron. Levando a equação (A.10) em (A.1) chegamos em:

$$\mu = \frac{q}{m^*} \tau \quad (A.11)$$

A.2 – Relação entre a Mobilidade e o Coeficiente de Difusão

A aplicação de campos externos não é a única maneira de se criar correntes em um material. Quando os portadores são criados de forma não uniforme em um material, o gradiente de concentração resultante gera movimento de portadores que, por sua vez, gera uma corrente. Esse movimento ocorre da direção de maior concentração para a menor e a corrente gerada é chamada de corrente de difusão.

Com o intuito de equacionar esse movimento de difusão, considere um modelo simples onde os portadores se movimentam em apenas em uma direção. Vamos evidenciar três planos paralelos entre si ($x - l$, x e $x + l$), de área A e perpendiculares a direção de propagação da corrente. Assim, seja:

- $n(q)$: a concentração de portadores na posição q ;
- l : o livre caminho médio;
- τ : o tempo entre duas colisões consecutivas.

Sabemos que, por difusão, os portadores que se encontram entre x e $x + l$ têm igual probabilidade de se moverem na direção $+x$ ou $-x$, e o mesmo vale para os que se encontram entre $x - l$ e x . Assim, a corrente que atravessa o plano em $q = x$ em um intervalo de tempo τ é gerada pelo fluxo dos elétrons que se movimentam de $x - l$ para l e pode ser dado por:

$$I = \frac{dq}{dt} \Rightarrow I = \frac{elA}{2\tau} n(x - l) \quad (\text{A.12})$$

O fator $1/2$ aparece para explicitar o fato de que, como há iguais probabilidades de um elétron se movimentar em qualquer um dos sentidos permitidos, apenas metade deles em média, se movem na direção de $+x$. Como existe um fluxo na direção contrária vindo do plano em $q = x + l$, a corrente total de difusão em $q = x$ é dada por:

$$I = \frac{elA}{2\tau} n(x - l) - \frac{elA}{2\tau} n(x + l)$$

$$\Rightarrow I = -\frac{el^2 A}{2\tau} \left[\frac{n(x+l) - n(x-l)}{l} \right] \quad (\text{A.13})$$

Tomando o limite em que $l \rightarrow 0$, ficamos com a seguinte expressão para a densidade de corrente de difusão:

$$J = -eD \frac{dn(x)}{dx} \quad (\text{A.14})$$

onde definimos o coeficiente de difusão D como:

$$D = \frac{l^2}{2\tau} \quad (\text{A.15})$$

A equação (A.14) pode ser facilmente generalizada para uma abordagem tridimensional usando o operador gradiente:

$$\vec{J} = -eD \vec{\nabla} n \quad (\text{A.16})$$

O próximo passo é obter uma equação que estabelece a evolução das concentrações de portadores. Faremos isto relacionando a densidade de corrente com a variação temporal da densidade de carga. Consideraremos desprezíveis os fenômenos de geração e recombinação de pares elétron-buraco. Assim, a corrente entre os planos em x e em $x + l$ é dada por

$$I = [J(x) - J(x + l)] A \Rightarrow \frac{I}{Al} = \frac{J(x) - J(x+l)}{l} \quad (\text{A.17})$$

Lembrando que $I = dq/dt$ e tomando o limite em que $l \rightarrow 0$, temos:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{q}{Al} \right) = -\frac{dJ(x)}{dx} \Rightarrow \frac{d\rho}{dt} = -\frac{dJ(x)}{dx} \quad (\text{A.18})$$

A equação acima é conhecida como equação de continuidade de carga e também pode facilmente ser generalizada para o caso tridimensional:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (\text{A.19})$$

Para um condutor com excesso de apenas um tipo de portador de carga, o buraco por exemplo, podemos determinar a densidade de cargas multiplicando a concentração de portadores, já dada por $n(x)$, por sua carga. Assim, ficamos com:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = -e \frac{\partial n}{\partial t} \quad (\text{A.20})$$

Vamos agora aplicar o operador divergente na equação (A.16) e utilizar a equação (A.20):

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{J} &= -eD \nabla^2 n \Rightarrow -e \frac{\partial n}{\partial t} = -eD \nabla^2 n \\ \Rightarrow D \nabla^2 n - \frac{\partial n}{\partial t} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

A equação (A.21) é a equação de difusão e ela permite o cálculo da evolução espacial e temporal do excesso de portadores sujeito apenas ao movimento de agitação térmica. Essa equação mostra que enquanto houver variação temporal da concentração de portadores de carga, haverá também variação espacial.

Se além do gradiente da concentração de portadores, houver também um campo elétrico externo, a corrente total será a soma da corrente de condução com a de difusão:

$$\vec{J} = \rho \vec{v} - eD \vec{\nabla} n \quad (\text{A.22})$$

Usando as equações (A.1):

$$\vec{J} = ne\mu \vec{E} - eD \vec{\nabla} n \quad (\text{A.23})$$

Quando um semiconductor está em equilíbrio térmico e sem campo externo, as correntes devido aos portadores devem ser nulas. Assim, se o movimento térmico criar um gradiente de concentração de cargas, o campo criado por elas produzirá uma corrente que cancelará a corrente de difusão. Vamos calcular uma relação entre esse campo $\vec{E}_{\text{int}}$ e a concentração em equilíbrio n_0 . Para isso, fazemos $\vec{J} = 0$ na equação (A.23) e usamos o fato do campo elétrico ser o gradiente do potencial:

$$\begin{aligned} n_0 e \mu \vec{E}_{\text{int}} &= eD \vec{\nabla} n_0 \Rightarrow -n_0 \mu \vec{\nabla} \phi = D \vec{\nabla} n_0 \\ \Rightarrow \frac{\mu}{D} \vec{\nabla} \phi &= -\frac{1}{n_0} \vec{\nabla} n_0 \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Para prosseguir, temos que determinar a forma de n_0 e faremos isto utilizando a estatística de Fermi-Dirac. Como à temperatura ambiente o fator de Boltzmann é $k_B T \cong 0,025$ eV e a energia de Fermi E_f está próxima do meio do “gap”, podemos considerar $E - E_f \gg k_B T$ e a função peso pode ser aproximada para:

$$f(E) \cong e^{-\frac{(E-E_f)}{k_B T}} \quad (\text{A.25})$$

E a equação (A.24) se torna:

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{D} \vec{\nabla} \phi &= - \frac{1}{n_0 e^{-\frac{(E-E_f)}{k_B T}}} \vec{\nabla} \left[n_0 e^{-\frac{(E-E_f)}{k_B T}} \right] \\ \Rightarrow \frac{\mu}{D} \vec{\nabla} \phi &= - \frac{n_0 e^{-\frac{(E-E_f)}{k_B T}}}{n_0 e^{-\frac{(E-E_f)}{k_B T}}} \vec{\nabla} \left[-\frac{(E - E_f)}{k_B T} \right] \\ \Rightarrow \frac{\mu}{D} \vec{\nabla} \phi &= - \vec{\nabla} \left[-\frac{(E - E_f)}{k_B T} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

Como o nível de Fermi não pode variar por estarmos no equilíbrio, temos que $\vec{\nabla} E_f = 0$. Por outro lado, a energia de um portador em um campo elétrico é dada por $E = q\phi$. Assim:

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{D} \vec{\nabla} \phi &= - \frac{1}{k_B T} \vec{\nabla} [-(E - E_f)] \\ \Rightarrow \frac{\mu}{D} \vec{\nabla} \phi &= \frac{q}{k_B T} \vec{\nabla} \phi \Rightarrow \frac{\mu}{D} = \frac{q}{k_B T} \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

E, da equação (A.27), tiramos a relação que queríamos desde o começo:

$$D = \mu \frac{k_B T}{q} \quad (\text{A.28})$$

Referências Bibliográficas

- [1] Chris Mack; Fundamental Principles of Optical Lithography: The Science of Microfabrication; John Wiley & Sons, Ltd. 2007; ISBN: 978-0-470-01893-4
- [2] Philip B. Meggs; "A History of Graphic Design"; John Wiley & Sons, 1998
- [3] C. Grant Wilson, Ralph A. Dammel and Arnost Reiser; "Photoresist Materials: A Historical Perspective"; SPIE vol. 3048; doi:10.1117/12.275826
- [4] Edson José de Carvalho; "Projeto e Fabricação de Nano-Estruturas por Litografia Interferométrica"; Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (2008)
- [5] C. Scheck, Y.-K. Liu, P. Evans and R. Schad; Physical Review B 69 (2004); DOI: 10.1103/PhysRevB.69.035334
- [6] Ricardo Zandonay; "Preparação e Caracterização de Filmes Finos de Cobalto em Silício Tipo-p"; Dissertação de Mestrado; Universidade Federal de Santa Catarina (2007)
- [7] C. Scheck, Y.-K. Liu, P. Evans, R. Schad, A. Bowers, G. Zangari, J. R. Williams and T. F. Issacs-Smith; Journal of Vacuum Science & Technology A 22, 1842 (2004); DOI: 10.1116/1.1690257
- [8] Y. Souche, J. P. Lévy, E. Wagner, A. Liénard, L. Alvarez-Prado, R. T. Collins; Journal of Magnetism and Magnetic Materials 242-245 (2002) 578-580
- [9] A. G. Muñoz; Surface & Coatings Technology 201 (2006) 3030-3037
- [10] Juliana Zarpellon; "Fotodeposição de Ferro sobre Silício (1 1 1)"; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná (2007)
- [11] H. Gomez, R. Henríquez, R. Schrebler, R. Córdova, D. Ramírez, G. Riveros, E. A. Dalchiele; Electrochimica Acta 50 (2002) 1299-1305

- [12] Francisco Anderson de Sousa Lima; "Eletr deposição de Filmes Finos de CdTe para Aplicação em Células Solares Fotovoltáicas"; Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Ceará (2010)
- [13] H. Gomez, R. Henríquez, R. Schrebler, G. Riveros, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado, E. A. Dalchiele; Journal of Electroanalytical Chemistry 574 (2004) 113-122
- [14] Dietrich A. Jenny and Richard H. Bube; Physical Review; Volume 96, Number 5; December 1, 1954
- [15] Luciano de Moura Guimarães; "Eletr deposição Galvanostática de Telureto de Cádmio sobre Silício Monocristalino (1 1 1)"; Universidade Federal de Viçosa (2006)
- [16] P. W. Davis and T. S. Shilliday; Physical Review, Volume 118, Number 4; May 15, 1960
- [17] B. R. Nag; "Electron Transport in Compound Semiconductors"; Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1980)
- [18] S. Rujirawat, Y. Xin, N. D. Browning, S. Sivananthan; Applied Physics Letters; Volume 74, 2346 (1999); doi: 10.1063/1.123846
- [19] Suelayne Moreira Lima; "Variações Microestruturais em Filmes Finos de CdTe Submetidos ao Tratamento Térmico com CdCl₂"; Dissertação de Mestrado; Instituto Militar de Engenharia (2000)
- [20] Handbook of Photovoltaic Science and Engineering; Edited by A. Luque and S. Hegedus (2003); John Wiley & Sons; Ltd ISBN: 0-471-49196-9
- [21] Georgi M. Lalev, Jifeng Wang, Jae-Won Lim, Seishi Abe, Katashi Masumoto, Minoru Isshiki; Applied Surface Science 242 (2005), p. 295-303
- [22] Makoto Takahashi, Makoto Todorobaru, Koichi Wakita, Kohei Uosaki; Applied Physics Letters 80 (2002), p. 2117-2119
- [23] M. S. Han, T. W. Kang, J. H. Leem, M. H. Lee, K. J. Kim, T. W. Kim; Journal of Applied Physics, 82 (12), 1997, p. 6012-6015

- [24] A. A. Pasa, M. L. Munford; "Electrodeposition - Encyclopedia of Chemical Processing"; New York: Dekker Encyclopedias (2006), p. 821-832
- [25] C. A. Moina, L. de Oliveira-Versic, M. Vazdar; Mat. Lett. 58 (2004), p. 3518-3522
- [26] Cíntia Lima Pereira; "Nanocompósitos de Nanotubos de Carbono e Hexacianoferrato de Níquel para Aplicação em Sensores Eletroquímicos"; Dissertação de Mestrado; Universidade Federal de Viçosa (2015)
- [27] Pacheco, W. F.; Semaan, F. S.; Almeida, V. G. K.; Ritta, A. G. S. L.; Aucélio, R. Q; Rev. Virtual Quim. (2013), 5(4), p. 516-537
- [28] Y. Sugimoto, L. M. Peter; Journal of Electroanalytical Chemistry 381 (1995) 251-255
- [29] Saurabh Kumar Pandey and P. Ramshankar; Journal of Electron Devices, Vol. 16, 2012, pp. 1301-1305
- [30] Li Chao-Qun, Li Xin-Hai, Wang Zhi-Xin, Guo Hua-Jun; Trnas. Nonferrous Met. Soc. China 17 (2007) 1300-1306
- [31] D. Mockute, G. Bernotiene; Surface and Coatings Technology 135 (2000) 42-47
- [32] Darko Grujicic, Batric Pesic; Elechtochimica Acta 50 (2005) 4405-4418
- [33] Sergio M. Rezende; "Materias e Dispositivos Eletrônicos"; 2ª Edição; São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004
- [34] S. Eriksson, P. Carlsson, B. Holmström, K. Uosaki; J. Appl. Phys. 69 (4) 1991, p.2324-2327
- [35] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner; "Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications"; John Wiley & Sons, Inc, 2nd Edition (2001)
- [36] J. Singh; "Electronic and Optoelectronic Properties os Semiconductor Structures", Cambridge University, New York, 2003
- [37] J. J. Sakurai, Jim Napolitano; "Mecânica Quântica Moderna"; 2nd Edição; Porto Alegre: Bookman, 2013

- [38] Grant R. Fowles; "Introduction to Modern Optics"; Reprint, Originally published: 2nd edition New York: Holt, Rinehart and Winston, 1975
- [39] A. G. Voloshchuk, N. I. Tsipishchuk, Inorganic Materials, 38 (2002) p. 1114-1116
- [40] Charles Kittel; "Introdução à Física do Estado Sólido"; 8ª Edição; São Paulo; Editora Livraria da Física, 2006
- [41] José Renato Cavalcanti, Susana Salazar Marocho, Paula Benetti, Rubens Nisie Tango, Lafayette Nogueira Junior; "Métodos de Caracterização de Materiais para Pesquisa em Odontologia"; RFO, Passo Fundo, v.17, n.1, p. 106-112, jan./abr./2012
- [42] Rodolfo Felipe de Oliveira Costa, "Investigação de Aspectos Topológicos de Componentes e Dispositivos Microfabricados em Silício"; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais (2010)
- [43] Andrew Zangwill; "Modern Electrodynamics"; Cambridge University, New York, 2012