

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DE
FILMES FINOS DE CdZnTe”**

Nathalie Honorio Felício*

Orientadora: Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales

São Carlos-SP
Janeiro/2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“SÍNTESE ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DE
FILMES FINOS DE CdZnTe”**

Nathalie Honorio Felício*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientadora: Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales
Bolsista: CNPq

São Carlos-SP
Janeiro/2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

F314se

Felício, Nathalie Honorio.

Síntese eletroquímica e caracterização de filmes finos de CdZnTe / Nathalie Honorio Felício. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

101 f.

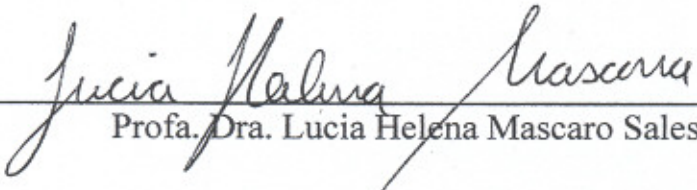
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Eletrodeposição. 2. Semicondutores. 3. Saltos potencioestáticos. 4. Calcogeneto metálico. I. Título.


CDD: 543.0874 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

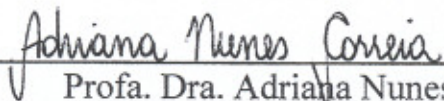
Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado acadêmico da candidata Nathalie Honorio Felício, realizada em 27 de janeiro de 2012:



Prof. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales



Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino



Prof. Dra. Adriana Nunes Correia

Dedico este trabalho à minha mãe Ana Angélica (in memorian).

"Por que Deus permite que as mães vão se embora? Mãe não tem limite, é tempo sem hora, luz que não se apaga quando sopra o vento e a chuva desaba, veludo escondido na pele enrugada, água pura, ar puro, puro pensamento. Morrer acontece com o que é breve e passa sem deixar vestígio. Mãe, na sua graça, é eternidade. Por que Deus se lembra - mistério profundo - de tirá-la um dia? Fosse eu Rei do Mundo, baixava uma lei: Mãe não morre nunca, mãe ficará sempre junto de seu filho e ele, velho embora, será pequenino feito grão de milho..."

Carlos Drummond de Andrade.

*Ao meu pai Edson,
Meus irmãos Nathanael e Daniel e
Ao meu namorado Rafael.*

"...A razão cardeal de toda superioridade humana é sem dúvida a vontade. O poder nasce do querer. Sempre que o homem aplique a veemente e perseverante energia de sua alma a um fim, ele vencerá os obstáculos, e se não atingir o alvo fará pelo menos coisas admiráveis. Mas para que o homem se entregue assim a uma idéia e se cative a um pensamento, é necessário ser atraído irreversivelmente, ser empelido pelo entusiasmo..."

José de Alencar, em A pata da gazela.

Agradecimentos

À Deus.

À minha mãe Ana Angélica Honório Felício, por minha educação, meus valores morais, pela sua dedicação para comigo e meus irmãos, seu amor infindável que transparecia em tudo que fazia, sua bondade e determinação. À mulher incrível que para sempre será lembrada por todos que a tiveram em suas vidas.

Ao meu pai José Edson por todo seu esforço e pelo aprendizado que me proporcionou.

Aos meus queridos irmãos Nathanael e Daniel, que sempre me dão força em minha caminhada, sempre me apoiando e incentivando.

Ao meu namorado, amigo, Professor..., Rafael, sempre tão compreensível e tão presente em todos os momentos, mesmo estando tão longe, contribuindo muito para a conclusão deste trabalho direta e indiretamente, além de me fazer esquecer-lo quando necessário. Amo você!

Aos meus tios e tias Altair, Mardônio, Orlando, Silvana e Verônica, que participaram ativamente de toda a minha formação e, sempre me apoiam em minhas decisões.

Às minhas primas-irmãs Karla, Janaína e Karoline, que estiveram presentes nos melhores e piores momentos de minha vida fosse vibrando comigo ou me consolando. Não posso deixar de agradecer em especial à Karoline, pelo apoio incondicional e grande amizade e também ao adotado Milton pela amizade. E à Eveline, pela amizade, incentivo e apoio.

À minha grande amiga e companheira Érika Bessa, presente em momentos difíceis e maravilhosos durante nossa graduação. Obrigada pela sua amizade, apoio, confiança e incentivo.

Aos meus grandes e saudosos amigos, Erik, José Carlos, Jennyffer, Milton Jr, Tatiana Pinheiro, companheiros de estudo para o vestibular, companheiros de descontração e colaboração uns com os outros.

À Profa. Dra. Lucia H. Mascaro pela orientação e atenção à mim dedicada, mesmo em momentos inapropriados. Além da grande contribuição para meu amadurecimento profissional e pessoal. À Sra minha admiração e respeito pela profissional que é.

À minha orientadora de iniciação científica Profa. Dra. Adriana Nunes Correia pela contribuição e conhecimentos transferidos durante minha graduação. Pelo crescimento profissional e pessoal que me proporcionou.

Ao Prof. Dr. Enersto C. Pereira pelas discussões, sugestões e críticas durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Grupo de Eletroquímica do LIEC pela amizade e colaboração na execução deste trabalho, em especial, ao Adriano, Murilo e Roberto pelas discussões, sugestões e grande ajuda na parte experimental deste trabalho. Muito Obrigada!

Aos amigos que fiz em São Carlos Mari, Jana, Içamira, Roberto, Júlio, Narcísio, Driele, Haroldo, Evaldo, Paola, Wania, Dri e Tati pela amizade, momentos de descontração em São Carlos e apoio nos momentos difíceis.

Aos meus eternos amigos do GELCORR, que sempre estarão presentes em minha vida Gustavo, Regilany, Célia, Roger, Sanderlir, Othon, Vanessa, Wirley, Leandro e Allan.

Aos professores Adhemar Ruvolo e Ernesto Pereira pelos conhecimentos transferidos nas disciplinas.

Aos técnicos Rorivaldo, Ademir e Edilson pela ajuda na parte experimental deste trabalho.

Ao Luís, Cleocir, Edney e Bruno pelas análises realizadas.

Às secretárias Cristina, Ariane e Luciani pela dedicação nos serviços prestados.

À Universidade Federal de São Carlos e ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Ao CNPq pelo apoio financeiro concedido.

À todos que, por falha de minha memória, não foram aqui citados, mas participaram deste trabalho e de minha formação.

Lista de abreviaturas

ν	Frequência
A	Absorbância
CVD	<i>chemical vapor deposition</i>
DRS	Deposição em Regime de Subtensão
DRX	Difração de Raios-X
ECALÉ	<i>electrochemical atomic layer epitaxy</i>
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
E_{dep}	Potencial de deposição
EDTA	<i>ethylenediamine tetraacetic acid</i>
EDX	Energia Dispersiva de Raios-X
E_f	Potencial final
E_i	Potencial inicial
E_{inv}	Potencial de inversão
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
FEG	<i>field-emission gun scanning electron microscopy</i>
H	Constante de Planck
ITO	<i>indium tin oxide</i>
MBE	<i>molecular beam epitaxy</i>
RDH	Reação de Desprendimento de Hidrogênio
T	Temperatura
t	tempo
TCO	<i>transparent conducting oxide</i>
UPD	<i>underpotential deposition</i>
Uv-vis	Ultravioleta visível
v	velocidade de varredura de potenciais
VC	Voltametria Cíclica
XRF	<i>X-ray fluorescence spectroscopy</i>

Lista de tabelas

Tabela 1: Procedência dos reagentes.	17
Tabela 2: Relação das soluções eletrolíticas utilizada no desenvolvimento do trabalho e suas respectivas concentrações.....	19
Tabela 3: Potencial de inversão (E_{inv}) e velocidades de varredura de potenciais utilizados para os diferentes eletrólitos suporte.	22
Tabela 4: Condições experimentais para as voltametrias cíclicas utilizando eletrodo de Pt.....	23
Tabela 5: Condições experimentais para as voltametrias cíclicas utilizando eletrodo de ITO.	23
Tabela 6: Condições de tempo e potencial utilizadas para os saltos potencioestáticos, utilizando a solução 7. Sobre superfície de Pt e ITO.	24
Tabela 7: Condições de tempo e potencial utilizadas para os saltos potencioestáticos, utilizando as soluções 14 e 15. Sobre superfície de ITO.	24
Tabela 8: Relação das soluções eletrolíticas utilizadas para o estudo da concentração dos íons Cd^{2+} e Zn^{2+} em solução, foram utilizados substratos de Pt e ITO.....	60
Tabela 9: Valores das frações dos elementos nos filmes de CdZnTe e seus valores de band gap.	67
Tabela 10: Programações de saltos potencioestáticos, utilizando como substrato Pt e ITO em solução 7.	69
Tabela 11: Valores de 2θ e possíveis fases formadas para os filmes obtidos sobre Pt, nas condições da Tabela 10, solução 7.	73
Tabela 12: Valores de 2θ e possíveis fases formadas para os filmes obtidos sobre ITO, nas condições da Tabela 10, solução 7.	78
Tabela 13: Programações de saltos potencioestáticos, utilizando como substrato ITO e soluções 14 e 15.....	78
Tabela 14: Valores de 2θ e possíveis fases formadas para os filmes obtidos sobre ITO nas condições da Tabela 12, solução 15, sem tratamento térmico. ...	84

Tabela 15: Valores de 2θ e possíveis fases formadas para os filmes obtidos sobre ITO nas condições da Tabela 13, solução 15, com tratamento térmico....	86
Tabela 16: Valores das frações dos elementos nos filmes e band gap.	87
Tabela 17: Frações dos elementos nos filmes obtidos sobre substrato de ITO e valores de band gap.	89

Lista de figuras

- Figura 1:** Resumo dos principais semicondutores inorgânicos obtidos por eletrodeposição dos. Em cinza, a intensidade da pesquisa, MS: sais fundidos, AQ: meio aquoso, NAQ: meio não-aquoso, números em negrito: ano, números em itálico: temperatura em °C. Figura adaptada da referência [1]..... 8
- Figura 2:** Voltamograma cíclico obtido solução 1 (H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}), sobre substrato de Pt, com $E_i = E_f = -0,2$ V e $E_{inv} = 1,4$ V e, e com $v = 100$ mV s^{-1} 25
- Figura 3:** Voltamogramas cíclicos obtidos para solução 2 (CdSO_4 20 mmol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) e solução 3 (ZnSO_4 2 mmol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}); inserção: solução 4 (TeO_2 0,1 mmol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) sobre substrato de ITO, com $v = 30$ mV s^{-1} 27
- Figura 4:** Voltamogramas cíclicos, 2º ao 5º ciclo ,para solução 1 (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) sobre substrato de ITO, com potencial de inversão de -1,0 V e $v = 30$ mV s^{-1} 29
- Figura 5:** Voltamogramas cíclicos para solução 5 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + TeO_2 0,1 mmol L^{-1} + tampão acetato pH 4) sobre substrato de Pt, com variação do potencial de inversão catódico de -900 a -1400 mV e $v = 50$ mV s^{-1} . Inserção: ampliação da região de potencial do processo redox do Te. 33
- Figura 6: Voltamogramas cíclicos para solução 5 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + TeO_2 0,1 mmol L^{-1} + tampão acetato pH 4) sobre substrato de Pt, com variação da velocidade de varredura de 5 a 100 mV s^{-1} e $E_{inv} = -1,3$ V..... 35
- Figura 7:** Micrografias para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados partir da solução 5 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + TeO_2 0,1 mmol L^{-1} + tampão acetato pH 4) sobre substrato de Pt, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, aplicando um potencial de -1,2 V por a) 15 min, b) 30 min e c) 60 min. Ampliação: 100.000x. 36
- Figura 8:** Voltamogramas cíclicos para solução 6 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + TeO_2 0,1 mmol L^{-1} + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,1 mol L^{-1}) sobre substrato de Pt,

com variação do potencial de inversão catódico de -1100 a -1400 mV e $v= 50$ mV s⁻¹. Inserção: ampliação da região de potencial do processo redox do Te. .. 38

Figura 9: Voltamogramas cíclicos para solução 6 (CdSO₄ 5 mmol L⁻¹ + ZnSO₄ 5 mmol L⁻¹ + TeO₂ 0,1 mmol L⁻¹ +(NH₄)₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹) sobre substrato de Pt, com variação da velocidade de varredura de 5 a 100 mV s⁻¹ e E_{inv}= -1400 mV. 39

Figura 10: Micrografias para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 6 (CdSO₄ 5 mmol L⁻¹ + ZnSO₄ 5 mmol L⁻¹ + TeO₂ 0,1 mmol L⁻¹ + (NH₄)₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹) sobre substrato de Pt, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, aplicando um potencial de -1,2 V por a) 15 min, b) 30 min e c) 60 min. Ampliação: 100.000x..... 41

Figura 11: Voltamogramas cíclicos para solução 7 (CdSO₄ 5 mmol L⁻¹ + ZnSO₄ 5 mmol L⁻¹ + TeO₂ 0,1 mmol L⁻¹+ C₄H₄O₆KNa 0,5 mol L⁻¹) sobre substrato de Pt, com variação do potencial de inversão catódico de -1000 a -1300 mV e $v= 50$ mV s⁻¹. Inserção: ampliação da região de potencial do processo redox do Te. .. 42

Figura 12: Voltamogramas cíclicos para solução 7 (CdSO₄ 5 mmol L⁻¹ + ZnSO₄ 5 mmol L⁻¹ + TeO₂ 0,1 mmol L⁻¹ + C₄H₄O₆KNa 0,5 mol L⁻¹) sobre substrato de Pt, com variação da velocidade de varredura de 5 a 150 mV s⁻¹ e E_{inv}= -1400 mV. 43

Figura 13: Micrografias para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 7 (CdSO₄ 5 mmol L⁻¹ + ZnSO₄ 5 mmol L⁻¹ + TeO₂ 0,1 mmol L⁻¹ + C₄H₄O₆KNa 0,5 mol L⁻¹) sobre substrato de Pt, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, aplicando um potencial de -1,2 V por a) 15 min, b) 30 min e c) 60 min. Ampliação: 100.000x. 44

Figura 14: Voltamogramas cíclicos para solução 8 (CdSO₄ 5 mmol L⁻¹ + C₄H₄O₆KNa 0,5 mol L⁻¹) sobre substrato de Pt, com variação do potencial de inversão catódico de -700 a -1100 mV e $v= 50$ mV s⁻¹..... 46

Figura 15: Voltamogramas cíclicos para solução 8 (CdSO₄ 5 mmol L⁻¹+ C₄H₄O₆KNa 0,5 mol L⁻¹) sobre substrato de Pt, com variação da velocidade de varredura de 5 a 200 mV s⁻¹ e E_{inv}= -1100 mV. 47

- Figura 16:** Voltamogramas cíclicos para solução 8 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}) sobre substrato de ITO, com variação do potencial de inversão catódico de -900 a -1400 mV e $v= 50 \text{ mV s}^{-1}$ 48
- Figura 17:** Voltamogramas cíclicos para solução 8 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}) sobre substrato de ITO, com variação da velocidade de varredura de 5 a 150 mV s^{-1} e $E_{\text{inv}}= -1200 \text{ mV}$ 50
- Figura 18:** Voltamogramas cíclicos para solução 9 (ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}) sobre substrato de Pt, com variação do potencial de inversão catódico de -900 a -1200 mV e $v= 50 \text{ mV s}^{-1}$ 51
- Figura 19:** Voltamogramas cíclicos para solução 9 (ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}) sobre substrato de Pt, com variação da velocidade de varredura de 5 a 200 mV s^{-1} e $E_{\text{inv}}= -1000 \text{ mV}$ 52
- Figura 20:** Voltamogramas cíclicos para solução 9 (ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}) sobre substrato de ITO, com variação do potencial de inversão catódico de -1200 a -1400 mV e $v= 50 \text{ mV s}^{-1}$ 53
- Figura 21:** Voltamogramas cíclicos para solução 9 (ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}) sobre substrato de ITO, com variação da velocidade de varredura de 5 a 100 mV s^{-1} e $E_{\text{inv}}= -1300 \text{ mV}$ 54
- Figura 22:** Voltamogramas cíclicos para solução 10 (TeO_2 0,1 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}) sobre substrato de Pt, com variação do potencial de inversão catódico de -300 a -1100 mV e $v= 50 \text{ mV s}^{-1}$ 55
- Figura 23:** Voltamogramas cíclicos para solução 10 (TeO_2 0,1 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}) sobre substrato de Pt, com variação da velocidade de varredura de 5 a 200 mV s^{-1} e $E_{\text{inv}}= -700 \text{ mV}$ 56
- Figura 24:** Voltamogramas cíclicos para solução 8 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}), solução 9 (ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}), solução 10 (TeO_2 0,1 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}) e solução 7 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + TeO_2 mmol L^{-1} $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}) sobre substrato de Pt, $E_{\text{inv}}=-1,1 \text{ V}$ e $v=50 \text{ mV s}^{-1}$ 57

- Figura 25:** Voltamogramas cíclicos para solução 7 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + TeO_2 0,1 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}) sobre substrato de ITO, com variação do potencial de inversão catódico de -900 a -1600 mV e $v=$ 50 mV s^{-1} 58
- Figura 26:** Voltamogramas cíclicos para solução 7 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + TeO_2 0,1 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}) sobre substrato de Pt, com variação da velocidade de varredura de 5 a 150 mV s^{-1} e $E_{\text{inv}}=$ -1300 mV. 59
- Figura 27:** Micrografias para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir das soluções a) 11 , b) 12, c) 13 e d) 14 sobre substrato de Pt, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, aplicando um potencial de -1,2 V por 60 min. Ampliação: 100.000x. 61
- Figura 28:** Percentuais atômicos para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir das soluções a) 11 , b) 12, c) 13 e d) 14 sobre substrato de Pt, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, aplicando um potencial de -1,2 V por 60 min. 62
- Figura 29:** Micrografias para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir das soluções a) 11 , b) 12, c) 13 e d) 14 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, aplicando um potencial de -1,2 V por 60 min. Ampliação: 100.000x..... 63
- Figura 30:** Percentuais atômicos para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir das soluções a) 11 , b) 12, c) 13 e d) 14 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, aplicando um potencial de -1,2 V por 60 min. 64
- Figura 31:** $(A_{\text{hv}})^2$ vs $h\nu$ para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir das soluções a)11, b) 12, c) 13 e d) 14 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, aplicando um potencial de -1,2 V por 60 min. 66
- Figura 32:** Micrografias para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 7 sobre substrato de Pt, obtidos utilizando a técnica de

cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 10, a) salto 1, b) salto 2, c) salto 3 e d) salto 4. Ampliação: 100.000x.

..... 70

Figura 33: Percentuais atômicos para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 7 sobre substrato de Pt, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 10, a) salto 1, b) salto 2, c) salto 3 e d) salto 4. 71

Figura 34: Difractogramas para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 7 sobre substrato de Pt, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 10: salto 1, salto 2 e salto 3. 72

Figura 35: Micrografias para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 7 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 10, a) salto 1, b) salto 2, c) salto 3 e d) salto 4. Ampliação: 100.000x

..... 75

Figura 36: Percentuais atômicos para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 7 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 10, a) salto 1, b) salto 2, c) salto 3 e d) salto 4. 76

Figura 37: Difractogramas para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 7 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 10: salto 1, salto 2, salto 3 e salto 4. 77

Figura 38: Micrografias para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 14 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 13, a) salto 1, b) salto 2 e c) salto 3. Ampliação: 100.000x. 79

- Figura 39:** Percentuais atômicos para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 14 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 13, a) salto 1, b) salto 2 e c) salto 3. 80
- Figura 40:** Micrografias para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 14 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 13, a) salto 1, b) salto 2 e c) salto 3. Ampliação: 100.000x 81
- Figura 41:** Percentuais atômicos para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 15 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 13, a) salto 1, b) salto 2 e c) salto 3. 82
- Figura 42:** Difratomogramas para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 15 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 13: salto 1, salto 2 e salto 3. 83
- Figura 43:** Difratomogramas para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 15 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 13: salto 1, salto 2 e salto 3. Após o preparo os filmes foram tratados termicamente em atmosfera de argônio por 1h. 85
- Figura 44:** $(Ah\nu)^2$ vs $h\nu$ para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 15 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 13: salto 1, salto 2 e salto 3. 87

RESUMO

Síntese Eletroquímica e Caracterização de Filmes Finos de CdZnTe

A obtenção de filmes semicondutores por eletrodeposição já vem sendo estudada, principalmente, para os calcogenetos binários. Entretanto, há diversos sistemas ternários com amplo espectro de aplicação, como por exemplo, o CdZnTe, que são pouco investigados. Assim, o objetivo deste trabalho é estudar o processo de eletrodeposição de filmes finos de semicondutores do tipo CdZnTe e avaliar suas propriedades ópticas, composição e morfologia. Como substratos foram utilizados Pt e ITO e soluções de CdSO₄, ZnSO₄, TeO₂ em meio de diferentes eletrólitos de suporte como: C₄H₄O₆KNa, tampão acetato (pH 4) e (NH₄)₂SO₄. Foi estudada a influência do eletrólito de suporte no processo de eletrodeposição e na morfologia do filme obtido. Observou-se que o meio mais adequado para eletrodeposição era o tartarato de sódio e potássio, porque o filme obtido apresentou-se mais homogêneo. Em seguida foi estudada a influência da composição do banho na morfologia, composição e band gap dos filmes. Os filmes foram crescidos a -1,2 V por 1 h. Nas imagens obtidas por FEG (*field-emission scanning electron microscopy*) observou-se filmes uniformes, porém, com um refinamento de grãos maior quando o substrato era o ITO. Os filmes obtidos sobre ITO foram analisados por UV-vis para determinar os valores de band gap, os quais variaram com a composição do filme, entre 1,5 a 1,7 eV. A deposição foi também realizada por múltiplos saltos potencioestáticos e com base nos voltamogramas os potenciais escolhidos foram -0,2, -0,9 e -1,2 V para Te, Cd e Zn, respectivamente. Foram utilizados diferentes tempos para cada potencial mantendo-se um tempo total de 30 min e substrato de Pt e ITO. Foi observada uma morfologia com aglomerados ricos em Cd e regiões lisas rica em Te, segundo os dados de EDX (Energia Dispersiva de Raios-X). Para variar mais significativamente a composição dos filmes ternários, novas condições de deposição foram utilizadas, nas quais as quantidades dos elementos nos filmes foram ajustadas variando-se o tempo em cada potencial e a concentração dos íons. Neste caso os valores de band gap ficaram em torno de 1,8 eV, valor intermediário entre o band gap dos filmes binários de CdTe e ZnTe. As análises feitas por DRX (Difração de Raios-X) também foram um indicativo da presença das fases ternárias, como: cúbica, hexaédrica e tetraédrica. Com a metodologia proposta foi possível obter a fase ternária de CdZnTe, além de variar a composição dos filmes, suas propriedades ópticas e tamanho de grãos. Desta forma o objetivo principal do trabalho foi alcançado, uma vez que foi possível obter filmes com diferentes estequiometrias e com isto variar suas propriedades. Os filmes eletrodepositados apresentaram propriedades ópticas comparáveis com os obtidos por técnicas físicas. Desse modo, o uso de uma técnica de baixo custo e relativamente simples poderia ser facilmente ajustada para produção destes materiais em grande escala e permitir sua utilização em sistemas fotovoltaicos, por exemplo.

ABSTRACT

Electrochemical synthesis and characterization of CdZnTe thin films

Studies on the electrodeposition of semiconductor films has been developed primarily for the binary chalcogenides. However, there are several ternary systems that are poorly researched and have broad application spectrum, for example, the CdZnTe. In this sense, the objective of this work is to study the electrodeposition process of thin films of CdZnTe semiconductors and evaluate their optical properties, composition and morphology. In this work were used as substrates ITO and Pt electrodes, and CdSO₄, ZnSO₄, TeO₂ solutions in the presence at different support electrolytes (C₄H₄O₆KNa, acetate buffer (pH4) and (NH₄)₂SO₄). The influence of supporting electrolyte in the electrodeposition process and films morphology was also evaluated. It was observed that the most suitable deposition media was sodium and potassium tartrate, because the films were more homogeneous. In this media was studied the influence of bath composition on the morphology, composition and band gap of the films. The films were grown at -1,2 V for 1h. Images obtained by FEG (field-emission scanning electron microscopy) revealed uniform films, and grain refinement was observed for coating deposited on ITO substrate. The films on ITO were analyzed by UV-vis to determine the band gap values, which varied from 1.5 to 1.7 eV, depending on the film composition. The deposition was also performed by multiple pulsed-potentials technique. The deposition potentials, based on the voltammograms, were -0.2, -0.9 and -1.2 V for Te, Cd and Zn, respectively. In these experiments the substrate was Pt and different deposition times were employee for each potential, maintaining a total time of 30 min. The morphology indicated Cd-rich clusters and Te-rich smooth regions, according to the EDX (Energy Dispersive X-ray) data. In order to promote a major change in the composition of ternary films, new deposition conditions were used, in which the elements quantities of the films were adjusted by changing the time on each applied potential and ions concentration. In this case the band gap values were around 1.8 eV, an intermediate value between the band gap of two binary semiconductors, CdTe and ZnTe. The analysis carried out by XRD (Diffraction X-rays) was also an indicative of ternary phase's presence, such as, cubic, tetrahedral and hexahedron. By the proposed methodology, was possible to obtain CdZnTe films with ternaries phases and control its grain size, optical properties and composition. Therefore, the main objective of this study was achieved, since it was possible to obtain films with different stoichiometry and thereby change its properties. The electrodeposits showed optical properties comparable with those of films obtained by physical techniques. Thus, the use of a technique relatively simple and low cost could easily be adjusted to produce these materials on a large scale and allow its use in photovoltaic systems, for example.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	4
1.1.	A eletrodeposição de CdTe.....	9
1.2.	A eletrodeposição de ZnTe.....	12
1.3.	A eletrodeposição de CdZnTe	13
2.	OBJETIVOS	16
2.1.	Objetivo geral	16
2.2.	Objetivos específicos.....	16
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1.	Reagentes e soluções	17
3.2.	Eletrodos e célula eletroquímica	18
3.3.	Técnicas e Equipamentos	20
3.4.	Procedimento Experimental	21
3.4.1.	Limpeza dos eletrodos.....	21
3.4.2.	Estudo da estabilidade do ITO em meio ácido.....	21
3.4.3.	Avaliação do eletrólito de suporte.....	22
3.4.4.	Obtenção dos filmes de CdZnTe	23
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1.	Avaliação da limpeza do substrato de Platina	25
4.2.	Estudo da estabilidade do ITO em meio ácido.....	27
4.3.	Avaliação do eletrólito de suporte	31
4.3.1.	Tampão acetato.....	31
4.3.2.	Sulfato de amônio.....	38
4.3.3.	Tartarato de sódio e potássio	41
4.4.	Estudo voltamétrico das espécies Zn^{2+} , Cd^{2+} e Te^{4+} em meio de tartarato de sódio e potássio.....	45
4.4.1.	Cádmio sobre Pt	45
4.4.2.	Cádmio sobre ITO	48
4.4.3.	Zinco sobre Pt.....	50

4.4.4. Zinco sobre ITO	52
4.4.5. Telúrio sobre Pt	54
4.4.6. CdZnTe sobre Pt.....	56
4.4.7. CdZnTe sobre ITO	58
4.5. Estudo da concentração dos íons em solução.....	60
4.5.1. Para o substrato de Pt	60
4.5.2. Para o substrato de ITO	63
4.6. Estudo da obtenção dos filmes por múltiplos saltos potencioestáticos....	68
4.6.1. CdZnTe sobre Pt.....	68
4.6.2. Influência do tempo de deposição e concentração dos íons na obtenção de CdZnTe sobre ITO.....	74
4.7. Considerações sobre os filmes obtidos.....	88
5. CONCLUSÕES.....	91
6. REFERÊNCIAS	93

PREÂMBULO

A eletrodeposição tem sido utilizada nas duas últimas décadas para a obtenção de filmes semicondutores, principalmente calcogenetos e óxidos. Geralmente, os semicondutores são produzidos, como material massivo, por métodos de solidificação dos elementos à altas temperaturas e como filmes finos por métodos físicos que envolvem pressão reduzida. O crescente interesse do uso da eletrodeposição para a produção destes materiais se deve a algumas vantagens apresentadas em relação às técnicas físicas comumente utilizadas. Entre elas, destaca-se: instrumentação de baixo custo, possibilidade de obter depósitos em diferentes formas, microestrutura, composição química e espessura desejada e taxa de crescimento elevada [1].

Em particular, a composição e a microestrutura podem ser controladas por meio de alguns parâmetros como: densidade de corrente aplicada, temperatura, concentração das espécies eletrolíticas, agitação, uso de aditivos, tipo de sal utilizado, etc., os quais interferem de forma bastante significativa nas características físicas e químicas dos eletrodepósitos [2].

A grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura sobre eletrodeposição de semicondutores é voltada para obtenção de semicondutores binários, tendo um grupo de filmes semicondutores já bastante estudado, como CdS, CdSe, CdTe, ZnSe e ZnTe [3-9]. Por outro lado, os sistemas semicondutores ternários têm sido pouco explorados, apesar de permitirem aplicações tecnologicamente importantes e de possuírem características interessantes. Por exemplo, o telureto de cádmio e zinco pertence ao grupo de semicondutores ternários II-II-VI, cujo band gap pode ser adaptado à aplicação desejada, formando uma série contínua de soluções sólidas de CdTe. Estes filmes podem ter seus valores de band gap variando de 1,45 eV (band gap característico do CdTe) a 2,26 eV (band gap típico do ZnTe), apenas controlando a composição do filme [10-13]. Estas características tornam este

semicondutor bastante importante do ponto de vista tecnológico, pois pode se adequar a diversas aplicações, como: detector de radiação infravermelha, raios gama, raios-X [14], células fotovoltaicas, diodos emissores de luz, disjuntores, dentre outros dispositivos optoeletrônicos. É considerado um dos melhores materiais para raios-X e detecção de raios gama, devido à sua alta eficiência quântica e corrente de fuga muito baixa, permitindo a operação dos detectores à temperatura ambiente. Além disso, devido aos seus maiores valores de band gap e maior resistividade, o seu nível de ruído mais baixo. Estes filmes $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ com $x= 0,04 - 0,07$ são aplicados para detectores de radiação infravermelha e em células solares [15,16]. Na literatura, esta variação na composição do filme foi feita variando a concentração dos íons na solução eletrolítica utilizada para a eletrodeposição e também por meio da aplicação de diferentes potenciais de deposição, neste caso para a obtenção de nanofios [17,18]. Por técnicas físicas esta variação na composição dos filmes é mais difícil de obter.

Assim, o presente trabalho teve como objetivo principal estudar o processo de eletrodeposição dos filmes finos de CdZnTe em condições de codeposição simultânea e as suas propriedades optoeletrônicas. Para esse fim foram utilizadas as técnicas de: voltametria cíclica para caracterização eletroquímica do sistema e cronoamperometria para obtenção dos filmes finos de CdZnTe, aplicando-se um único potencial ou múltiplos saltos potencioestáticos. Para caracterização física foram empregadas as técnicas de Difração de raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (*field-emission gun scanning electron microscopy*-FEG) e a composição química dos filmes foi obtida por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX). A caracterização óptica foi realizada por Espectroscopia na região do Ultravioleta e do visível (UV-vis).

A fim de modificar a composição do filme, e com isso suas propriedades ópticas, foram variadas as concentrações dos íons em solução e as

condições de saltos potencioestáticos. Além disso, os filmes obtidos foram submetidos a um tratamento térmico para melhorar sua cristalinidade.

Nesta dissertação, no capítulo 1, são retratados alguns aspectos da eletrodeposição de filmes semicondutores, bem como uma revisão bibliográfica sobre o tema. Em seguida, no capítulo 2, são apresentados os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

No capítulo 3 são relatadas as técnicas, reagentes, eletrodos, materiais, equipamentos e a metodologia empregada no desenvolvimento do projeto. No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e no capítulo 5 as conclusões. Por fim, no capítulo 6 são descritas as referências bibliográficas utilizadas como base para este estudo.

1. INTRODUÇÃO

Os semicondutores, hoje em dia, têm uma vasta aplicação nas indústrias, sendo encontrados em domicílios, hospitais, meios de transporte e comunicação, satélites, dentre outras aplicações [15,16]. Seu crescente uso se deve principalmente à possibilidade de miniaturização de diversos dispositivos eletrônicos que inicialmente, apresentavam um alto custo devido à dificuldade de produzi-los em larga escala, pois o material empregado na sua produção era muito caro. Deste modo, o seu emprego era restrito a satélites artificiais; e durante a Guerra Fria foram utilizados pelos Estados Unidos como fonte de energia em células solares [19].

Os primeiros dispositivos comerciais que empregavam semicondutores eram à base de silício monocristalino, porém, suas etapas de purificação e dopagem encareciam bastante o produto final. Assim, tornou-se necessário o desenvolvimento de tecnologias de baixo custo, tanto em termos de matéria prima para a produção destes materiais, como na etapa de sua preparação e, assim, surgiram os semicondutores policristalinos, dentre estes, os calcogenetos metálicos [20-22].

Os filmes finos calcogenetos metálicos vêm se destacando em diversas aplicações. Células solares à base destes filmes finos já estão sendo produzidas, como por exemplo, com o uso de CuInSe_2 que possui uma eficiência de conversão de energia em torno de 18% [23]. Os filmes contendo os semi-metals e metais podem ser produzidos com diferentes estequiometrias e orientações cristalográficas, o que altera suas propriedades optoeletrônicas, tornando-os bastante versáteis [18,24-26].

Filmes policristalinos de calcogênios são, geralmente, produzidos por técnicas físicas, como: *magnetron sputtering* [26,27], MBE (*molecular beam epitaxy*) [28-30], Bridgman [31,32] e CVD (*chemical vapor deposition*) [33,34]. Os filmes obtidos por estas técnicas, em sua maioria, são filmes cristalinos.

Entretanto, estas técnicas apresentam a desvantagem de serem de custo elevado, devido as suas condições de operação, tais como: na maioria dos casos são necessários sistemas de ultra-vácuo, em altas temperaturas, utilização de gases de alta pureza e, geralmente, os precursores são sais fundidos [26,29,33-35]. Além disso, há dificuldade em produzir filmes em grande escala. Outra desvantagem é o difícil controle da composição, o que é um fator bastante importante para os filmes de semicondutores ternários, uma vez que suas propriedades são bastante modificadas com a composição.

Devido a estas desvantagens, tem-se procurado alternativamente obter filmes semicondutores por técnicas químicas, as quais podem ter menor custo e maior facilidade de operação. Entre algumas técnicas químicas, a eletrodeposição tem se mostrado eficiente para produção destes filmes, uma vez que não há necessidade do uso de altas temperaturas ou controle de pressão na etapa de preparação dos filmes. Como precursores dos elementos são utilizadas soluções, aquosas ou não, e ainda pode-se controlar a composição dos filmes, a qual pode ser feita variando a concentração dos íons em solução ou os potenciais/correntes de deposição. Uma desvantagem desta técnica é, que normalmente, são obtidos filmes com baixa cristalinidade, porém, isto pode ser contornado pelo uso de tratamento térmico [17].

Os filmes semicondutores podem ser produzidos por eletrodeposição por métodos como: deposição massiva, deposição em regime de subtensão (DRS) e por deposição eletroquímica epitaxial (*electrochemical atomic layer epitaxy*).

Na deposição massiva, as espécies são depositadas em um potencial mais negativo que o potencial de Nernst, ou seja, em condições de sobretensão. Isto pode ser feita controlando-se o potencial ou a corrente aplicada. Além disso, a eletrodeposição pode ser realizada por meio da aplicação de múltiplos potenciais e controlando o tempo em cada potencial. Isto, geralmente, é feito a fim de controlar a composição do filme, uma vez que pode ser aplicado o

potencial de deposição de cada espécie de forma controlada. Já a DRS consiste em depositar uma monocamada de um dado elemento em potenciais mais positivos que o potencial de Nernst. Esta aparente violação da lei de Nernst tem como explicação o excesso da energia de ligação entre o átomo adsorvido (ad-átomo) e o substrato em relação à energia de ligação entre um átomo depositado em uma superfície do próprio elemento [36-39]. Utilizando a técnica ECALE, camadas epitaxiais são obtidas com a mesma orientação cristalográfica do substrato, e esta deposição pode ser feita alternando as camadas dos elementos que se deseja depositar. Isto é feito variando-se o eletrólito contendo cada elemento que irá compor o filme. Normalmente, a ECALE é feita em condições de DRS e obtém-se monocamadas na ordem de nanômetros [40,41].

Tendo em vista a aplicação destes filmes semicondutores, as superfícies utilizadas para sua deposição são os filmes de óxidos condutores transparentes, TCOs (*transparent conducting oxide*). Estes óxidos transparentes têm transparência óptica e bom contato elétrico. Estas propriedades aliadas à alta transparência são as condições básicas para um bom aproveitamento da energia solar [42]. Estes filmes são bastante apropriados para o uso em células solares por ser transparente à faixa do visível do espectro solar e refletir a radiação eletromagnética na região do infravermelho [43].

Na eletrodeposição, normalmente, se utiliza aditivos a fim de melhorar algumas características dos eletrodepósitos. Estes influenciam na cinética de eletrodeposição, o que faz com que altere o crescimento do eletrodepósito de diferentes formas, influenciando em diversas propriedades dos filmes obtidos. Podem ser classificados como: niveladores, abrillantadores, agentes tensoativos, refinadores de grãos, aliviadores de tensão, endurecedores, que desempenham funções como: diminuição de microirregularidades (rugosidade) presentes no substrato, dar brilho aos depósitos, diminuir a tensão superficial na interface eletrodo/solução, o tamanho de grão do eletrodepósito,

influenciar nas tensões de tração residuais e aumentar a dureza do depósito, respectivamente [44].

Porém, apesar de serem de grande importância nos processos de eletrodeposição de metais e ligas, seu uso no caso de eletrodeposição de semicondutores é restrito, pois estas espécies são comumente incorporadas ao filme durante o seu processo de crescimento e isto altera a composição e as propriedades dos semicondutores. Desta forma, na eletrodeposição de semicondutores o controle dos parâmetros de operação como corrente ou potencial, temperatura, pH, agentes complexantes, agitação devem ser rigorosamente controlados para se obter filmes finos, uniformes, homogêneos e com boa cristalinidade, sem o uso de aditivos.

Na Figura 1 é apresentado um gráfico com um resumo geral da eletrodeposição de semicondutores, apresentando as datas, meios de deposição e tendências na eletrodeposição destes semicondutores [1]. O primeiro semicondutor produzido por eletrodeposição foi o silício, em 1865. Em seguida, iniciou-se a produção de germânio, entretanto, a produção destes semicondutores por eletrodeposição apresentou uma queda em 1980, provavelmente, devido à baixa qualidade destes filmes para aplicações optoeletrônicas. Ao mesmo tempo, a técnica apresentou-se bastante promissora para a produção de filmes de calcogenetos metálicos, principalmente, os semicondutores dos grupos II-VI da Tabela Periódica, e pode ser observado no gráfico o aumento crescente e contínuo no interesse por estes semicondutores. Isto está relacionado com a facilidade na produção destes filmes e o baixo custo associado a isto. O material que apresenta o maior interesse é o telureto de cádmio, cuja produção por eletrodeposição é capaz de competir com métodos na fase vapor para a produção de células solares, atingindo eficiência de conversão de energia de 10,3% [45]. Outro semicondutor obtido com sucesso por eletrodeposição é o CuInSe_2 [23,46].

Outro grupo de compostos que também se observou o crescente interesse pela sua eletrodeposição foram os óxidos semicondutores, e como visto na Figura abaixo o mais estudado é ZnO [47].

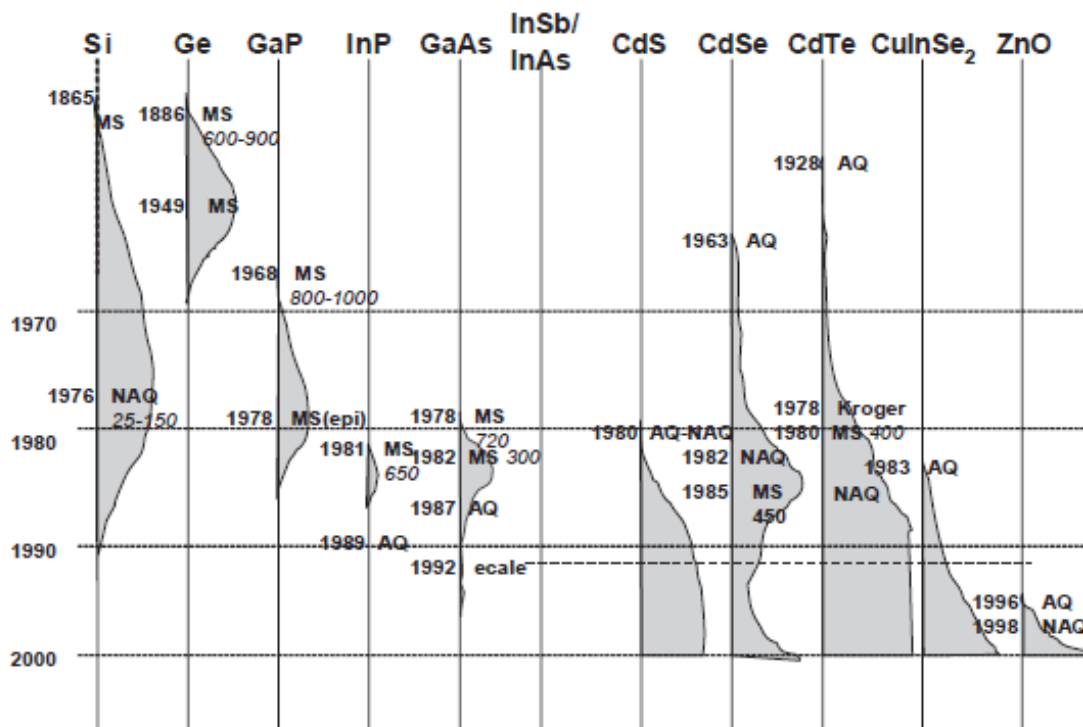


Figura 1: Resumo dos principais semicondutores inorgânicos obtidos por eletrodeposição dos. Em cinza, a intensidade da pesquisa, MS: sais fundidos, AQ: meio aquoso, NAQ: meio não-aquoso, números em negrito: ano, números em itálico: temperatura em °C. Figura adaptada da referência [1].

De acordo com este apanhado de trabalhos, observa-se que a maioria dos trabalhos referentes à eletrodeposição de semicondutores restringe-se a um pequeno grupo de compostos e, em sua maioria, compostos binários. Como pode ser visto no gráfico da Figura 1 somente um semiconductor ternário vinha despertando interesse dos pesquisadores até o ano 2000, que era o CuInSe₂, entretanto, apesar de sua importância, outros sistemas ternários mostram-se bastante promissores do ponto de vista tecnológico, como é o caso do semiconductor do grupo II-II-VI CdZnTe, que é o objetivo de estudo deste trabalho [1,[46].

No próximo tópico será apresentada uma revisão bibliográfica com os principais relatos sobre os estudos de eletrodeposição dos semicondutores binários CdTe e ZnTe e ternário de CdZnTe.

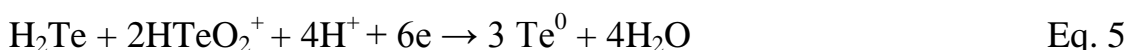
1.1. A eletrodeposição de CdTe

O telureto de cádmio é um semicondutor do tipo II-VI que tem sido utilizado em sistemas fotovoltaicos, com band gap em torno de 1,4 eV. Foi o primeiro semicondutor policristalino estudado por eletrodeposição. Panicker *et al.* [48] descobriram que poderiam obter filmes policristalinos de CdTe por eletrodeposição catódica utilizando eletrólitos ácidos contendo CdSO₄ e TeO₂. Os autores variaram o tipo de condução do semicondutor, p ou n, por meio da variação do potencial de deposição, e determinaram um potencial de fronteira para o semicondutor, ou seja, um potencial que separa o semicondutor do tipo p e do tipo n, que foi de -0,3 V *vs* ECS (Eletrodo de Calomelano Saturado). Para potencial aplicado menor que -0,3 V *vs* ECS foi obtido n-CdTe e para potencial maior que -0,3V *vs* ECS foi obtido p-CdTe.

Matias *et al.* [49] estudaram a eletrodeposição de CdTe utilizando soluções de CdSO₄ e TeO₂, e as técnicas de microbalança eletroquímica de cristal de quartzo e de voltametria cíclica. Os autores observaram que a reação de eletrodeposição/dissolução de Te é uma reação que envolve 4 elétrons, que ocorre segundo a reação mostrada na Eq. 1. Esta reação ocorre concomitante à reação descrita na Eq. 2. Por este mecanismo esperava-se uma diminuição de massa, já que tratava-se de uma reação de redissolução catódica. Porém, isto não foi observado pelos autores, que sugeriram que a geração do gás H₂Te se dava pela reação global mostrada na Eq. 3. Com esta nova proposta, nenhuma variação de massa era esperada, como observado experimentalmente.

Ainda segundo estes autores, quando o H₂Te é formado, a eletrodeposição de Te pode ser obtida segundo a reação, explicitada pela Eq. 4. Desta forma, a eletrodeposição de Te pode ocorrer tanto pela reação dada na Eq.

1 como pela Eq.4. Assim, a equação global resultante para o processo de eletrodeposição do Te envolve 6 elétrons, de acordo com a Eq.5.



Para a reação de formação do composto CdTe os autores não conseguiram determinar como a reação ocorre por meio de experimentos de microbalança de cristal de quartzo. Eles sugeriram que ocorrem outras reações eletroquímicas que impedem a elucidação do mecanismo de formação de CdTe.

Geralmente, a eletrodeposição de CdTe é realizada em meio aquoso ácido, com pH entre 1 e 3. Porém, esse meio de deposição traz alguns problemas, como ocorrência de processos de corrosão e codeposição de telúrio elementar conjuntamente à deposição do composto CdTe, pois pelo diagrama potencial-pH a região de estabilidade de Te em soluções ácidas é grande e decresce com o aumento do pH [50]. Assim, para prevenir o acúmulo de Te em filmes de CdTe, a concentração de íons Te^{4+} é, normalmente, mantida bem abaixo da concentração de íons Cd^{2+} , com uma razão $\text{Cd}^{2+}/\text{Te}^{4+} = 10^4$. Porém, nesta condição a deposição de CdTe não é sempre satisfatória. Desta forma, uma alternativa a isto seria o aumento do pH do meio de deposição.

Neste contexto, Dergacheva *et al.* [51] estudaram a eletrodeposição de CdTe em meio de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}/\text{NaCl}$ (pH 8,4) utilizando como eletrodo de trabalho carbono vítreo, e a fonte de íons Cd^{2+} e Te^{4+} foram CdSO_4 e K_2TeO_3 , respectivamente. Foi observado que o potencial de redução de telúrio foi deslocado para valores mais negativos. Os autores sugeriram que isto ocorreu devido à adsorção de um complexo $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ na superfície eletródica,

dificultando a eletrodeposição de Te, com a formação de HTe^- em potencial de -0,94 V e codeposição de Cd^{2+} e Te^{2-} de acordo com a reação exibida na Eq. 6.



Chaure *et al.* [45] estudaram a eletrodeposição de filmes finos de CdTe a partir de solução não aquosa contendo etilenoglicol. A dopagem do filme foi realizada variando-se a concentração de um dopante do tipo n (iodo) na solução eletrolítica. O iodo foi utilizado devido ao seu tamanho atômico ser similar ao do átomo de telúrio. Os autores observaram uma melhora significativa da condutividade elétrica do semicondutor, além do aumento do coeficiente de absorção óptica com a quantidade de iodo presente na solução eletrolítica.

Ham *et al.* [52] utilizaram uma nova estratégia para eletrodeposição de filmes finos de CdTe, que consiste em uma modificação eletroquímica do eletrodo com um calcogênio (por exemplo Te) seguida pela sua redução a calcogênio livre, Te^{2-} , dosada pela quantidade adequada de íons metálicos presente. Esta metodologia é adequada apenas quando o calcogênio depositado é reduzido antes do íon metálico, neste caso o Cd. Portanto, este método não poderia, em princípio, ser usado para a obtenção de CdTe, pois a redução de Cd ocorre em -0,4V *vs* Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH), antes da redução de Te (-0,74 V *vs* EPH). Uma forma que os autores encontraram para contornar isto foi complexando os íons Cd^{2+} com o agente quelante EDTA (*Ethylenediamine tetraacetic acid*), tornando mais negativo o potencial de redução do Cd^{2+} . Houve um deslocamento de 0,20 V quando o íon Cd^{2+} foi complexado pelo EDTA e foi possível obter camadas de CdTe com boas respostas de fotocorrente e band gap de 1,5 eV.

1.2. A eletrodeposição de ZnTe

O telureto de zinco, assim como CdTe, é um semicondutor do tipo II-VI, com band gap em torno de 2,26 eV. Basol *et al.* [53] foram os pioneiros no estudo da eletrodeposição de ZnTe e obtiveram o semicondutor ZnTe pelo processo de dois estágios, onde os elementos são depositados individualmente em camadas empilhadas e, então, eles reagem para o formar o composto. A estequiometria do composto é determinada pela relação das espessuras das camadas dos elementos. Os autores utilizaram como substrato, vidro revestido com molibdênio ou ITO (*indium tin oxide*). Foram depositadas as camadas de Te e Zn e em seguida feito tratamento térmico para formar o filme de ZnTe. A estequiometria do filme, determinada por eletrodeposição, foi confirmada por absorção atômica. Observou-se que a eletrodeposição de Te sobre Zn era de difícil controle estequiométrico, devido ao Zn dissolver durante a eletrodeposição do Te.

Outro método foi utilizado para o controle da estequiometria dos filmes de ZnTe por Bouroushian *et al.* [5]. Os autores estudaram a eletrodeposição de ZnTe por múltiplos pulsos de potencial, utilizando citrato como agente complexante. Obtiveram eletrodepósitos contendo ZnTe e Zn puro sobre substrato metálico. Os autores constaram uma melhora na cristalinidade dos filmes e controle da composição utilizando a técnica de pulsos potencioestáticos, realizados em solução contendo apenas os íons em meio de sulfato. Quando utilizado citrato como complexante foram obtidos filmes mais lisos e uniformes.

Em se tratando do mecanismo de formação do semicondutor ZnTe, Mahalingam *et al.* [13] estudaram a eletrodeposição de ZnTe sobre TCO (*transparent conducting oxide*) a partir de TeO₂ e ZnSO₄ por voltametria cíclica e observaram que o potencial de formação do composto ZnTe estequiométrico ocorre em torno de -1,1 V *vs* ECS e em pH 3,5. As estruturas formadas

apresentaram uma estrutura cristalográfica cúbica com orientação preferencial (111) e band gap de 2,26 eV.

Em estudo similar, Mahalinggam *et al.* [54] estudaram o efeito do tratamento térmico nas propriedades do ZnTe obtido a partir de TeO₂ e ZnSO₄, eletrodepositado em diferentes potenciais. Os filmes foram depositados sobre vidro revestido com SnO₂:F. Foi observada a formação de filmes ZnTe com estrutura cristalográfica cúbica de estequiometria (Zn:Te) 49:51 a um potencial de -1,1 V pH 3,5, a uma temperatura de deposição acima de 70 °C. Os eletrodepósitos obtidos em potenciais mais negativos que -1,2 V são ricos em Zn, enquanto os obtidos em potenciais mais positivos que -0,8 V são ricos em Te. O tratamento térmico realizado a 350 °C (ar) por 1 h intensificou o pico da fase ZnTe cúbica e aumentou o band gap de 1,9 para 2,25 eV.

1.3. A eletrodeposição de CdZnTe

A obtenção de filmes de CdZnTe já vem sendo estudada na literatura, porém, os primeiros trabalhos utilizaram técnicas físicas para formação destes filmes, como: Bridgman [32], epitaxia de feixe molecular [30] e deposição à vácuo [55]. Poucos artigos retratam a eletrodeposição deste semiconductor ternário; como pioneiro no estudo deste semiconductor por eletrodeposição está Bansal *et al* [17].

Neste contexto, Bansal *et al.* [17] estudaram a eletrodeposição de CdZnTe utilizando como eletrólitos CdCl₂, ZnCl₂ e Te, que reagiu com ácido nítrico concentrado e acetonitrila para complexação. O pH do meio foi mantido em 2 e como substrato foi utilizado o ITO. Os filmes obtidos foram recozidos em vácuo a 300 °C por 1 h. Os autores obtiveram filmes com morfologia granular e o tamanho dos grãos foi controlado pelo potencial de deposição, a saber: -0,55, -0,65, -0,75 e -0,85 V *vs* ECS. Foi observado que o tamanho de grão diminuiu de um micrometro para a escala nanométrica quando o potencial

de deposição foi modificado de -0,55 V para -0,85 V, correspondendo a um alargamento nos picos de difração (comportamento também observado pelas micrografias). Assim, os autores conseguiram variar as propriedades optoeletrônicas dos filmes, uma vez que estas propriedades, dentre outros fatores, dependem do tamanho das nanoestruturas. Isto pode ser evidenciado pelo aumento do band gap dos filmes.

No mesmo artigo, os autores analisaram a influência da composição da solução eletrolítica na composição do filme $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, onde x (Zn) foi variado de 0 a 1. Neste estudo, o potencial de deposição utilizado foi -0,6 V vs ECS. As composições dos filmes foram obtidas por EDX. Foi obtida uma relação linear entre band gap (E_g) vs x (composição de Zn), com os valores variando de aproximadamente 1,5 a 1,8 eV. A relação linear seguia a Eq. 7:

$$E_g = 1,5 + 0,76 x \text{ (eV)} \quad \text{Eq. 7}$$

Foram realizados estudos das propriedades elétricas dos filmes, que mostraram que o semicondutor formado apresenta condução do tipo n e pode ser convertida a p por recozimento [17].

Em outro trabalho sobre o semicondutor CdZnTe Chaure *et al.* [18] modificaram a composição do filme somente por meio da variação da concentração dos íons em solução. O estudo foi realizado utilizando como eletrólitos o CdCl_2 , ZnCl_2 , TeCl_4 , KI, etilenoglicol e como substrato foi utilizado eletrodo de ITO. A temperatura do banho de deposição era mantida em 160 °C e o tempo de deposição foi 30 min. Os autores variaram a composição da solução eletrolítica de forma a obter filmes que de $\text{CdTe} \rightarrow \text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te} \rightarrow \text{ZnTe}$, variando x de 0 a 1. Os autores realizaram estudos em que o banho era constituído apenas de Cd^{2+} e Te^{4+} ou Zn^{2+} e Te^{4+} , onde as concentrações de Cd^{2+} e Zn^{2+} eram 0,1 mol L⁻¹ e de Te^{4+} 0,01 mol L⁻¹. Além disso, foram utilizadas soluções com os três elementos em solução, onde as concentrações de Cd^{2+} e Te^{4+} foram as já citadas anteriormente e a concentração de Zn^{2+} foram: 5×10^{-3} , 1×10^{-2} e $3,3 \times 10^{-2}$

mol L⁻¹. Foram realizados estudos voltamétricos que mostraram que a deposição de CdZnTe ocorreu por um processo misto que envolve difusão e descarga de Te e deposição de Cd e Zn em regime de subtensão. Esta deposição ocorreu em um potencial de -0,75 V e a incorporação de Zn ao semiconductor CdTe tornou a sua condução do tipo p. Os difratogramas registrados revelaram filmes policristalinos com estrutura cúbica e morfologia do tipo granular. Os autores observaram uma variação linear do parâmetro de rede com a composição do filme e foram obtidos valores de band gap que variaram de 1,4 eV (CdTe) a 2,21 eV (ZnTe). Os valores de x(Zn) foram correlacionados com o band gap pela Eq. 8.

$$E_g = 1420 + 322x + 463x^2 \text{ (meV)} \quad \text{Eq. 8}$$

A incorporação do Zn no filme de Cd_{1-x}Zn_xTe aumentou a resistividade do filme de 3,2x10⁴ Ω cm, quando x=0 para 7,43x10⁵ Ω cm quando x=1. Estes valores concordam com os valores de band gap maiores quando Zn é incorporado.

Outro método utilizado para eletrodeposição deste semiconductor com diferentes estequiometrias é o uso de múltiplos pulsos de potencial. Este método foi utilizado por Gandhi *et al.*[56] para eletrodeposição de nanofios de CdZnTe em uma matriz de TiO₂ nanoporoso, em meio de carbonato de propileno. Foram feitos estudos de voltametria cíclica, EDX e DRX, além de tratamento térmico a 350 °C por 1 h. Foi observada a formação do semiconductor com estequiometria Cd_{1-x}Zn_xTe, onde x variou de 0,04 a 0,2, em que a composição foi modificada com o potencial e número de pulsos. Potenciais mais negativos resultaram em aumento no conteúdo de Zn nos filmes, e isto proporcionou o aumento da densidade de portadores de carga nos nanofios. O tratamento térmico diminuiu a densidade de portadores de carga para o valor de 10¹⁵ cm⁻³. Os pulsos de potenciais catódicos e anódicos resultaram no crescimento de nanofios de CdZnTe com condutividade do tipo p.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Estudar o processo de eletrodeposição de Cd ZnTe em condição de codeposição simultânea dos elementos empregando a técnica de cronoamperometria com aplicação de um potencial e também múltiplos saltos potencioestáticos e caracterizar os filmes obtidos quanto à morfologia, composição, microestrutura e propriedade óptica.

2.2. Objetivos específicos

- i) Avaliar o meio de deposição mais adequado dentre tampão acetato pH 4, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,1 mol L⁻¹ e $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L⁻¹ utilizando as técnicas de voltametria cíclica e FEG;
- ii) Estudo voltamétrico no meio de deposição mais adequado utilizando soluções contendo Cd^{2+} , Zn^{2+} e Te^{4+} individualmente e em mistura sobre substrato de Pt e ITO;
- iii) Estudo da influência da concentração das espécies eletrolíticas Cd^{2+} , Zn^{2+} e Te^{4+} na composição, morfologia e propriedade óptica do filme de CdZnTe. Os filmes serão obtidos por cronoamperometria aplicando um potencial suficientemente negativo para depositar as três espécies, de acordo com o estudo voltamétrico;
- iv) Avaliação da morfologia, composição, microestrutura e propriedade óptica dos filmes de CdZnTe eletrodepositados por cronoamperometria utilizando o método de saltos potencioestáticos, que consistirá na aplicação do potencial de redução de cada espécie nas condições estudadas. Estes potenciais serão escolhidos com base no estudo voltamétrico;
- v) Estudar a influência do tratamento térmico em atmosfera de argônio na morfologia e microestrutura dos eletrodepósitos por saltos potencioestáticos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os reagentes, soluções, tipos de eletrodos, equipamentos e o procedimento experimental utilizado neste trabalho.

3.1. Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho e sua procedência encontram-se listados na Tabela 1.

Tabela 1: Procedência dos reagentes.

Reagentes	Procedência
H ₂ SO ₄	Synth
CdSO ₄ .7 H ₂ O	Sigma Aldrich
ZnSO ₄ .7H ₂ O	Sigma Aldrich
TeO ₂	Sigma Aldrich
NH ₄ OH	Quimis
CH ₃ COOH	J.T. Baker
CH ₃ COONa	Vetec
(NH ₄) ₂ SO ₄	Synth
C ₄ H ₄ O ₆ KNa.4H ₂ O	Sigma Aldrich

As massas dos reagentes utilizados para o preparo das soluções foram pesadas em uma balança da marca Denver Instrument modelo APX 200 e as soluções foram preparadas com água destilada purificada por um sistema purificador osmose reversa Os20 LX Farma GEHAKA. Para a solução de TeO₂, devido à sua baixa solubilidade em meio neutro, primeiramente foi preparada uma solução estoque de 10⁻³ mol L⁻¹ em meio de NH₄OH. 0,1 mol L⁻¹. Para o preparo dos diversos banhos de deposição foram adicionadas alíquotas desta solução e a concentração final do TeO₂ na célula foi sempre 1x10⁻⁴ mol L⁻¹. Na Tabela 2 encontram-se listadas as concentrações para as diversas soluções utilizadas no desenvolvimento deste trabalho, as quais foram nominadas de 1 a 15. Cabe ressaltar que para as soluções 2 a 4 e 8 a 11 utilizou-se apenas as espécies isoladas, em meios de ácido sulfúrico e de tartarato de sódio e potássio,

respectivamente. Já as soluções 5 a 7 referem-se aos banhos de deposição onde se utilizou a mistura das três espécies iônicas (Zn^{2+} , Cd^{2+} e Te^{4+}), mantendo as suas concentrações e variando o eletrólito de suporte. Já as soluções 12 a 15 o eletrólito foi mantido constante, bem como a concentração de Te^{4+} e se variou a concentração das espécies Zn^{2+} e Cd^{2+} .

O pH das soluções utilizadas neste trabalho foi medido em um pHmetro da marca Denver instrument modelo modelo UltraBasic 10.

O tampão acetato foi preparado utilizando uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ CH_3COONa e seu pH foi ajustado com CH_3COOH até atingir o pH 4,0. Na Tabela 2 encontram-se também os valores de pH para as soluções onde esta informação é importante.

3.2. Eletrodos e célula eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando uma célula eletroquímica construída em vidro Pyrex[®] de capacidade volumétrica 80 mL e sua tampa foi confeccionada em Teflon[®], com entradas para os três eletrodos, trabalho, auxiliar e referência e para um saturador e um borbulhador. A célula eletroquímica era lavada antes da realização dos experimentos com solução sulfonítrica ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ 1:1) e $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ 3:1, conhecida como solução piranha, em seguida enxaguada abundantemente em água purificada.

Os substratos escolhidos para o desenvolvimento deste trabalho foram Pt e óxido de índio dopado com estanho depositado sobre vidro (ITO). A escolha destes substratos deve-se natureza inerte da Pt na faixa de potencial utilizada e à transparência do ITO, utilizado para a caracterização óptica do filme.

Nos experimentos de voltametria cíclica foi utilizado um disco de Pt policristalina (99,95 %), com área geométrica $0,78 \text{ cm}^2$, embutido em vidro e placas de ITO (procedência Delta Technologies) com área geométrica 1 cm^2 e resistência $\sim 20 \pm 5 \Omega$.

Tabela 2: Relação das soluções eletrolíticas utilizada no desenvolvimento do trabalho e suas respectivas concentrações.

	CdSO₄	ZnSO₄	TeO₂	CH₃COONa	(NH₄)₂SO₄	C₄H₄O₆KNa	H₂SO₄	pH
mol L ⁻¹								
Solução 1							0,5	0,3
Solução 2	2x10 ⁻²						0,5	0,3
Solução 3		2x10 ⁻²					0,5	0,3
Solução 4			1x10 ⁻⁴				0,5	0,3
Solução 5	5x10 ⁻³	5x10 ⁻³	1x10 ⁻⁴	0,1				5,6
Solução 6	5x10 ⁻³	5x10 ⁻³	1x10 ⁻⁴		0,1			9,4
Solução 7	5x10 ⁻³	5x10 ⁻³	1x10 ⁻⁴			0,5		10,6
Solução 8	5x10 ⁻³					0,5		10,6
Solução 9		5x10 ⁻³				0,5		10,6
Solução 10			1x10 ⁻⁴			0,5		10,6
Solução 11	1x10 ⁻³	2x10 ⁻³	1x10 ⁻⁴			0,5		10,6
Solução 12	2x10 ⁻³	1x10 ⁻³	1x10 ⁻⁴			0,5		10,6
Solução 13	1x10 ⁻³	1x10 ⁻³	1x10 ⁻⁴			0,5		10,6
Solução 14	5x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴			0,5		10,6
Solução 15	5x10 ⁻⁴	5x10 ⁻³	1x10 ⁻⁴			0,5		10,6

Para a caracterização física dos filmes foram utilizados os mesmos eletrodos de ITO e placas de Pt (99,95%) de área geométrica 0,25 cm². Como eletrodo auxiliar foi utilizada uma rede de platina de área 3 cm² (99,95%) e o eletrodo de referência foi o Ag/AgCl/Cl⁻ saturado.

3.3. Técnicas e Equipamentos

As técnicas eletroquímicas utilizadas foram: voltametria cíclica e cronoamperometria. A primeira com o objetivo de avaliar o comportamento dos elementos nas condições estudadas, onde se variou o potencial de inversão e a velocidade de varredura de potenciais. A segunda técnica foi utilizada para obter os filmes finos por codeposição dos três elementos em um ou em vários potenciais. Estas duas técnicas foram realizadas utilizando-se um Bipotenciostato modelo PGSTAT30 (Autolab) acoplado a um microcomputador.

Todos os filmes obtidos sobre Pt e ITO, preparados em triplicata, foram analisados por um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução-FEG-Supra 35 ZEISS. A caracterização química dos filmes foi feita por análises de EDX, EDAX Genesis Apex 4.

Para avaliação da estrutura e cristalinidade dos filmes foi utilizada a técnica de DRX. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios-X Siemens AXS Analyticas X-Ray Systems Siemens D 5005- em 40kV e 40 mA, com radiação do tubo de cobre comprimento de onda 1.54056 Å. Operando com um passo de 0,0033° e velocidade de 2 ° min⁻¹. Os difratogramas foram obtidos na região de 2θ compreendida entre 5 a 90°. O programa utilizado para indexação das fases cristalográficas foi o X'Pert High Score. O forno utilizado para o tratamento térmico foi um EDGCON 3P da marca FDG equipamentos.

Um dos estudos mais importantes a ser realizado neste tipo de filme é a caracterização óptica, onde são medidos os valores de band gap dos filmes. Para isto foram realizadas medidas de absorção com os filmes obtidos sobre

substrato de ITO. Estas medidas foram realizadas em um espectrofotômetro UV-vis-NIR Varian modelo Cary 5G.

3.4. Procedimento Experimental

3.4.1. Limpeza dos eletrodos

Antes da realização dos experimentos de voltametria cíclica o eletrodo de disco de Pt era submetido a um procedimento de limpeza e polimento. Inicialmente era polido com lixa de carbetto de silício (procedência Norton[®]) de granulometria de 1200 mesh; em seguida, era polido com pasta de diamante de granulometria de 6 μm (Arotec). Concluído o processo de polimento, o eletrodo era enxaguado em água purificada e em seguida mergulhado em solução sulfonítrica e solução “piranha”. Após isto era novamente enxaguado abundantemente em água purificada.

O substrato de ITO também era submetido a um tratamento de limpeza antes de ser utilizado. Este tratamento consistia em mergulhar os substratos por 1 h, a 80 °C, em uma solução $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 1:1:5 e em seguida eram mantidos mergulhados em água para que a superfície não se tornasse hidrofóbica novamente. Os substratos de ITO não eram reutilizados.

3.4.2. Estudo da estabilidade do ITO em meio ácido

Como esperava-se obter os eletrodepósitos em meio ácido, dado que na literatura este era o meio mais empregados para a deposição de Cd e Te, inicialmente foram realizados estudos quanto à estabilidade do ITO em meio ácido. Com esta finalidade realizou-se alguns experimentos de voltametria cíclica, utilizando a solução 1, com potenciais inicial e final iguais a 0,5 V, potencial de inversão de varredura de -1,0 V e velocidade de varredura de potenciais de 30 mV s^{-1} . Foram feitos 5 ciclos a fim de verificar o comportamento eletroquímico do ITO diante do uso contínuo em meio ácido.

3.4.3. Avaliação do eletrólito de suporte

Foram realizadas uma série de experimentos a fim de determinar qual o melhor eletrólito de suporte para obtenção dos filmes de CdZnTe. Estes experimentos foram realizados utilizando as soluções 5, 6 e 7 descritas na Tabela 2, cujos valores de pH eram 5,6; 9,4 e 10,6, respectivamente.

Foram realizados estudos de voltametria cíclica, onde variou-se o potencial de inversão (E_{inv}) e a velocidade de varredura para todos os meios estudados, segundo as condições estabelecidas na Tabela 3.

Tabela 3: Potencial de inversão (E_{inv}) e velocidades de varredura de potenciais utilizados para os diferentes eletrólitos suporte.

Soluções	E_{inv} / V	$v / mV s^{-1}$
Solução 5 - Tampão acetato	-0,9 a -1,4	5 a 75
Solução 6 - $(NH_4)_2SO_4$	-1,1 a -1,4	5 a 100
Solução 7 - $C_4H_4O_6KNa$	-0,7 a -1,4	5 a 150

Além dos estudos por voltametria cíclica, a influência dos eletrólitos também foi avaliada analisando-se a morfologia, por MEV-FEG, dos filmes depositados em -1,2 V por 15, 30 e 60 min para cada eletrólito de suporte. Após a escolha do melhor eletrólito de suporte para deposição dos filmes CdZnTe, que foi o tartarato de sódio e potássio, foram realizados estudos mais detalhados neste meio.

Primeiramente efetuou-se um estudo voltamétrico dos elementos individualmente (Cd, Zn e Te) e em mistura para as soluções 8, 9, 10 e 7, respectivamente, descritas na Tabela 2, respectivamente. As condições de potenciais e velocidades de varreduras estudadas para cada elemento encontram-se nas Tabelas 4 e 5, para Pt e ITO, respectivamente.

Tabela 4: Condições experimentais para as voltametrias cíclicas utilizando eletrodo de Pt.

Soluções	E_{inv} / V	$v / mV s^{-1}$
Solução 7 – $Cd^{2+} + Zn^{2+} + Te^{4+}$	-1,0 a -1,3	5 a 150
Solução 8 - Cd	-0,7 a -1,1	5 a 200
Solução 10 - Zn	-0,9 a -1,2	5 a 200
Solução 11 - Te	-0,3 a -1,1	5 a 200

Tabela 5: Condições experimentais para as voltametrias cíclicas utilizando eletrodo de ITO.

Soluções	E_{inv} / V	$v / mV s^{-1}$
Solução 7 - Cd+Zn+Te	-0,9 a -1,6	5 a 200
Solução 8 - Cd	-0,9 a -1,4	5 a 150
Solução 10 - Zn	-1,2 a -1,4	5 a 100

3.4.4. Obtenção dos filmes de CdZnTe

Depois de estabelecida as condições de deposição dos elementos individuais e em conjunto por voltametria cíclica, partiu-se para a obtenção dos filmes semicondutores propriamente ditos e as análises de suas propriedades.

Estudou-se a modificação da concentração dos íons precursores dos elementos em solução com o objetivo de variar a composição dos filmes semicondutores. Para este estudo foram utilizadas as soluções 11, 12, 13 e 14 descritas na Tabela 2 e os eletrodos de Pt e ITO. Os filmes foram eletrodepositados por cronoamperometria, utilizando um potencial de -1,2 V por 1 h e analisados por FEG, EDX e UV-vis.

Um segundo estudo foi realizado utilizando-se outra metodologia a fim de variar a composição dos filmes. Neste caso foram usados múltiplos saltos potencioestáticos para a deposição dos filmes ao invés de um único potencial.

Os potenciais de deposição para cada um dos elementos foi escolhido com base nos potenciais dos picos de redução de cada elemento

obtidos nos estudos de voltametria cíclica. Estes potenciais foram aplicados por diferentes tempos de deposição nas condições estabelecidas nas Tabelas 6 e 7, onde para as programações estabelecidas na Tabela 6 foi utilizada a solução 7 e os substratos Pt e ITOe para as programações da Tabela 7 foram utilizadas as soluções 14 e 15 e como substrato ITO.

Tabela 6: Condições de tempo e potencial utilizadas para os saltos potencioestáticos, utilizando a solução 7. Sobre superfície de Pt e ITO.

Elementos	E_{dep}/V	Salto 1	Salto 2	Salto 3	Salto 4
Tempo/min					
Te	-0,2	5	3	15	5
Cd	-0,9	10	12	10	15
Zn	-1,2	15	15	5	10

Tabela 7: Condições de tempo e potencial utilizadas para os saltos potencioestáticos, utilizando as soluções 14 e 15. Sobre superfície de ITO.

Elementos	E_{dep}/V	Salto 1	Salto 2	Salto 3
Tempo/min				
Te	-0,2	5	10	1
Cd	-0,9	3	3	3
Zn	-1,2	22	17	26

Os filmes obtidos sobre Pt e ITO foram analisados quanto à sua morfologia, por FEG, composição, por EDX, e estrutura, por DRX. Para o caso do ITO também foi analisada a propriedade óptica dos filmes, por UV-vis. Os filmes obtidos sobre ITO em solução 15 foram tratados termicamente em atmosfera de argônio por 1 h. Em seguida, foram analisados por DRX.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação da limpeza do substrato de Platina

A limpeza eletroquímica da superfície de Pt foi realizada a fim de garantir um total desbloqueio dos sítios ativos e assim obter uma melhor deposição do material estudado. A limpeza foi realizada como descrito na parte experimental, ciclando o eletrodo em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ até a obtenção de um perfil estável e com os processos característicos da platina neste meio. Para isto foi utilizado um potencial inicial (E_i) e final (E_f) de $-0,2 \text{ V}$ e de inversão de $1,4 \text{ V}$. Na Figura 2 é apresentado o voltamograma obtido após o processo de limpeza do eletrodo de Pt.

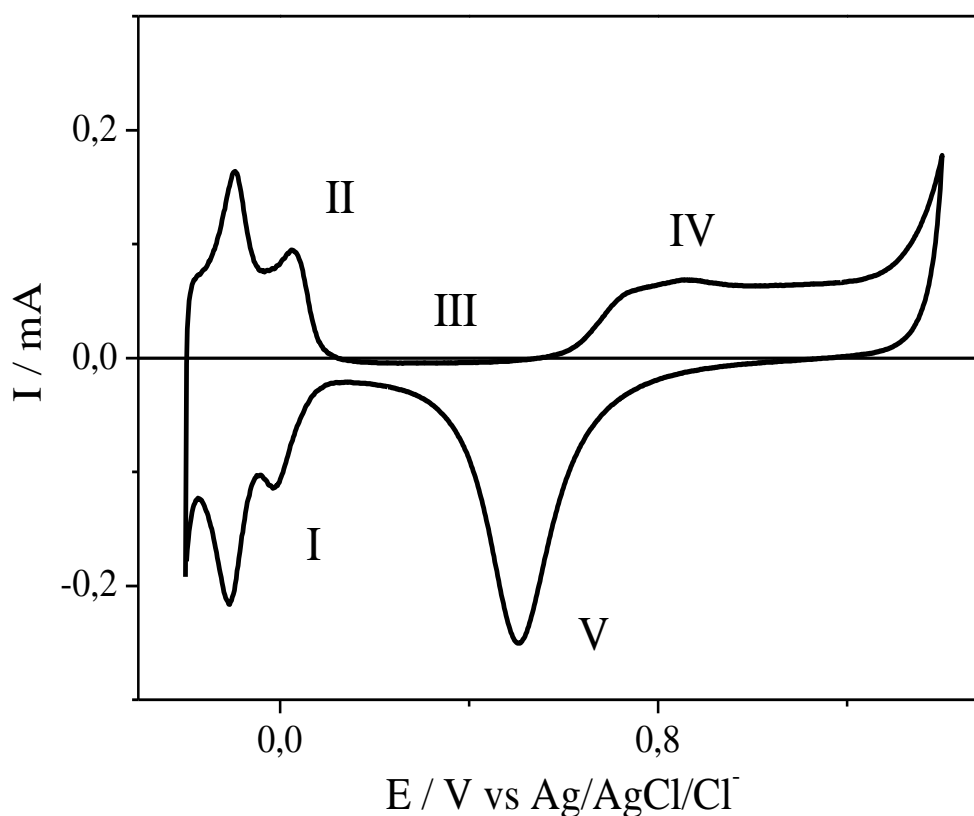


Figura 2: Voltamograma cíclico obtido solução 1 (H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), sobre substrato de Pt, com $E_i = E_f = -0,2 \text{ V}$ e $E_{inv} = 1,4 \text{ V}$ e, e com $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Resultados e discussão

Foram observados os processos característicos para Pt em meio ácido, que são: I) adsorção de hidrogênio atômico, II) dessorção de hidrogênio, III) região da dupla camada elétrica, IV) região de adsorção de oxigênio e formação do PtO e V) redução do PtO, muito bem definidos [57].

O fato de se obter este perfil estável e com os picos bem definidos indica que o eletrodo de Pt encontrava-se apto ao uso e sua área superficial pode ser determinada considerando a área (carga) dos picos da reação de dessorção de uma monocamada de hidrogênio atômico [58]. A carga associada à reação de dessorção do hidrogênio foi calculada por meio da integração do pico referente a este processo, em que foi obtido um valor de 249,5 μC , que dividido por 210 $\mu\text{C cm}^{-2}$, fornece um valor de área eletroativa de 1,19 cm^2 . Considerando-se a área geométrica do eletrodo de Pt, 0,78 cm^2 , o fator de rugosidade do eletrodo é 1,53, o que está coerente com o tipo de acabamento ao qual o substrato foi submetido.

4.2. Estudo da estabilidade do ITO em meio ácido

Uma análise de perfil voltamétrico utilizando as soluções 2, 3 e 4, onde haviam apenas os elementos isolados em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, foi realizada a fim de determinar o comportamento eletroquímico dos elementos sobre superfície de ITO. Os perfis voltamétricos obtidos a 30 mV s^{-1} encontram-se na Figura 3.

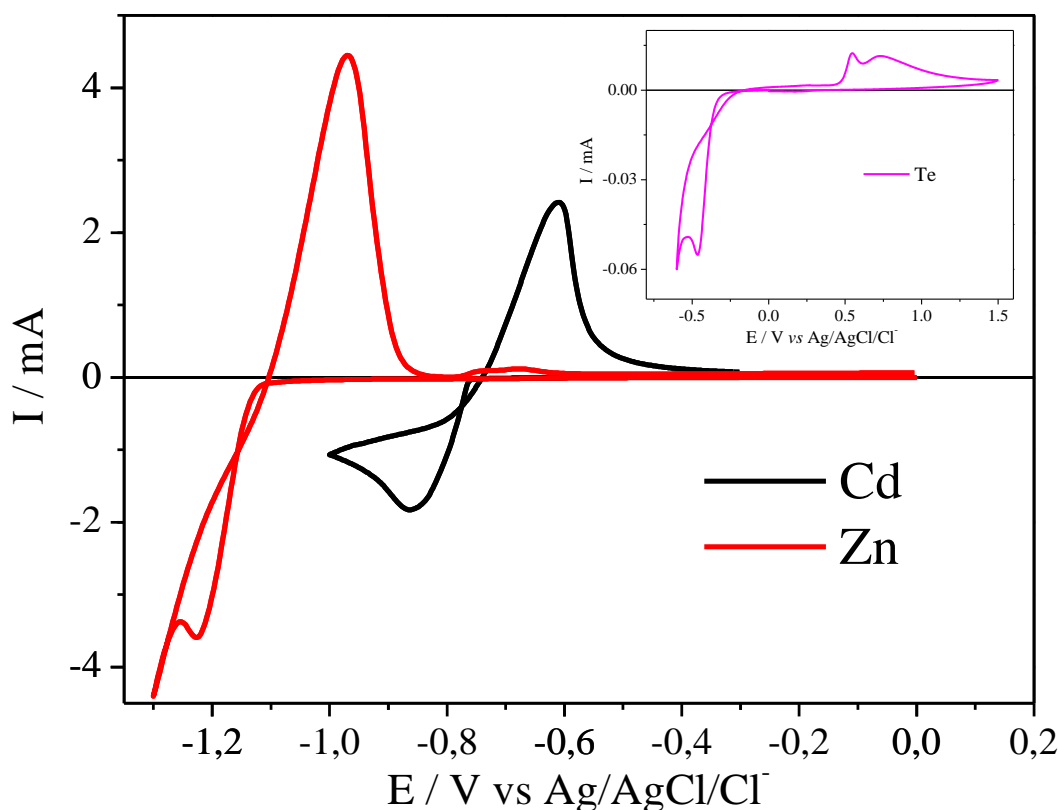


Figura 3: Voltamogramas cíclicos obtidos para solução 2 (CdSO_4 20 mmol L^{-1} + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e solução 3 (ZnSO_4 2 mmol L^{-1} + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$); inserção: solução 4 (TeO_2 $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sobre substrato de ITO, com $v=30 \text{ mV s}^{-1}$.

Os voltamogramas cíclicos obtidos tanto para o Cd quanto para o Zn exibem basicamente um pico catódico, em $-0,86 \text{ V}$ para o Cd e $-1,23 \text{ V}$ para o Zn, atribuídos à deposição das espécies metálicas. Na varredura anódica, o Cd exibe um único pico em $-0,61 \text{ V}$ referente à dissolução do filme. Para o Zn há

Resultados e discussão

um pico anódico bastante pronunciado em -0,97 V e um segundo pico com corrente muito baixa em -0,75 V. O primeiro pico pode ser atribuído à dissolução do filme de Zn e o segundo pode ter se formado devido à oxidação do substrato, como será observado posteriormente [59].

As voltametrias cíclicas referentes ao Te são apresentadas como uma inserção, porque as correntes associadas ao processo redox, para este caso, são muito menores, uma vez que, devido à baixa solubilidade do TeO₂, a concentração Te⁴⁺ era de 1x10⁻⁴ mol L⁻¹.

Para o Te foi registrado um processo catódico, devido à deposição de Te, e dois processos anódicos de mesma amplitude, referentes à dissolução do Te. Na literatura, o processo de redução do Te⁴⁺ neste meio se dá pela reação exibida na Eq. 9. Já para os dois processos anódicos obtidos, baseando-se em estudos da literatura feitos para o Se utilizando microbalança de cristal de quartzo, que apresenta comportamento muito semelhante ao Te, sugere-se que a oxidação do Te ocorra em duas etapas, uma etapa envolvendo 4 elétrons, referente ao processo de potencial mais negativo, e outra envolvendo 2 elétrons, de acordo com as Eq. 10 e 11, respectivamente [42],[60].



Nestes estudos iniciais, os voltamogramas apresentados são todos referentes ao primeiro ciclo e quando os substratos foram reutilizados observou-se uma modificação dos perfis voltamétricos, mesmo após uma limpeza da superfície. Desta forma, tornou-se necessário um estudo mais detalhado quanto à estabilidade do filme de óxido de índio dopado com estanho neste meio de deposição.

Foram realizados alguns testes quanto à estabilidade do substrato de ITO quando utilizado em meio ácido e foram encontradas algumas alterações de

Resultados e discussão

suas propriedades quando este substrato era submetido a um potencial em pH ácido. Estes testes consistiram em uma ciclagem a 30 mV s^{-1} em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Na Figura 4 são apresentados os voltamogramas obtidos.

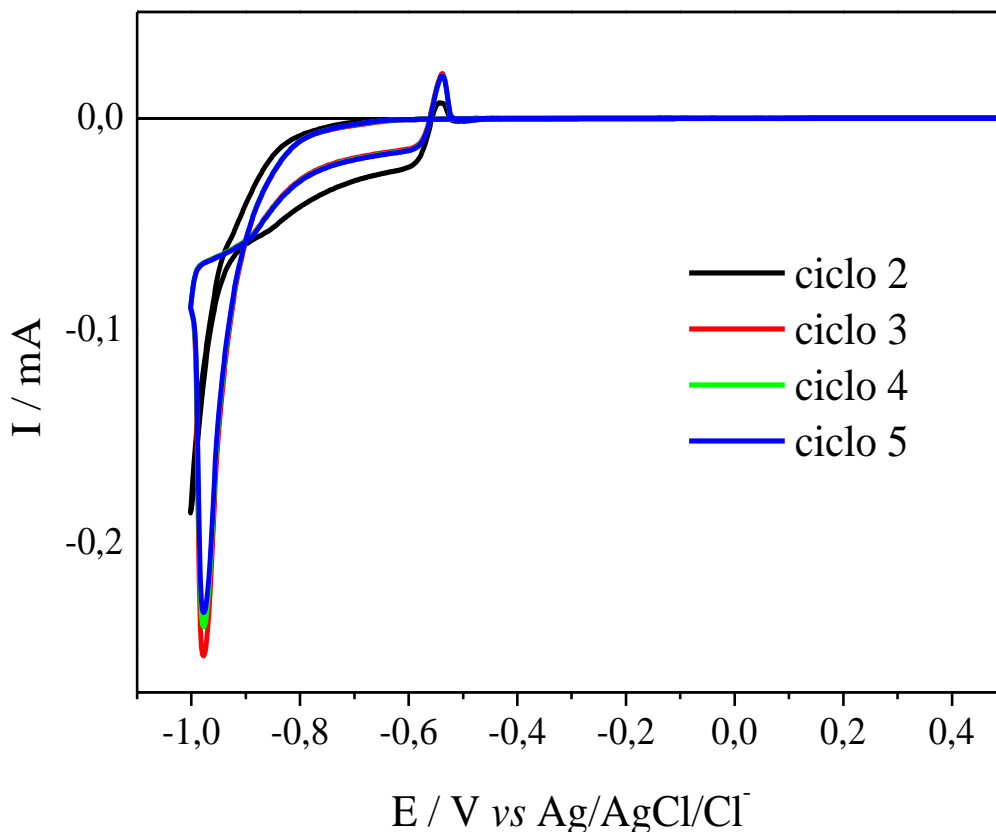


Figura 4: Voltamogramas cíclicos, 2º ao 5º ciclo ,para solução 1 (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sobre substrato de ITO, com potencial de inversão de $-1,0 \text{ V}$ e $v= 30 \text{ mVs}^{-1}$.

Nos voltamogramas apresentados na Figura 4, pode-se observar que à medida que a ciclagem é realizada aparecem dois processos, um catódico (na forma de um patamar) e outro anódico (um pequeno pico) e os valores de suas correntes aumentam à medida que a ciclagem é feita. A solução utilizada é apenas do eletrólito de suporte que, nesta região de potenciais, não sofre processos redox que possam levar à formação de picos. Para o eletrólito de suporte é esperado apenas um aumento exponencial da corrente catódica, em potenciais negativos devido à redução do próton ou da água. Desse modo,

Resultados e discussão

conclui-se que estes processos são referentes a reações que ocorrem com o substrato. Senthilkumar *et al.* afirmam que há uma mudança na composição química do filme após uma ciclagem em meio ácido, ocorrendo a redução de Sn^{4+} , observada por XRF (*X-ray fluorescence spectroscopy*). Pela região de potencial em que se observou os processos no voltamograma da Figura 4, isto pode estar acontecendo neste sistema também. Os autores realizaram testes e verificaram que a composição do filme, que originalmente era de In:Sn 86:14, passa a ser de In:Sn 97:3. Assim, havendo alterações de propriedades importantes para o filme, como a aumento da resistividade, diminuição da transmitância e aumento da rugosidade [59].

O pico anódico da Figura 4 se encontra na mesma região do segundo pico anódico da curva do Zn da Figura 3, o que corrobora a idéia de que aquele pico era devido ao substrato, o qual aparece apenas para o Zn, porque, neste caso, os potenciais atingidos na varredura são mais negativos do que para Cd e Te. Desta forma, foi realizado um estudo quanto ao eletrólito suporte mais adequado com valores de pH mais próximos de neutro para a deposição destes filmes.

4.3. Avaliação do eletrólito de suporte

A idéia inicial deste trabalho era fazer a deposição dos filmes de CdZnTe em meio ácido, devido aos trabalhos prévios realizados pelo grupo [60]-61], mas devido à instabilidade do ITO em meio ácido, constatou-se a necessidade de alterar o pH da solução de deposição. Deste modo, foram realizados novos estudos com pH entre 5,2 e 10,6, onde se utilizou diferentes eletrólitos para se obter a variação de pH. Cabe salientar que neste estudo tomou-se o cuidado de escolher pHs e eletrólitos adequados onde as três espécies eram solúveis e estáveis.

Os eletrólitos escolhidos para o estudo foram tampão acetato (pH 4,0), sulfato de amônio (pH 6,7) e tartarato de sódio e potássio (pH 7,2), e quando adicionadas as alíquotas das soluções dos sais, os valores de pH das soluções subiam, respectivamente, para 5,6; 9,4 e 10,6, para cada eletrólito utilizado. Estes estudos foram feitos utilizando as técnicas de voltametria cíclica, FEG e EDX, a fim de verificar qual a melhor condição para deposição do semicondutor CdZnTe.

4.3.1. Tampão acetato

4.3.1.1. Estudo voltamétrico

A técnica de voltametria cíclica foi empregada a fim de determinar o comportamento eletroquímico da mistura dos íons Cd^{2+} , Zn^{2+} e Te^{4+} em meio de tampão acetato pH 4,0, sendo utilizada a solução 5, onde o pH subiu para 5,6 após adição das alíquotas das soluções dos elementos e o substrato utilizado foi Pt.

Os experimentos foram feitos variando o potencial de inversão catódico e a velocidade de varredura de potencial, com os voltamogramas obtidos encontrando-se nas Figura 5 e 6, respectivamente.

Resultados e discussão

Na varredura catódica dos voltamogramas da Figura 5 foi observado um processo em torno de -0,79 V (III), atribuído à deposição massiva do Cd sobre Pt. À medida que o potencial de inversão torna-se mais negativo surge um segundo ombro de redução, em aproximadamente -1,15 V (IV), relacionado à redução de Zn^{2+} a $Zn(0)$, seguido de um aumento exponencial da corrente para valores mais negativos característico da reação de desprendimento do hidrogênio (RDH). Para a varredura anódica observou-se o aparecimento de dois picos de oxidação, V e VI. O processo V, em -0,99 V, refere-se à redissolução do Zn, enquanto o pico em -0,58 (VI) é atribuído redissolução de depósito de Cd. Com o deslocamento de potencial de inversão da varredura catódica para potenciais mais negativos, as correntes associadas aos picos V e VI aumentam, o que é característico dos processos de dissolução de metais, pois há uma maior quantidade de espécies que são reduzidas, aumentando a espessura do filme o que aumenta a carga de dissolução. O fato do par redox Zn/Zn^{2+} (picos IV e V) estarem deslocados em relação ao zero de corrente é porque a RDH ocorre concomitantemente com a deposição e a dissolução do Zn. A corrente catódica associada a este processo é alta e desloca a corrente total para valores negativos.

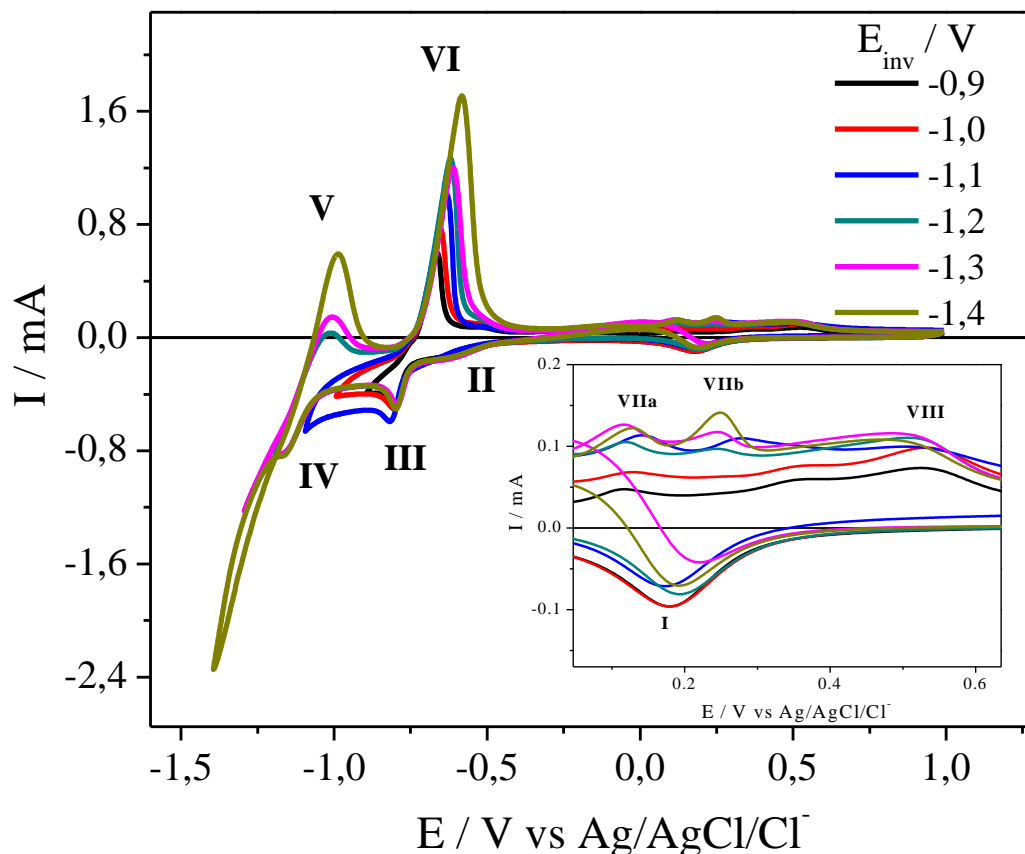


Figura 5: Voltamogramas cíclicos para solução 5 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + TeO_2 0,1 mmol L^{-1} + tampão acetato pH 4) sobre substrato de Pt, com variação do potencial de inversão catódico de -900 a -1400 mV e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Inserção: ampliação da região de potencial do processo redox do Te.

Ainda na Figura 5 tem-se uma ampliação da região de potenciais onde aparecem os picos denominados de I, VII e VIII. Esta região é característica dos processos de redução do íon Te^{4+} e, como a concentração desta espécie é 50 vezes menor que a concentração de Cd^{2+} e Zn^{2+} , as correntes são muito menores.

Os processos catódicos I e II, em aproximadamente 0,18 e -0,55 V, na literatura são atribuídos às reações de redução do Te^{4+} envolvendo 4 e 6 elétrons (Eq. 13 e Eq. 14), respectivamente [62].



Resultados e discussão

Na varredura anódica há uma dependência entre o potencial de inversão e o número de picos anódicos. Quando o potencial de inversão é mais positivo, ou seja, ainda não se atingiu a região de deposição do Zn, aparece um pequeno ombro em 0,15 V (VIIa) e um pico de dissolução mais definido em 0,5 V (pico VIII), que é característico da dissolução do Te. O ombro em VIIa pode estar relacionado com o pico II e este par, que se encontra na região do Cd, poderia ser atribuído à DRS ao invés da redução do Te^{4+} a Te^{2-} [63]. Para as curvas em que o potencial de inversão atinge a região de redução do Zn^{2+} , o pico VIIa fica mais definido e aparece um segundo pico VIIb em 0,22 V. As correntes associadas a estes picos não variaram de modo significativo com o potencial de inversão, como ocorreu para os picos V e VI, e estão em uma região de potenciais mais positivos do que a dissolução de Cd e Zn massivo. Estas características indicam que estes picos podem ser associados a processos de DRS do Cd e do Zn ou à dissolução de alguma fase do composto ternário CdZnTe que possa ter se depositado[64].

Na Figura 6 são exibidos os voltamogramas cíclicos para a variação da velocidade de varredura de potencial, com um potencial de inversão de -1,3 V.

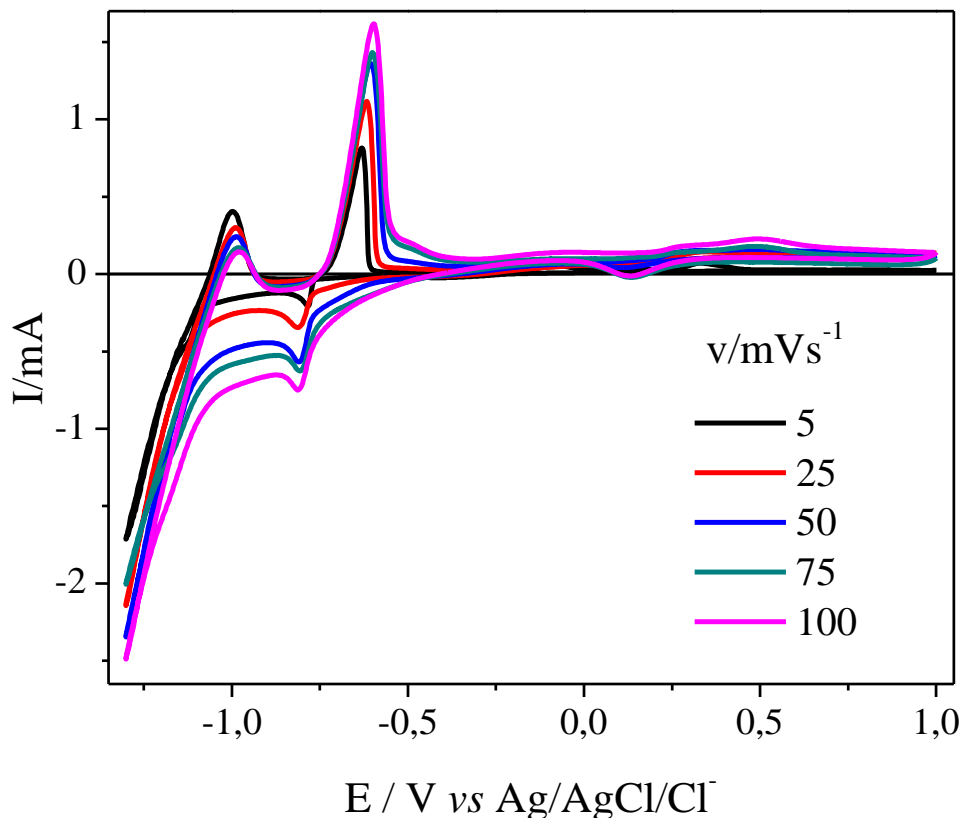


Figura 6: Voltamogramas cíclicos para solução 5 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + TeO_2 $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ + tampão acetato pH 4) sobre substrato de Pt, com variação da velocidade de varredura de 5 a 100 mV s^{-1} e $E_{\text{inv}} = -1,3 \text{ V}$.

Observa-se que não houve variação do número e da forma dos picos com o aumento da velocidade de varredura, apenas um aumento na intensidade de corrente, o que é característico dos processos eletródicos em que envolvem transferência de carga e transferência de massa.

4.3.1.2. Caracterização física

Foram eletrodepositados, sobre Pt, filmes de CdZnTe utilizando a solução 5, no potencial de $-1,2 \text{ V}$ durante 15, 30 e 60 min. Este potencial foi escolhido com base nos voltamogramas da Figura 5, onde se garantia que as três espécies poderiam ser reduzidas. Observou-se que, de modo geral, que os filmes obtidos apresentaram-se pouco aderentes à superfície. Na Figura 7 são

Resultados e discussão

apresentadas as imagens de FEG dos filmes obtidos em diferentes tempos de deposição.

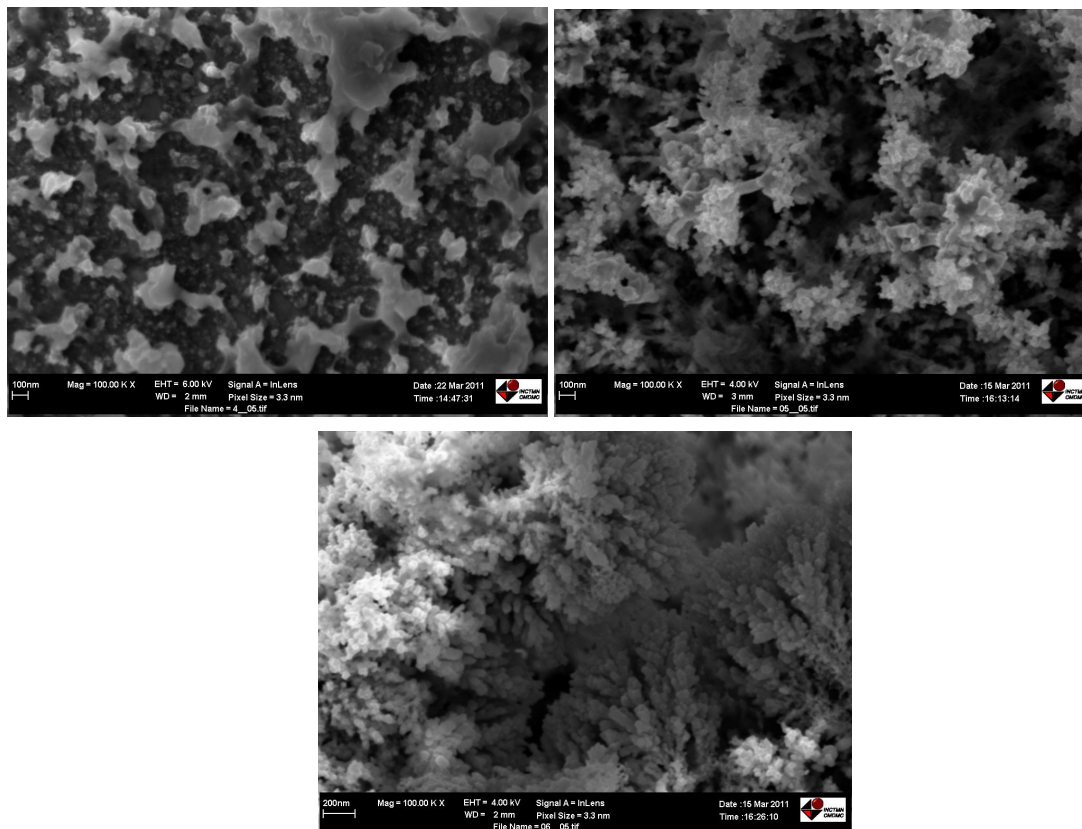


Figura 7: Micrografias para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados partir da solução 5 (CdSO₄ 5 mmol L⁻¹ + ZnSO₄ 5 mmol L⁻¹ + TeO₂ 0,1 mmol L⁻¹ + tampão acetato pH 4) sobre substrato de Pt, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, aplicando um potencial de -1,2 V por a) 15 min, b) 30 min e c) 60 min. Ampliação: 100.000x.

Pode-se observar na Figura 7 que há uma mudança na morfologia dos filmes à medida que se aumenta o tempo de deposição. Para o tempo de 15 min, observa-se uma região mais escura, que parece ser uma camada inferior, formada por pequenos grãos, característicos de depósitos cristalinos. A camada superior é mais clara e com estruturas maiores e mais lisas na forma de placas superpostas. Para o tempo de 30 min vê-se que a camada superior cresceu mais e recobre grande parte da superfície. Neste caso, a morfologia destas estruturas já não é mais lisa como para o tempo de 15 min, mas do tipo folicular. Já para o

Resultados e discussão

maior tempo de deposição utilizado, 60 min, foi observado que a estrutura superior cresceu muito, recobrando toda a superfície e apresenta uma morfologia do tipo couve-flor, sendo um filme mais volumoso que os demais. Esta morfologia é típica de filmes ricos em Cd ou em Zn [65].

Pelos resultados de micrografia, pode-se concluir que na deposição de CdZnTe tem-se dois processos distintos. Inicialmente, há o crescimento de um depósito granular característico de uma cinética controlada por transferência de carga e depois de um filme rugoso e dendrítico característico de um processo controlado pelo transporte de massa [66]. Isso era esperado dada a baixa concentração dos íons metálicos em solução e por se utilizar eletrodo estacionário. Outro fato que afeta a morfologia é que neste potencial há uma maior influência da RDH.

Este tipo de morfologia observada para estes depósitos pode comprometer as propriedades optoeletrônicas dos semicondutores, dificultando sua aplicação em sistemas fotovoltaicos e diminuindo a eficiência. Pois, normalmente, filmes que apresentam morfologias deste tipo possuem estruturas pouco cristalinas, ou até mesmo amorfas. O que se deseja obter para esta aplicação são filmes uniformes, bem distribuídos por toda a superfície, geralmente, isto é obtido com uma morfologia do tipo granular, com tamanhos de grãos reduzidos, pois, assim, irá se aproximar mais de uma estrutura perfeita, que, para este caso, é o monocristal, pois possibilita uma menor perda de eficiência por recombinação dos pares elétron-buraco [66][17]. Para se ter uma morfologia mais adequada utilizando o tampão acetato como eletrólito suporte o tempo de deposição teria que ser muito menor, mas neste caso a quantidade de filme depositada talvez não fosse suficiente para recobrir toda a superfície. Assim, considerou-se que este meio de deposição mostrou-se inadequado para a finalidade deste trabalho.

4.3.2. Sulfato de amônio

4.3.2.1. Estudo voltamétrico

Uma seqüência experimental semelhante à realizada para o tampão acetato foi feita utilizando sulfato de amônio como eletrólito (solução 6 da Tabela 2). Na Figura 8 encontram-se os voltamogramas cíclicos para a variação do potencial de inversão a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . O comportamento voltamétrico no que se refere ao Zn e ao Cd é muito semelhante ao observado em tampão acetato. O pico de redução de Zn (III) massivo, neste caso, não é observado claramente, pois, como o potencial dos picos de redução foram deslocados para valores mais negativos, a influência da RDH é mais pronunciada. Já o processo redox do Cd (II e V) é claramente observado.

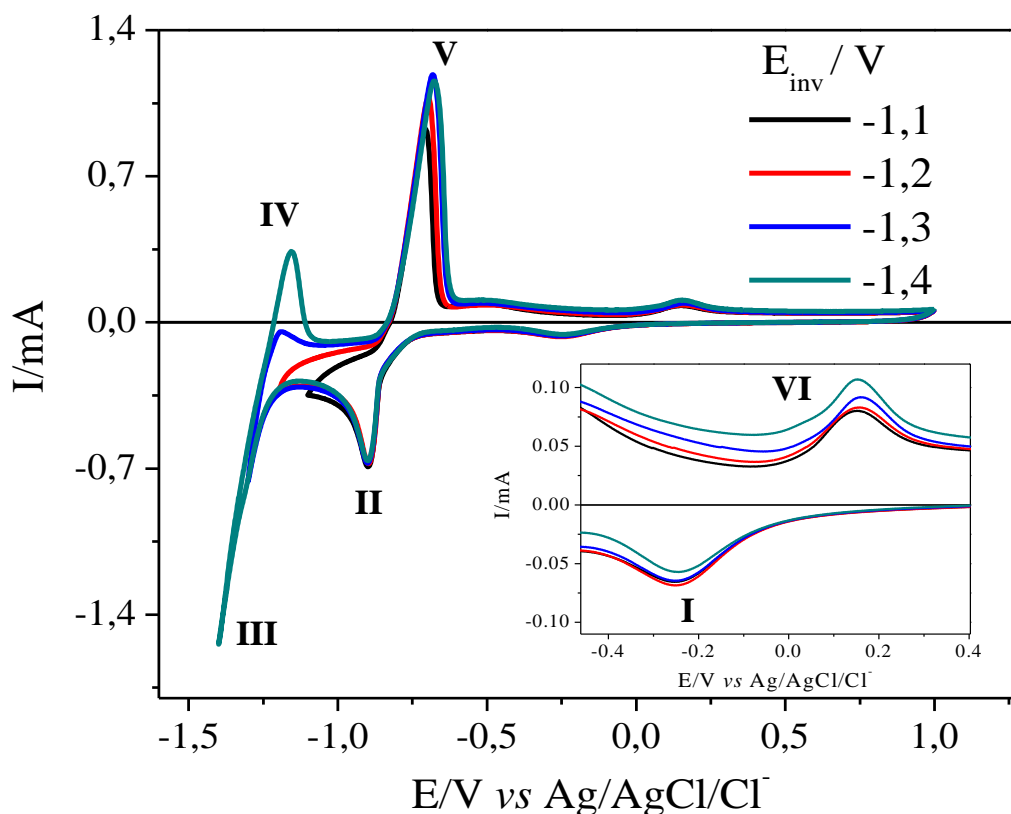


Figura 8: Voltamogramas cíclicos para solução 6 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + TeO_2 $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sobre substrato de Pt, com variação do potencial de inversão catódico de -1100 a -1400 mV e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Inserção: ampliação da região de potencial do processo redox do Te.

Resultados e discussão

Para o Te (inserção da Figura 8) o comportamento observado é diferente daquele obtido em tampão acetato. Na presença de sulfato, tem-se basicamente um par redox na região do Te (I e VI) referente ao processo de deposição e dissolução do Te. Os picos referentes aos processos de DRS do Cd e/ou Zn não são observados. Este fato pode ser devido à variação do pH, que pode dificultar a adsorção das espécies Zn e Cd e assim, o processo de DRS, ou devido à troca do ânion do eletrólito de acetato para sulfato, que pode proporcionar facilidade de adsorção distinta na superfície de Pt [64].

Foram feitos experimentos de voltametria cíclica variando a velocidade de varredura de potencial para a solução 6, e os voltamogramas obtidos encontram-se na Figura 9.

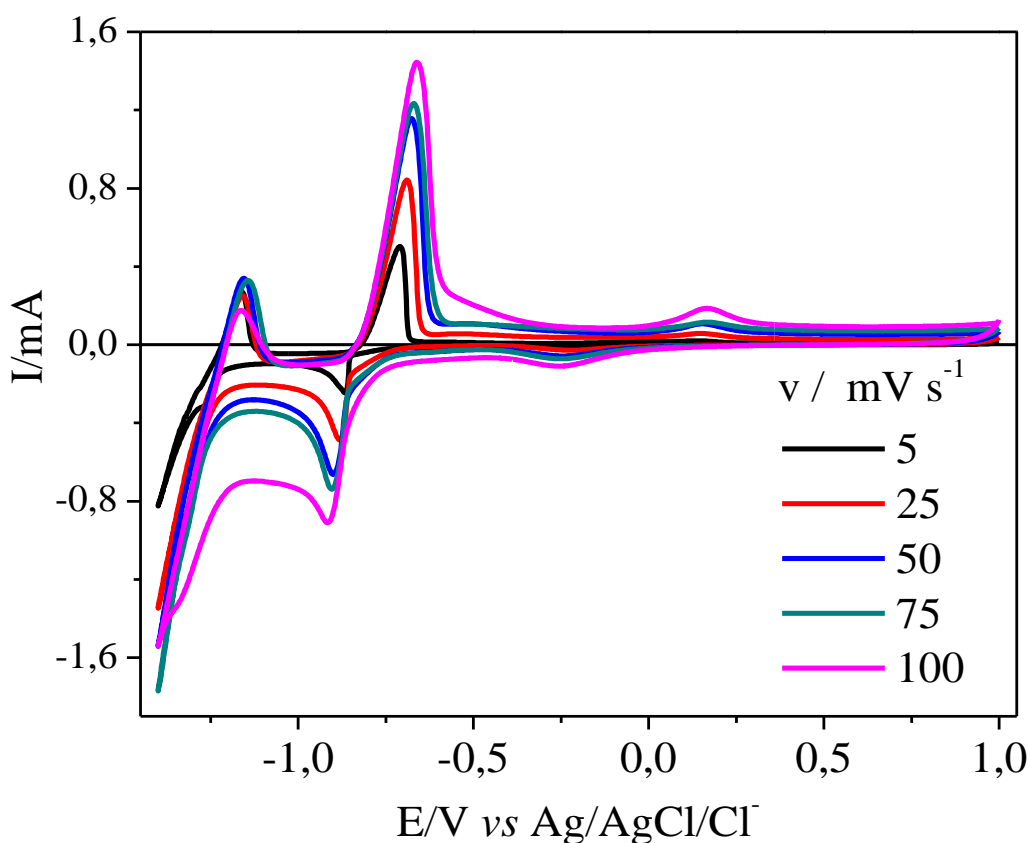


Figura 9: Voltamogramas cíclicos para solução 6 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + TeO_2 0,1 mmol L^{-1} + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,1 mol L^{-1}) sobre substrato de Pt, com variação da velocidade de varredura de 5 a 100 mV s^{-1} e $E_{\text{inv}} = -1400$ mV.

Resultados e discussão

Observou-se que, com o aumento da velocidade de varredura tem-se um aumento nas correntes de deposição e dissolução do Cd. Porém, para o Zn o mesmo não foi observado, uma vez que seu processo de dissolução mantém-se praticamente com a mesma intensidade em todas as velocidades de varredura. Isto indica que a RDH concorre mais significativamente com a deposição de Zn neste meio do que no tampão acetato e a eficiência da corrente de deposição é menor.

4.3.2.2. Caracterização física

Assim como feito para o tampão acetato, foram obtidos filmes de CdZnTe em meio de sulfato de amônio, onde utilizou-se um potencial de deposição de -1,2 V, baseado nos voltamogramas cíclicos neste meio. Este potencial foi aplicado por 15, 30 e 60 min. As imagens de FEG dos filmes obtidos encontram-se na Figura 10.

Nas micrografias exibidas, pode-se observar que, com o aumento do tempo de deposição, tem-se uma mudança nas morfologias obtidas. No tempo de 15 min a morfologia é do tipo folicular e bastante volumoso, características de uma deposição controlada por transporte de massa, assim como ocorreu quando usado tampão acetato em tempos maiores. Já as morfologias obtidas para os filmes depositados durante 30 e 60 min, houve o aparecimento de uma segunda camada mais lisa sobreposta a camada inferior, dificultando a visualização desta camada, o que é uma morfologia típica de filmes ricos em Te [21]. As morfologias obtidas para utilizando este eletrólito sugere que as estruturas que se formaram dificilmente seriam cristalinas, e como exposto anteriormente, para esta aplicação são desejadas estruturas cristalinas, que irão contribuir para uma maior eficiência na conversão de energia. Desta forma, este eletrólito, assim como tampão acetato, mostrou-se inapropriado para a finalidade deste trabalho.

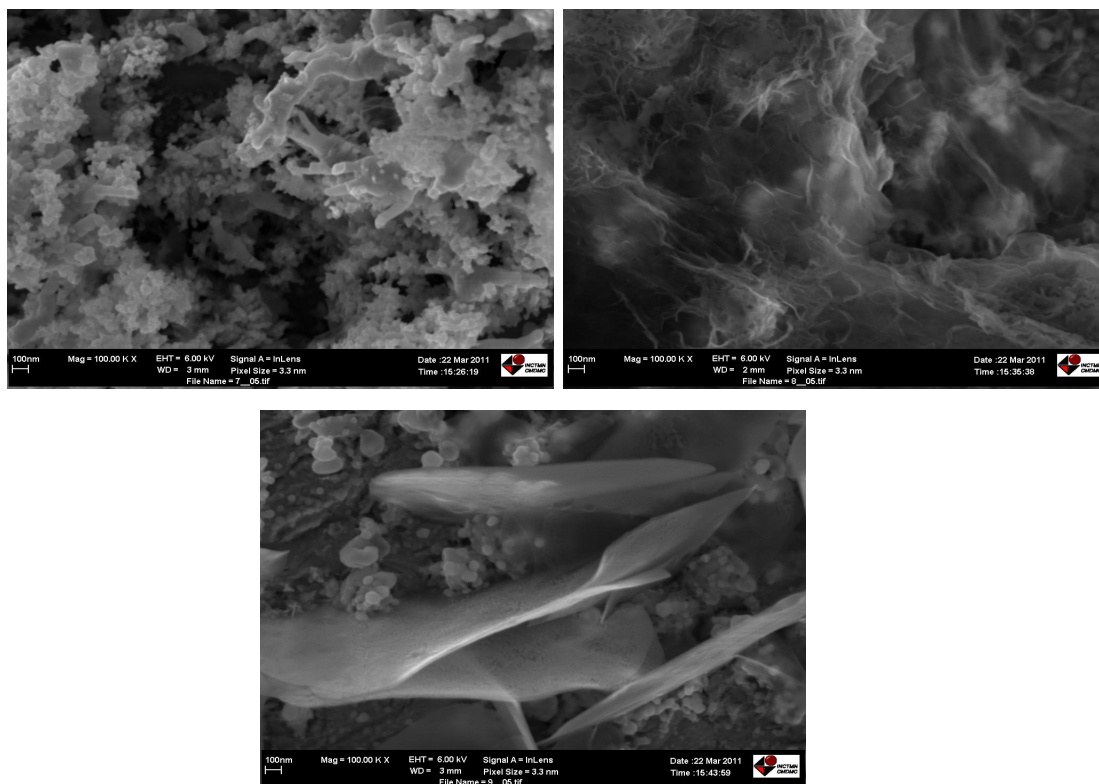


Figura 10: Micrografias para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 6 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + TeO_2 0,1 mmol L^{-1} + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,1 mol L^{-1}) sobre substrato de Pt, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, aplicando um potencial de -1,2 V por a) 15 min, b) 30 min e c) 60 min. Ampliação: 100.000x.

4.3.3. Tartarato de sódio e potássio

4.3.3.1. Estudo voltamétrico

Na Figura 11 são exibidos os voltamogramas cíclicos obtidos em meio de tartarato para a solução 7, variando-se o potencial de inversão catódico para o eletrodo de Pt a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Como pode ser visto neste meio, o comportamento dos picos anódicos e catódicos é muito distinto do observado para os outros dois eletrólitos. Neste caso, as correntes dos picos de dissolução e de deposição para as três espécies são muito semelhantes e tem pouca influência do potencial de inversão. O pico de redução do Zn^{2+} , como

Resultados e discussão

no caso do sulfato, não se define muito bem devido à RDH, mas a sua deposição é comprovada pelo pico de dissolução (IV).

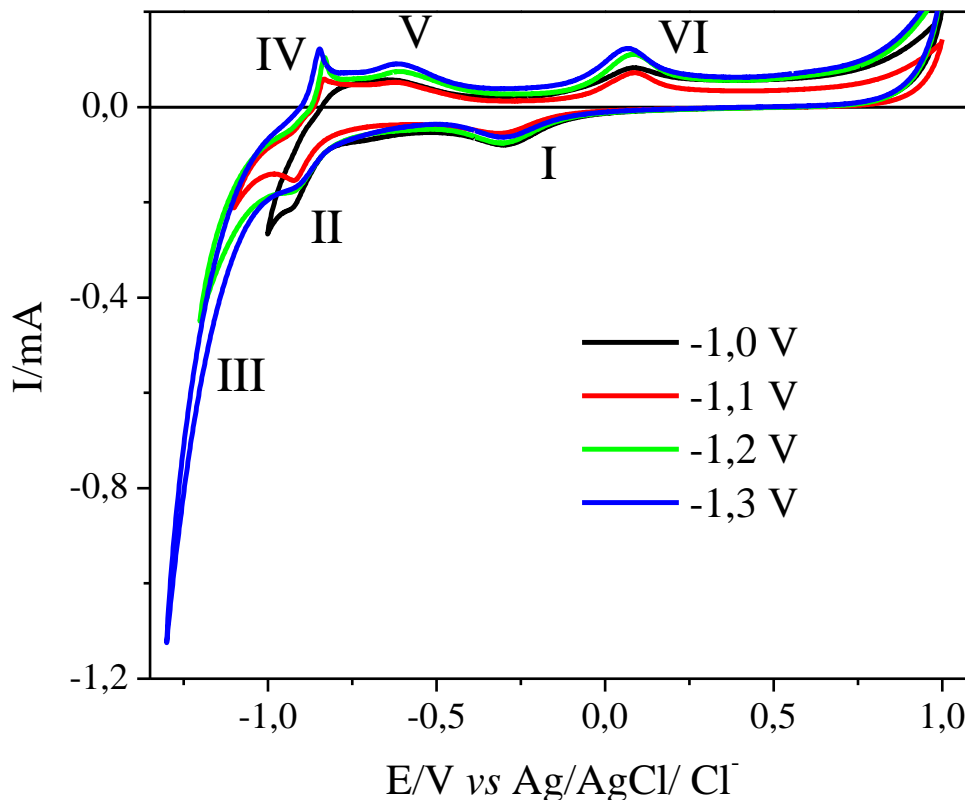


Figura 11: Voltamogramas cíclicos para solução 7 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + TeO_2 $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sobre substrato de Pt, com variação do potencial de inversão catódico de -1000 a -1300 mV e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Inserção: ampliação da região de potencial do processo redox do Te.

Também pode-se observar que os processos de dissolução de Cd e Zn ocorrem em potenciais mais próximos, ou seja, o intervalo de potencial entre os dois picos é menor. Esse comportamento pode ser devido ao processo de complexação das espécies Zn^{2+} e/ou Cd^{2+} em solução, o que desloca o potencial de redução destas espécies facilitando a codeposição, além de diminuir a corrente de redução por se ter uma menor quantidade de espécies disponíveis e ainda pode diminuir a velocidade do processo.

Foi estudada também a influência da velocidade de varredura de potencial para a solução 7, onde as velocidades foram variadas entre 5 e 150 mV s^{-1} , os voltamogramas obtidos estão apresentados na Figura 12.

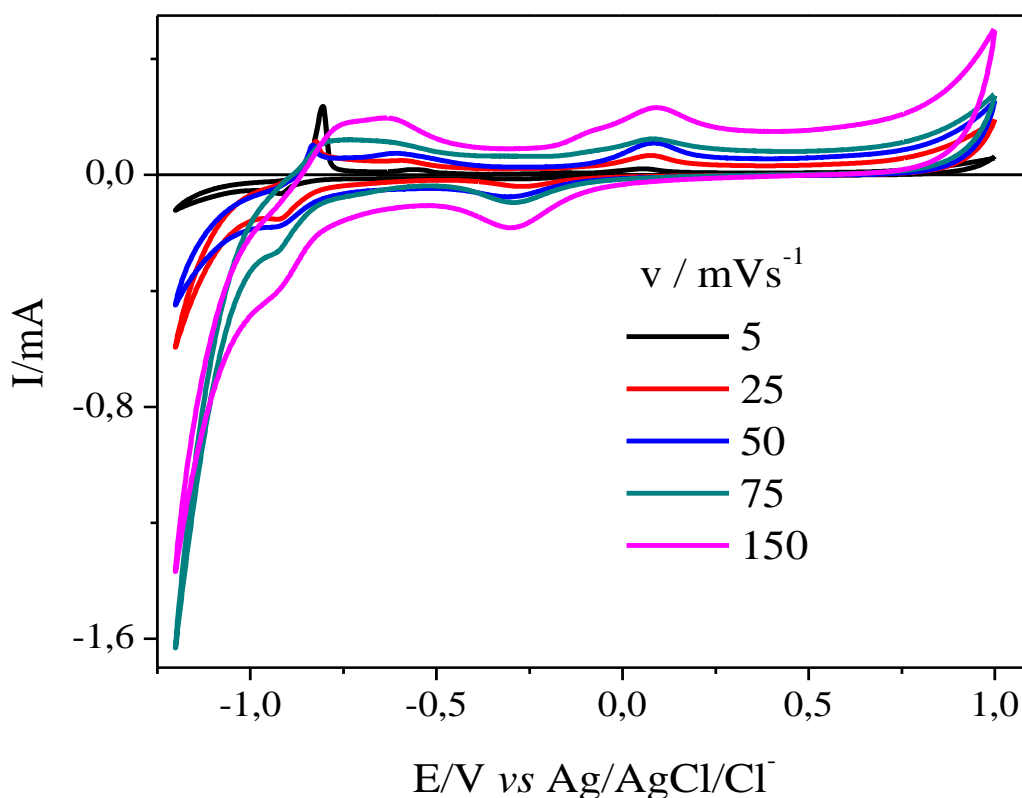


Figura 12: Voltamogramas cíclicos para solução 7 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + TeO_2 $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sobre substrato de Pt, com variação da velocidade de varredura de 5 a 150 mV s^{-1} e $E_{\text{inv}} = -1400 \text{ mV}$.

O perfil voltamétrico na Figura 12 varia significativamente para os dois extremos de velocidade, o que não tinha sido observado para os outros eletrólitos. Para a velocidade de varredura mais baixa, de 5 mV s^{-1} , foi observada uma melhor definição do processo de dissolução do Zn e em altas velocidades (150 mV s^{-1}) este processo praticamente não aparece. Estes dados corroboram com as hipóteses discutidas anteriormente, de que a cinética de deposição neste caso era mais lenta devido à complexação das espécies.

4.3.3.2. Caracterização física

Foram eletrodepositados filmes finos de CdZnTe sobre Pt utilizando a solução 7. aplicando-se um potencial de -1,2 V por 15, 30 e 60 min. Na Figura 13 são apresentadas as micrografias de FEG destes filmes.

No tempo de 15 min foi obtido um filme com morfologia do tipo agulha com distribuição uniforme na superfície. Quando o tempo de deposição foi de 30 min, observou-se uma morfologia do tipo granular e compacta, uniformemente distribuída em toda a superfície, característico de cinética controlada por transferência de carga. Este fato corrobora com os dados de voltametria, em que a cinética neste meio é mais lenta.

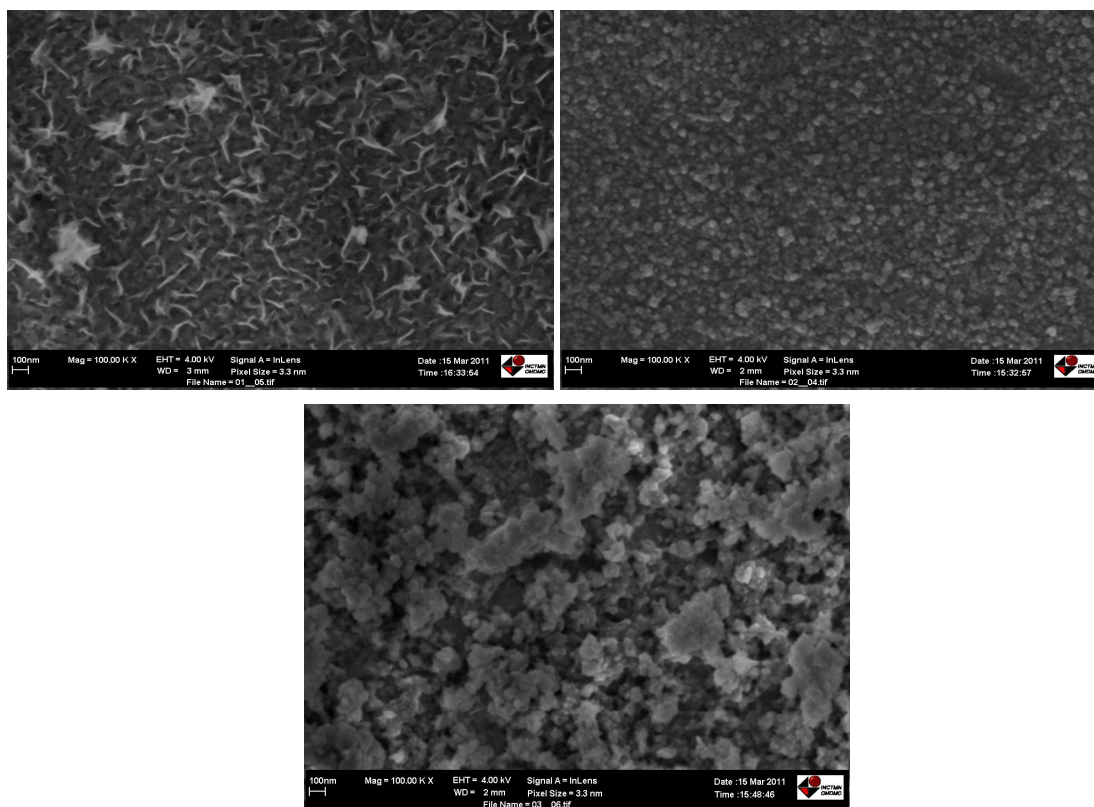


Figura 13: Micrografias para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 7 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + TeO_2 0,1 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}) sobre substrato de Pt, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, aplicando um potencial de -1,2 V por a) 15 min, b) 30 min e c) 60 min. Ampliação: 100.000x.

Resultados e discussão

Para o tempo de 60 min, já se tem uma superfície mais rugosa e menos homogênea, com um depósito tendendo a um crescimento dendrítico. Estas características são típicas de um processo controlado por transporte de massa .

Diferente dos filmes obtidos em tampão acetato e sulfato de amônio, os filmes obtidos em tartarato de sódio e potássio com um tempo de deposição de 30 min apresentam-se homogêneos, compactos e com estruturas cristalinas, mostrando um crescimento ordenado do filme, características importantes para aplicação dos depósitos de CdZnTe.

Com base nos resultados de voltametria cíclica e de FEG, pode-se concluir que o eletrólito de suporte tartarato de sódio e potássio se mostrou mais adequado para a obtenção de filmes de CdZnTe e que a mudança do eletrólito altera significativamente a cinética do processo de redução das espécies.

Após a definição do eletrólito de suporte a ser utilizado para a eletrodeposição do composto CdZnTe, foram realizados outros estudos mais detalhados neste meio. Foram realizados experimentos de voltametria cíclica para cada um dos elementos separadamente e na mistura, sobre Pt e ITO e feita a caracterização física, química e óptica de filmes obtidos em um único potencial e por múltiplos saltos potencioestáticos em diferentes composições de solução eletrolítica.

4.4. Estudo voltamétrico das espécies Zn^{2+} , Cd^{2+} e Te^{4+} em meio de tartarato de sódio e potássio

4.4.1. Cádmio sobre Pt

Na Figura 14 encontram-se os voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Pt obtidos a 50 mV s^{-1} na solução 8, com o potencial de inversão variando de -0,7 a -1,1 V. Na região catódica dos voltamogramas é observado um pico em -0,85 V correspondente ao processo de redução de Cd^{2+} para Cd^0 .

Resultados e discussão

Com a variação de potencial catódico de inversão há um aumento da corrente de pico de dissolução de Cd massivo, o que é característico de processo de deposição e dissolução de metais. Na varredura anódica aparece um primeiro pico em $-0,75$ V, atribuído ao processo de dissolução de Cd a Cd^{2+} .

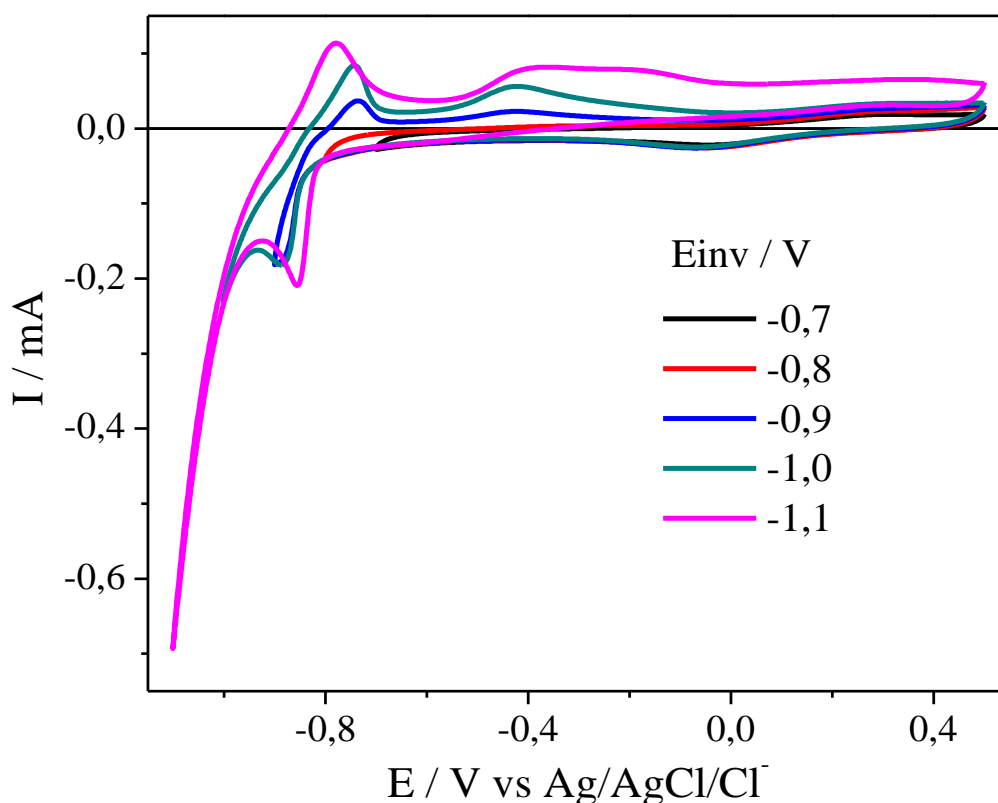


Figura 14: Voltamogramas cíclicos para solução 8 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sobre substrato de Pt, com variação do potencial de inversão catódico de -700 a -1100 mV e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Em valores mais positivos de potencial aparece outro processo anódico, em aproximadamente $-0,4$ V. Na literatura, ainda não é relatado o surgimento deste processo neste meio; entretanto, a sugestão é que seja um processo relativo à DRS do Cd, que já está bem estabelecida para outros meios [63], pois ocorre em potenciais mais positivos que a deposição massiva.

Na Figura 15 encontram-se os voltamogramas cíclicos obtidos na presença de Cd^{2+} em diferentes velocidades de varredura. Pode-se observar nesta

Resultados e discussão

figura que se tem os mesmos picos de redução e oxidação relatados anteriormente. Há um aumento da corrente e um deslocamento do pico catódico para potenciais mais negativos com o aumento da velocidade de varredura de potencial, o que é característico de processo de eletrodeposição onde se forma uma nova fase.

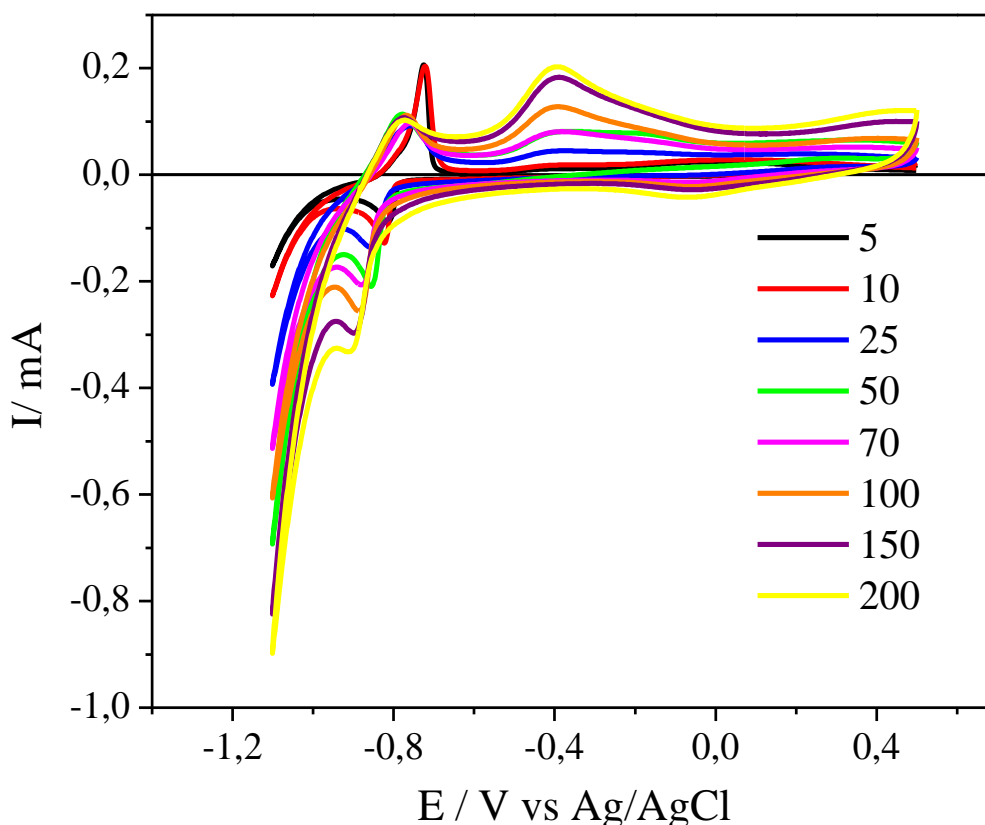


Figura 15: Voltamogramas cíclicos para solução 8 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}) sobre substrato de Pt, com variação da velocidade de varredura de 5 a 200 mV s^{-1} e $E_{\text{inv}} = -1100$ mV.

Para os picos anódicos, o que se tem é uma forte influência da velocidade de varredura na forma, corrente e potencial dos picos de dissolução. Como pode ser observado, o pico correspondente à dissolução do filme massivo de Cd tem uma melhor definição a baixas velocidades de varredura, enquanto o processo referente à DRS do Cd define-se melhor a altas velocidades de varredura. A deposição de Cd em DRS é um processo que ocorre por adsorção e, portanto, que envolve uma pequena variação de energia e, logo, ocorre mais

Resultados e discussão

rapidamente. Já a deposição massiva envolve a etapa de nucleação e de crescimento. A etapa de nucleação exige uma maior quantidade de energia, pois há nucleação de uma fase em um substrato de natureza diferente. Desse modo, este processo é mais lento e por isso é mais bem definido em baixas velocidades de varredura.

4.4.2. Cádmio sobre ITO

Um estudo similar ao feito em superfície de Pt foi feito para o eletrodo de ITO, também utilizando a solução 8. O potencial de inversão foi variado de -0,9 V a -1,4 V a uma velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} e os voltamogramas obtidos encontram-se na Figura 16.

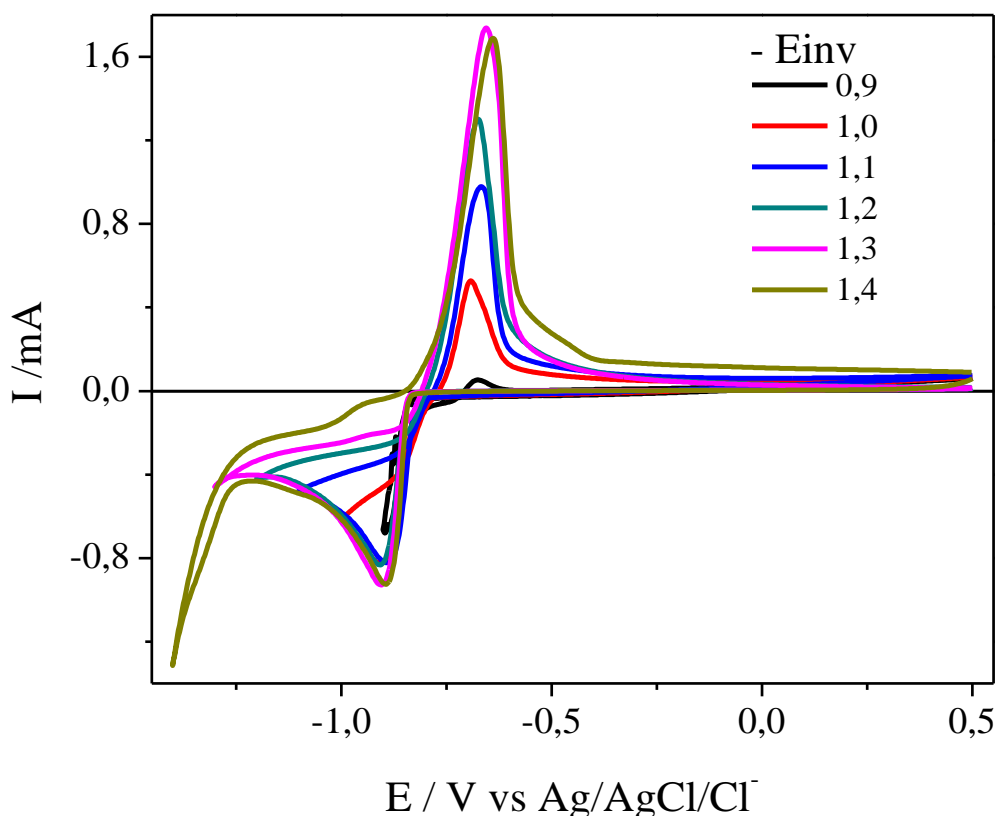


Figura 16: Voltamogramas cíclicos para solução 8 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sobre substrato de ITO, com variação do potencial de inversão catódico de -900 a -1400 mV e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Resultados e discussão

Observa-se um processo de redução do Cd(II) em torno de -0,9 V e um processo de dissolução de Cd metálico em torno de -0,64 V. Como pode ser observado, os processos redox do cádmio mostraram-se melhor definidos sobre superfície de ITO e a deposição de Cd em DRS não ocorreu neste substrato.

Comparando-se os potenciais dos picos catódicos e anódicos nas Figuras 14 e 16 observa-se que o processo de redução do Cd^{2+} ocorre em potencial mais negativo e a dissolução em potencial mais positivo sobre a superfície de ITO. Deste modo, pode-se concluir que a deposição e dissolução de Cd sobre Pt é facilitada em relação ao ITO. Com o aumento do potencial de inversão mais espécies de Cd são reduzidas, havendo um aumento na corrente de dissolução. Porém, isto só ocorre até o potencial de -1,3 V; após este há uma forte influência da RDH e a eficiência do processo diminui.

Foi estudada também para este sistema a influência da variação da velocidade de varredura de potencial, onde as velocidades foram variadas de 5 a 150 mV s^{-1} . Os voltamogramas encontram-se na Figura 17. Observa-se que não há variação do perfil voltamétrico do metal com a variação da velocidade como ocorreu para a Pt. Isto poderia ser explicado pelo fato da DRS do Cd não ocorrer sobre ITO.

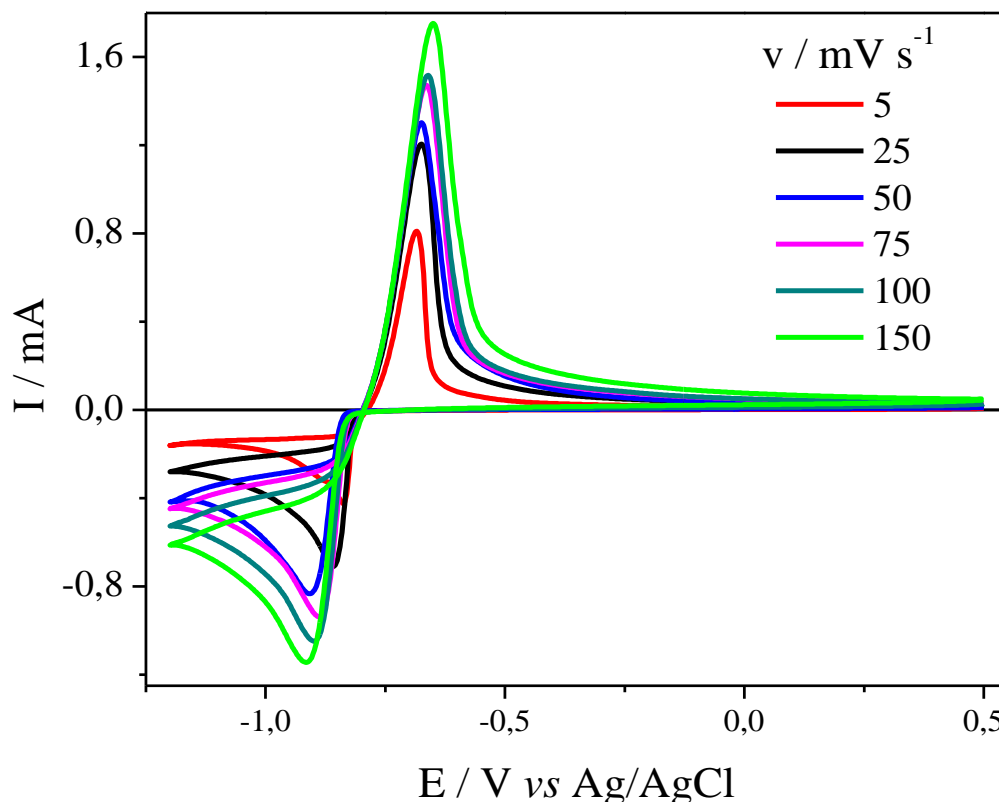


Figura 17: Voltamogramas cíclicos para solução 8 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}) sobre substrato de ITO, com variação da velocidade de varredura de 5 a 150 mV s^{-1} e $E_{\text{inv}} = -1200$ mV.

4.4.3. Zinco sobre Pt

Foram realizados experimentos de voltametria cíclica utilizando a solução 9 em diferentes potenciais de inversão e velocidades de varredura sobre superfície de Pt. Na Figura 18 encontram-se os voltamogramas cíclicos para a variação do potencial de inversão, de -0,9 a -1,2 V, com a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Não foi observada uma boa definição dos picos de redução e oxidação neste substrato, sendo registrado apenas um ombro em aproximadamente -0,42 V, atribuído à dissolução do Zn depositado em DRS [64], uma vez que seu processo de dissolução massiva apareceria em torno de -1,0 V.

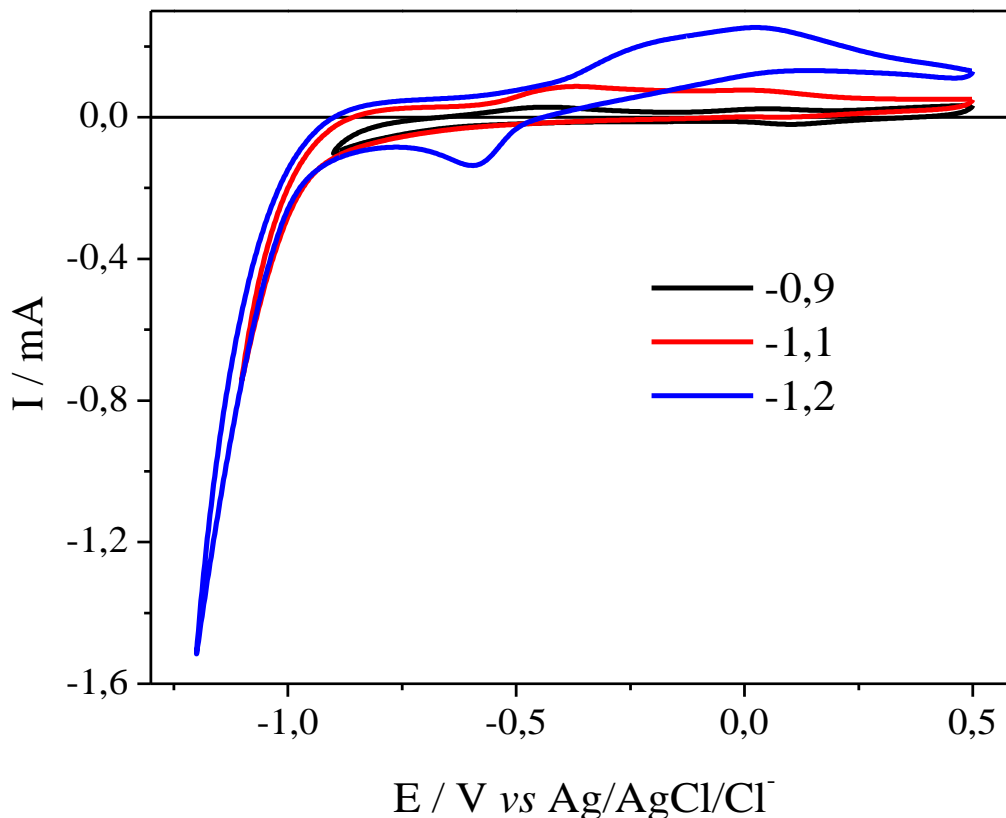


Figura 18: Voltamogramas cíclicos para solução 9 (ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}) sobre substrato de Pt, com variação do potencial de inversão catódico de -900 a -1200 mV e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Para o potencial de inversão de -1,2 V observou-se um aumento das correntes anódicas do processo na região de -0,1 V. Este processo anódico não era esperado e pode ser devido a alguma impureza proveniente do eletrólito ou resíduo de limpeza do eletrodo. Esta região de potenciais é característica de adsorção de espécies orgânicas ou inorgânicas provenientes do eletrólito.

Na Figuras 19 é mostrada a influência da velocidade de varredura de potencial na deposição do Zn sobre superfície de platina, onde a velocidade de varredura de potencial foi variada de 5 a 200 mV s^{-1} .

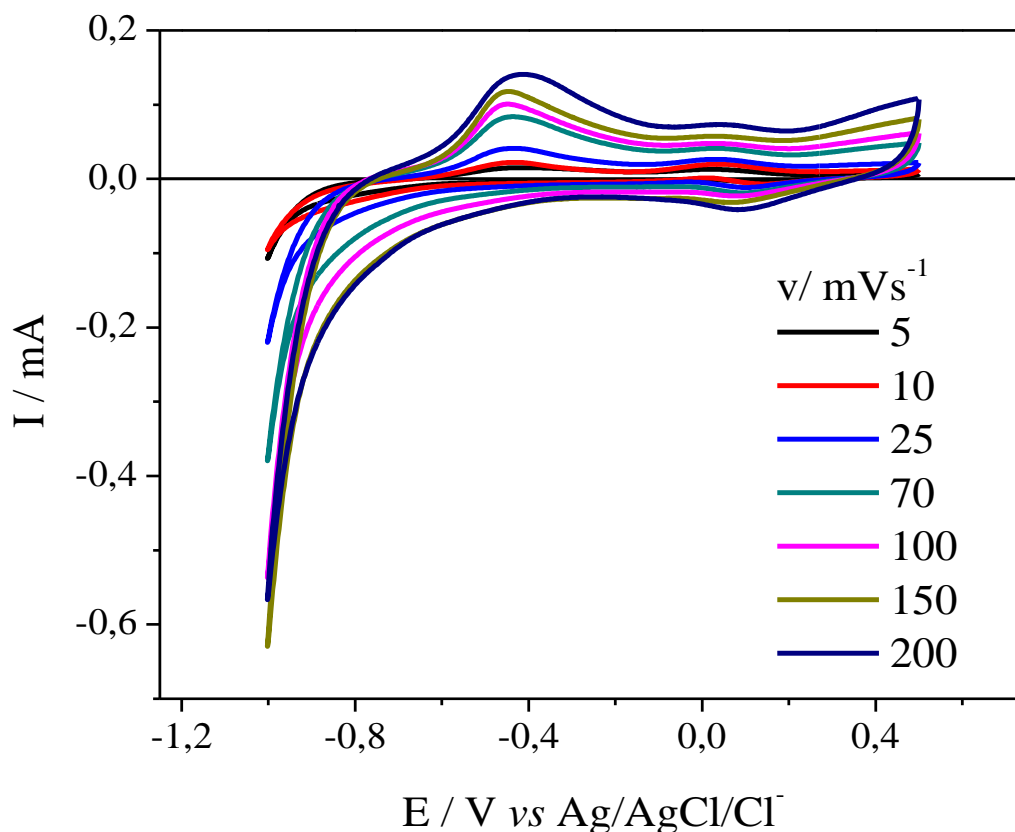


Figura 19: Voltamogramas cíclicos para solução 9 (ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}) sobre substrato de Pt, com variação da velocidade de varredura de 5 a 200 mV s^{-1} e $E_{\text{inv}} = -1000$ mV.

Neste caso observou-se um aumento do processo de DRS do Zn com o aumento da velocidade de varredura, mostrando mais uma vez que as reações ocorridas em regime de subtensão são reações de cinética rápida.

4.4.4. Zinco sobre ITO

A Figura 20 mostra os voltamogramas obtidos para o ITO com diferentes potenciais de inversão, -1,2 a -1,5 V, a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} para a solução 9. Foi observado um processo em torno de -1,12 V (I) e um ombro em torno de -1,24 V (II). Estes processos poderiam ser atribuídos à redução de duas espécies distintas de Zn^{2+} , o íon livre e o íon complexado, respectivamente. Na região anódica foram observados também

Resultados e discussão

dois processos de oxidação, picos III e IV, que estão associados aos processos catódicos I e II.

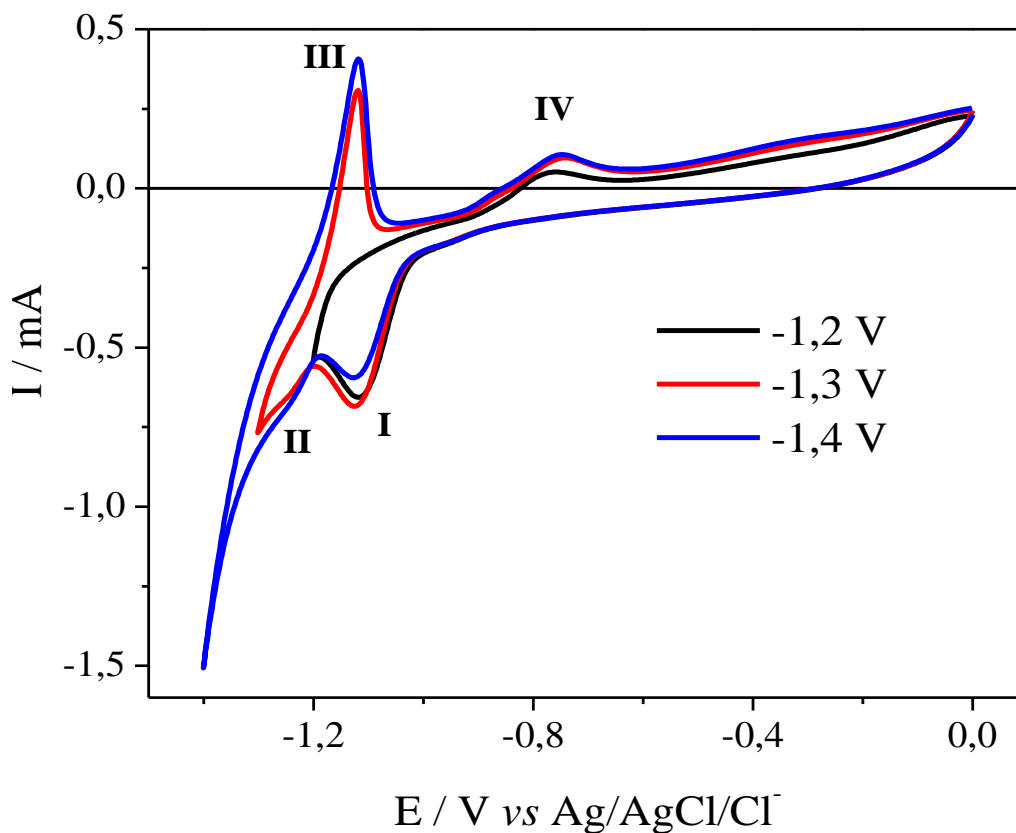


Figura 20: Voltamogramas cíclicos para solução 9 (ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}) sobre substrato de ITO, com variação do potencial de inversão catódico de -1200 a -1400 mV e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na Figura 21 são exibidos os voltamogramas cíclicos obtidos para o Zn em diferentes velocidades de varredura de potencial, onde observa-se que há um aumento da corrente de pico catódica com o aumento da velocidade de varredura. A corrente anódica não varia significativamente com a velocidade de varredura, exceto para 5 mV s^{-1} . Isto ocorre devido à RDH, que ocorre na mesma região de potencial que a deposição do Zn e também explica o porquê do perfil voltamétrico do processo anódico estar deslocado em relação ao eixo zero da corrente.

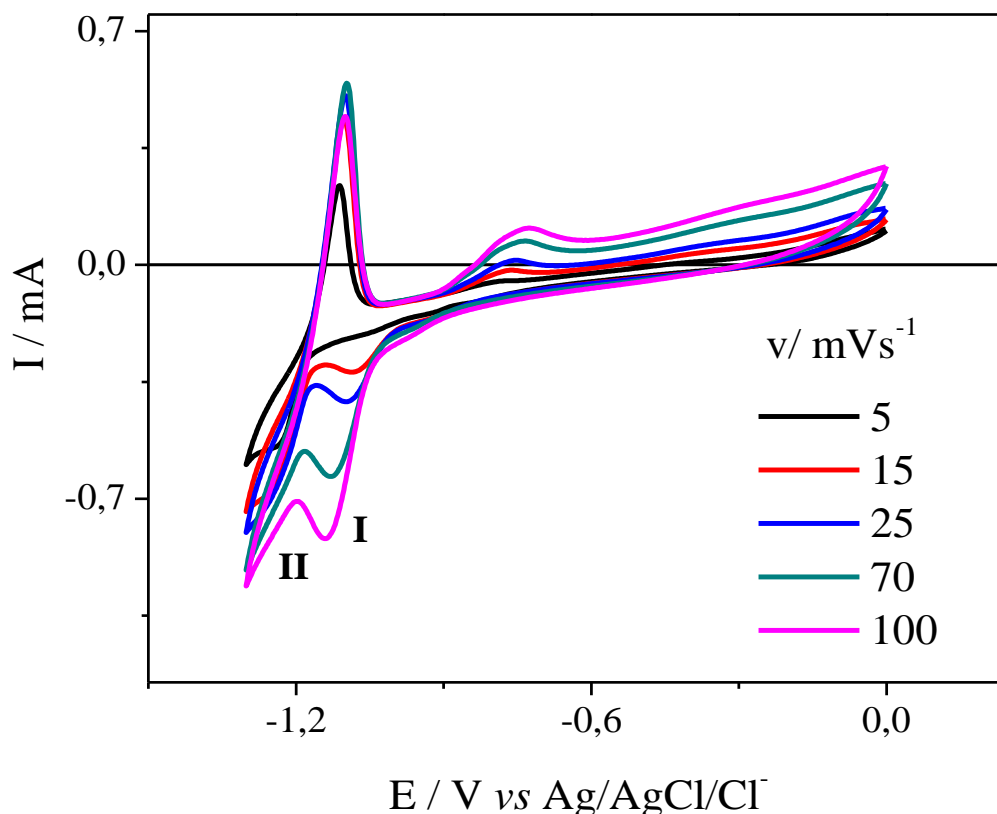


Figura 21: Voltamogramas cíclicos para solução 9 (ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}) sobre substrato de ITO, com variação da velocidade de varredura de 5 a 100 mV s^{-1} e $E_{\text{inv}} = -1300$ mV.

Nos voltamogramas exibidos observa-se que o pico I tem melhor definição à medida que a velocidade de varredura aumenta. Na velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} este processo não foi observado, o que indica que o processo I apresenta uma reação de cinética mais rápida que a do pico II. Este comportamento concorda com a idéia da redução das duas espécies de Zn^{2+} , pois se espera que o íon livre tenha sua difusão facilitada e sua redução seja observada a altas velocidades e a redução do íon complexo é mais lenta e é melhor observada a velocidades de varredura menores.

4.4.5. Telúrio sobre Pt

Foi realizado um estudo voltamétrico também para o Te, utilizando para isto a solução 10. Na Figura 22 são exibidos os voltamogramas cíclicos em

Resultados e discussão

diferentes potenciais de inversão, de -0,3 a -1,1 V. Nesta figura foi encontrado um processo catódico em torno de -0,2 V, que pode ser atribuído à redução de Te^{4+} a Te^0 [18]. Foi registrado também um processo anódico na região de 0,18 V, que refere-se à redissolução do Te. Quando utilizado potenciais de inversão mais negativos (a partir de -0,9 V), há o aparecimento de um outro processo anódico em -0,74 V, que segundo a literatura trata-se da dessorção de hidrogênio sobre Pt [68].

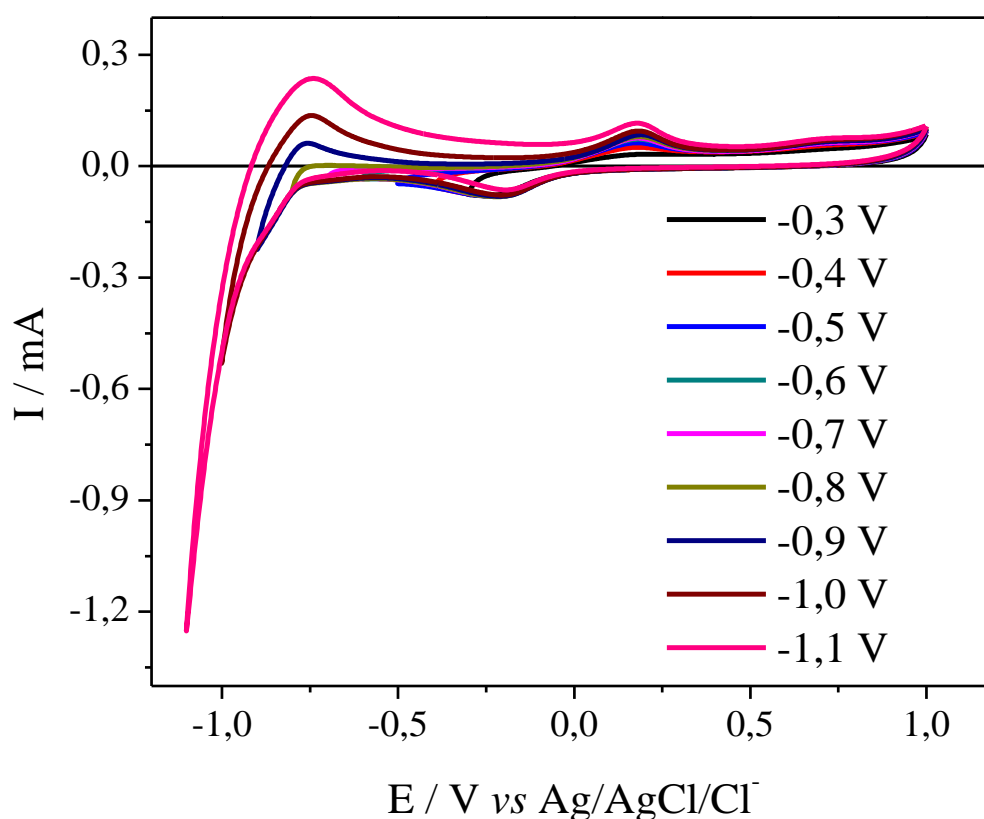


Figura 22: Voltamogramas cíclicos para solução 10 (TeO_2 0,1 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}) sobre substrato de Pt, com variação do potencial de inversão catódico de -300 a -1100 mV e $v=50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na Figura 23 são exibidos voltamogramas cíclicos que mostram a influência da velocidade de varredura de potencial na deposição/dissolução de Te sobre superfície de Pt. A velocidade de varredura foi variada de 5 a 200 mV s^{-1} , com um potencial de inversão de -0,7 V. Pode-se observar que há

Resultados e discussão

sempre um aumento das correntes dos picos catódicos e anódicos com o aumento da velocidade de varredura.

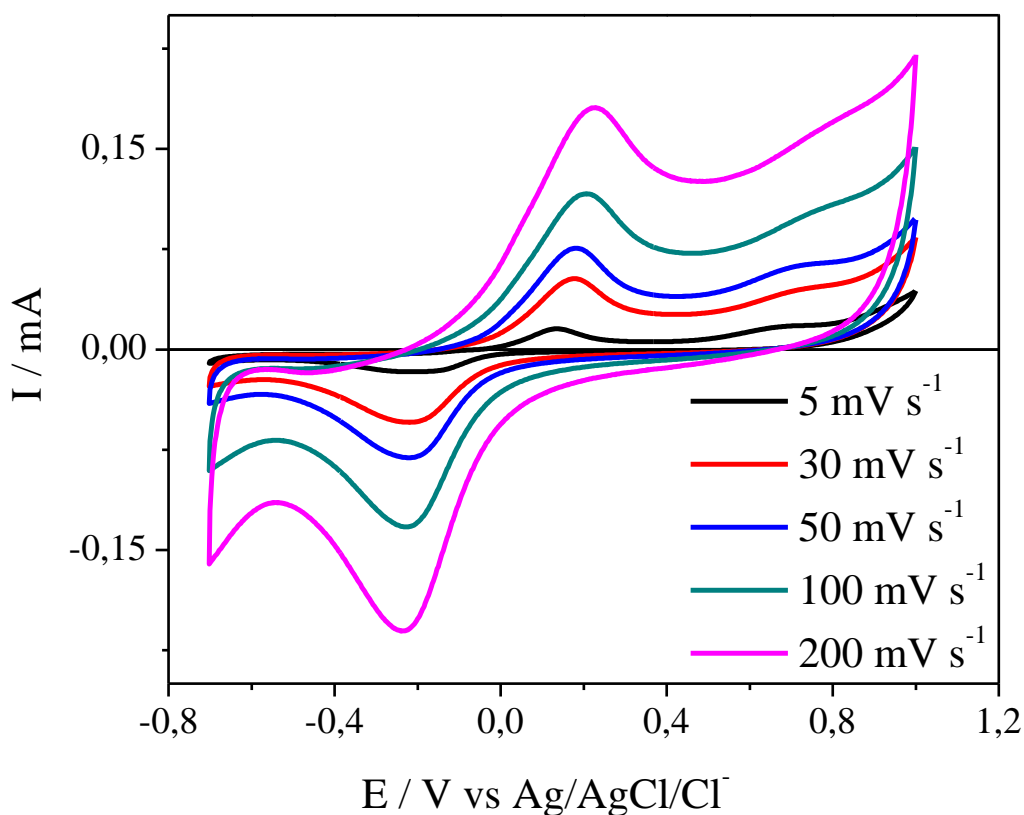


Figura 23: Voltamogramas cíclicos para solução 10 (TeO_2 $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sobre substrato de Pt, com variação da velocidade de varredura de 5 a 200 mV s^{-1} e $E_{\text{inv}} = -700 \text{ mV}$.

No caso do telúrio não foi possível obter seu perfil voltamétrico sobre superfície de ITO nas condições utilizadas. Porém, sabe-se que ele deposita-se por análises de EDX.

4.4.6. CdZnTe sobre Pt

Na Figura 24 foram reunidos em um mesmo gráfico os voltamogramas para Cd, Zn e Te e para a mistura dos três elementos. Comparando as curvas para a mistura e para os elementos individuais, observa-se que na varredura catódica o processo referente ao Te desloca-se para valores

Resultados e discussão

mais negativos quando estudado na mistura e na região anódica para valores mais positivos, mostrando que em mistura seu processo redox é dificultado. Para o Cd, diferente do que ocorre quando estudado isolado, seus processos não se definem bem quando estudado na mistura dos três íons, surgindo apenas um ombro na região de DRS, que é a mesma região de DRS do Zn.

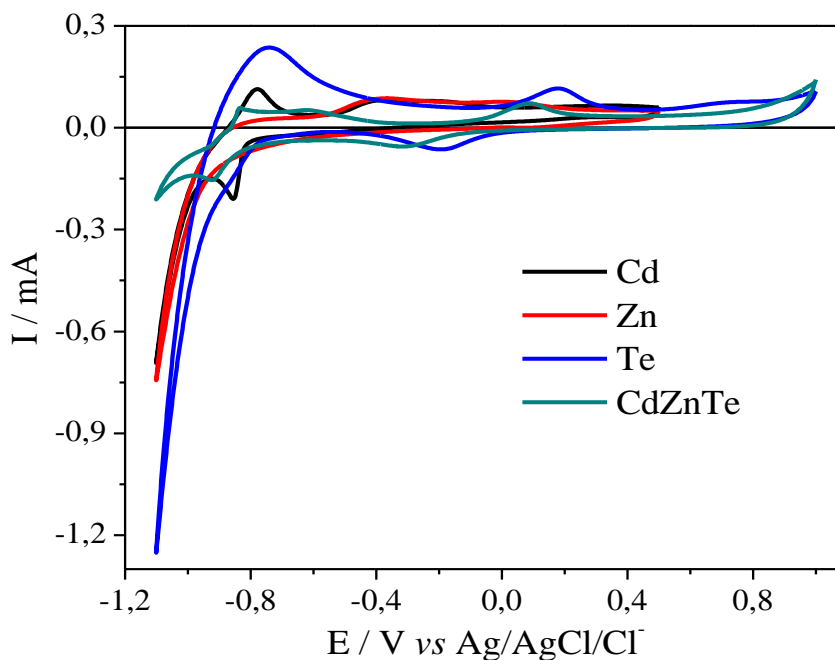


Figura 24: Voltamogramas cíclicos para solução 8 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}), solução 9 (ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}), solução 10 (TeO_2 0,1 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}) e solução 7 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + TeO_2 mmol L^{-1} $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}) sobre substrato de Pt, $E_{\text{inv}} = -1,1$ V e $v = 50$ mV s^{-1} .

Para o Zn, na mistura, o processo de dissolução massiva aparece com valores baixos de corrente na região de -0,84 V, isto porque neste potencial de inversão de -1,1 V a deposição de Zn está apenas iniciando, como pode ser observado melhor na Figura 11. Em -0,41 V, mesma região de dissolução do Cd e Zn DRS, há o surgimento de um ombro. Na mistura não foi observado o pico de dissolução de Cd massivo nem os picos de desorção de hidrogênio que apareciam quando se tinha somente Te em solução. Este comportamento mostra

Resultados e discussão

que há influencia na cinética de deposição das espécies quando estas estão misturadas ou ainda que podem se formar novas fases, diferente de quando se tem cada elemento individualmente em solução.

4.4.7. CdZnTe sobre ITO

Experimentos de voltametria cíclica também foram realizados para uma solução contendo os três elementos, solução 7, sobre superfície de ITO. As varreduras cíclicas foram feitas variando o potencial de inversão catódico. Na Figura 25 são exibidos os voltamogramas cíclicos em diferentes potenciais de inversão, -0,9 a -1,6 V, a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

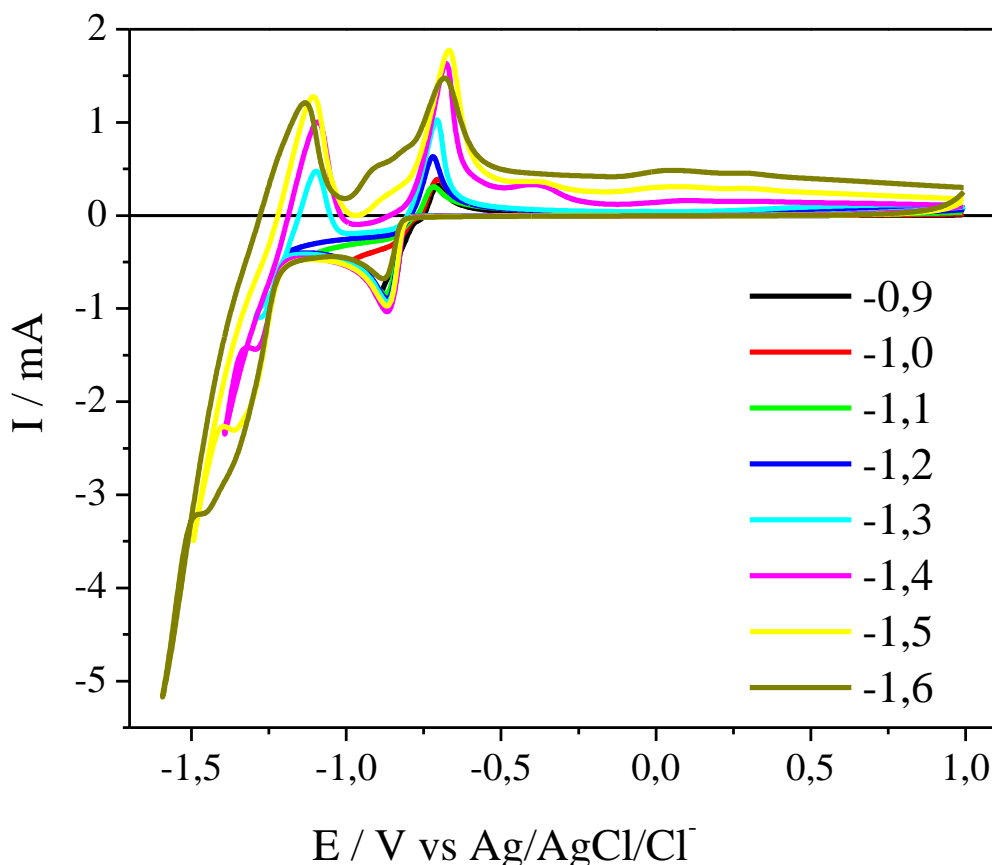


Figura 25: Voltamogramas cíclicos para solução 7 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + TeO_2 $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sobre substrato de ITO, com variação do potencial de inversão catódico de -900 a -1600 mV e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Resultados e discussão

Para o Cd foi observado um processo de redução de Cd^{2+} a Cd em torno de -0,87 V e sua redissolução em aproximadamente -0,67 V. Enquanto a redução de Zn^{2+} se inicia em aproximadamente -1,27 V, só podendo ser observado quando o potencial de inversão utilizado foi de -1,3 V e sua redissolução ocorre em um potencial em torno de -1,1 V.

Neste estudo não foi possível observar o perfil voltamétrico para os processos redox referentes ao Te, entretanto, sabe-se que este elemento deposita-se sobre ITO pelas análises de EDX.

Assim como nos estudos anteriores foi variada a velocidade de varredura de potencial para a solução 7 sobre superfície de ITO. Os voltamogramas cíclicos obtidos encontram-se na Figura 26. Com a variação da velocidade de varredura não foi observada diferença no perfil voltamétrico para os elementos.

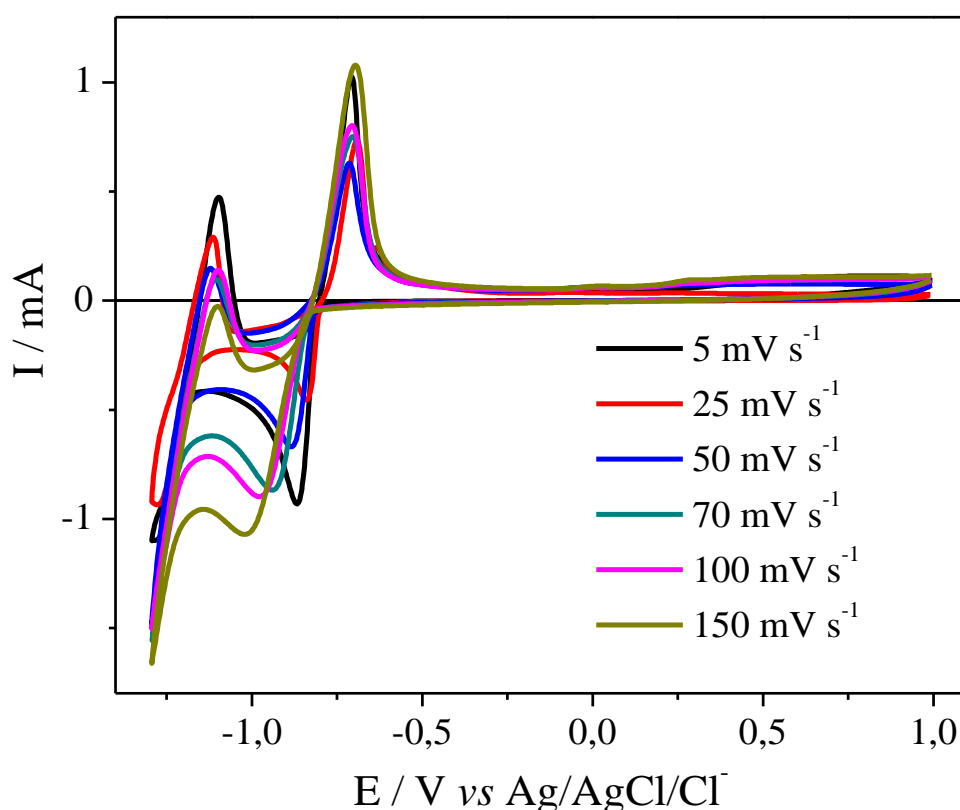


Figura 26: Voltamogramas cíclicos para solução 7 (CdSO_4 5 mmol L^{-1} + ZnSO_4 5 mmol L^{-1} + TeO_2 0,1 mmol L^{-1} + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$ 0,5 mol L^{-1}) sobre substrato de Pt, com variação da velocidade de varredura de 5 a 150 mV s^{-1} e $E_{\text{inv}} = -1300$ mV.

4.5. Estudo da concentração dos íons em solução

4.5.1. Para o substrato de Pt

Foi realizado um estudo da influência da concentração dos íons em solução na deposição dos filmes, onde foram utilizadas quatro composições diferentes de soluções, sendo elas as soluções 11 a 14, e os filmes obtidos foram nomeados como a, b, c e d, respectivamente. As concentrações destas soluções encontram-se na Tabela 2, onde são descritas todas as soluções e suas concentrações, mas para facilitar a comparação dos resultados, na Tabela 8 são mostradas apenas as concentrações das soluções utilizadas nesta parte do trabalho.

Tabela 8: Relação das soluções eletrolíticas utilizadas para o estudo da concentração dos íons Cd^{2+} e Zn^{2+} em solução, foram utilizados substratos de Pt e ITO.

	CdSO_4	ZnSO_4	TeO_2	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$
	mol L^{-1}			
Solução 11	1×10^{-3}	2×10^{-3}	1×10^{-4}	0,5
Solução 12	2×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-4}	0,5
Solução 13	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-4}	0,5
Solução 14	5×10^{-4}	5×10^{-4}	1×10^{-4}	0,5

Foram variadas apenas as concentrações dos íons Cd^{2+} e Zn^{2+} e a concentração do Te^{4+} foi mantida em $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Os filmes foram eletrodepositados por meio da aplicação de um potencial de -1,2 V durante 60 min, sobre superfície de Pt e foram analisados quanto à morfologia e composição. Na Figura 27 encontram-se as imagens de FEG obtidas para estes filmes.

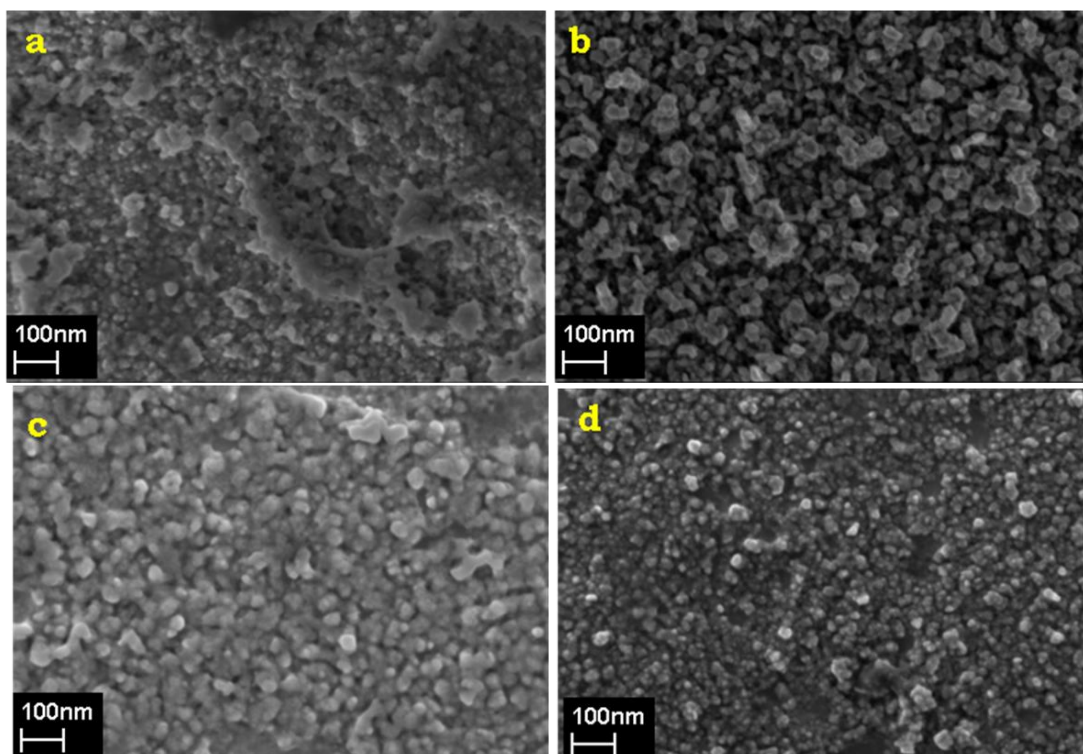


Figura 27: Micrografias para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir das soluções a) 11 , b) 12, c) 13 e d) 14 sobre substrato de Pt, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, aplicando um potencial de -1,2 V por 60 min. Ampliação: 100.000x.

Os filmes eletrodepositados apresentaram-se uniformes, aderentes à superfície e com morfologia do tipo granular para todas as concentrações estudadas. Comparativamente, a solução que possui um maior conteúdo de Cd^{2+} (Cd:Zn 2:1), solução 12, resulta em um filme com grãos maiores (Figura 27b), nesta solução a proporção de Cd:Zn foi de 2:1. Quando os íons Cd^{2+} e Zn^{2+} encontravam-se na mesma ordem de concentração que o Te^{4+} foram obtidos filmes com grãos mais refinados, como pode ser observado na imagem da Figura 27d.

Assim, conclui-se que a variação na composição da solução não altera significativamente a morfologia do filme, havendo apenas um refinamento dos grãos quando todas as espécies estão na mesma concentração.

Resultados e discussão

Os filmes foram analisados por EDX e na Figura 28 é apresentado um gráfico de barras para a composição dos filmes obtidos em cada solução utilizada.

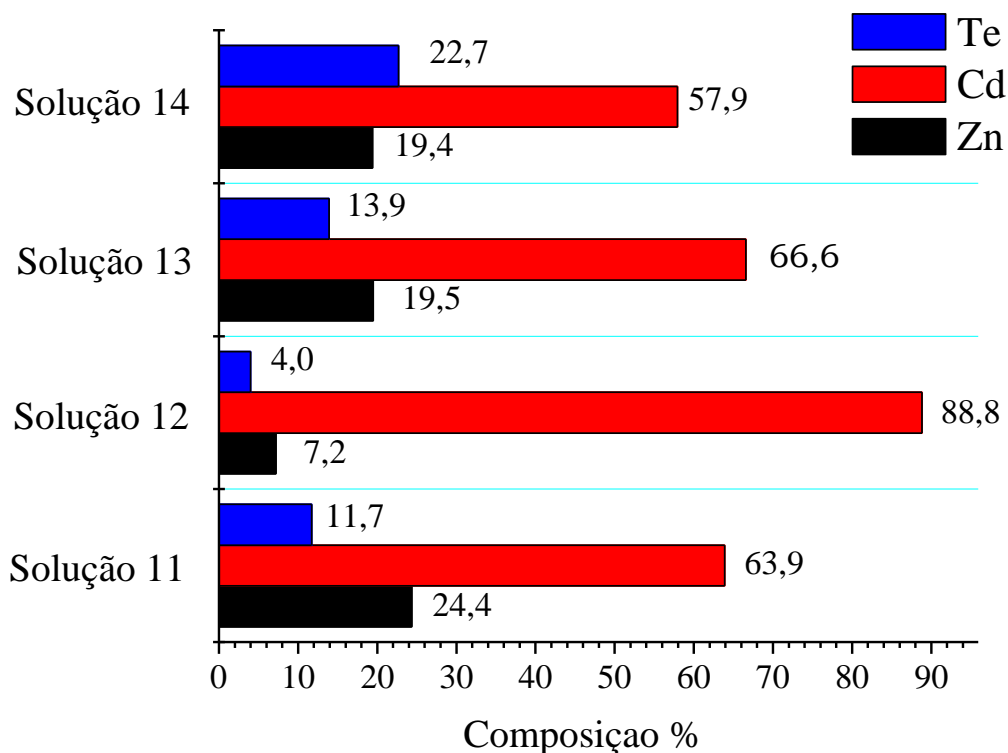


Figura 28: Percentuais atômicos para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir das soluções a) 11 , b) 12, c) 13 e d) 14 sobre substrato de Pt, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, aplicando um potencial de -1,2 V por 60 min.

Observou-se que o Cd é depositado preferencialmente, uma vez, que mesmo quando sua concentração foi a metade da concentração de Zn^{2+} , no filme ele encontrava-se em uma proporção de Cd:Zn 2,5:1. Já quando a concentração do Cd é o dobro da concentração do Zn, o filme obtido possui um percentual de Cd de 88%. Isto pode ser explicado pelo fato de ocorrer o fenômeno de DRS do Cd sobre Pt. A formação da monocamada deste elemento favorece à sua deposição massiva; isto explica também o fato do Te, elemento com potencial de deposição mais positivo, não ter se depositado

Resultados e discussão

preferencialmente e o fato do Zn possuir uma baixa eficiência de deposição por ocorrer concomitante à RDH.

4.5.2. Para o substrato de ITO

Foram obtidos filmes de CdZnTe sobre superfície de ITO, utilizando também as soluções 1, 12, 13 e 14 e os filmes foram nomeados como a, b, c e d, respectivamente. As concentrações dos elementos em solução encontram-se na Tabela 8, do item anterior. Foram obtidos por meio da aplicação de um potencial de -1,2 V por 60 min e foram analisados quanto à morfologia, composição e propriedades ópticas. Na Figura 29 são exibidas as imagens de FEG obtidas para os filmes sobre superfície de ITO.

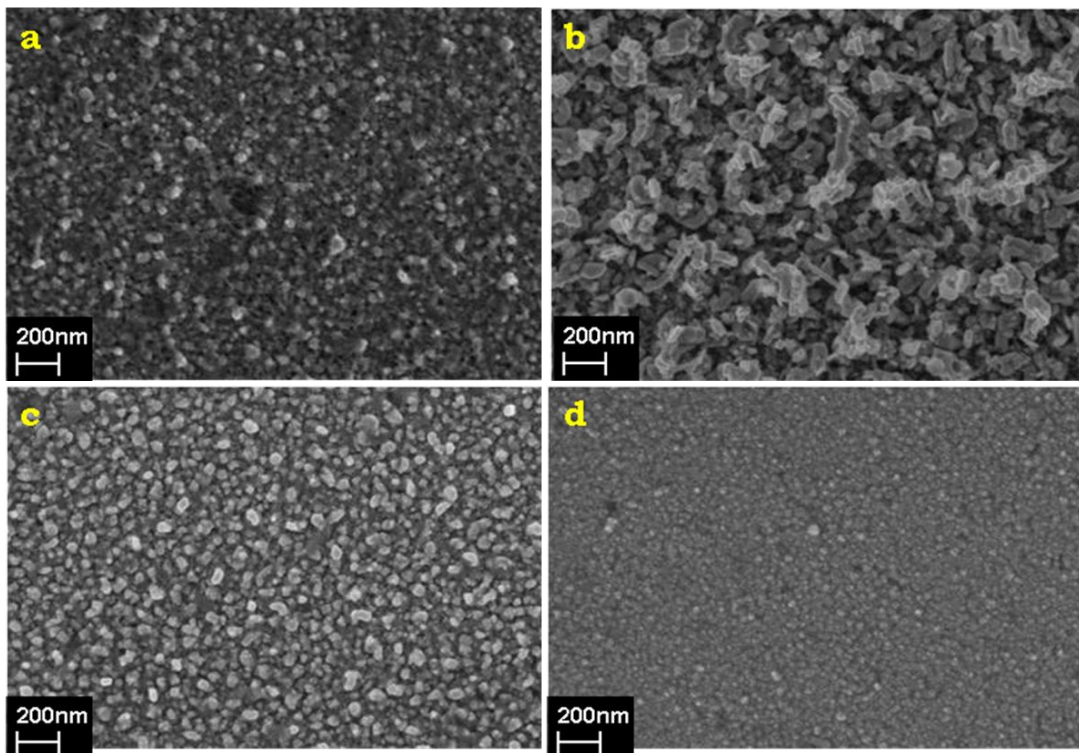


Figura 29: Micrografias para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir das soluções a) 11 , b) 12, c) 13 e d) 14 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, aplicando um potencial de -1,2 V por 60 min. Ampliação: 100.000x.

Resultados e discussão

Os filmes obtidos sobre ITO apresentaram-se bastante aderentes e uniformes, com uma morfologia do tipo granular, assim como na superfície de Pt. Sobre ITO a modificação da morfologia seguiu a mesma tendência do que ocorreu sobre Pt, havendo uma influência da composição da solução eletrolítica no refinamento dos grãos. Por exemplo, a maior quantidade de Cd em solução (solução 12) resultou em um filme com grãos maiores em relação às outras composições, e os filmes obtidos a partir da solução 14, onde todos os elementos estão na ordem de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, apresentou grãos mais refinados. Comparando os filmes obtidos em ITO e em Pt observa-se que sobre ITO houve um refinamento maior dos grãos. Os filmes obtidos foram analisados quanto à sua composição por EDX. Os resultados destas análises encontram-se na Figura 30.

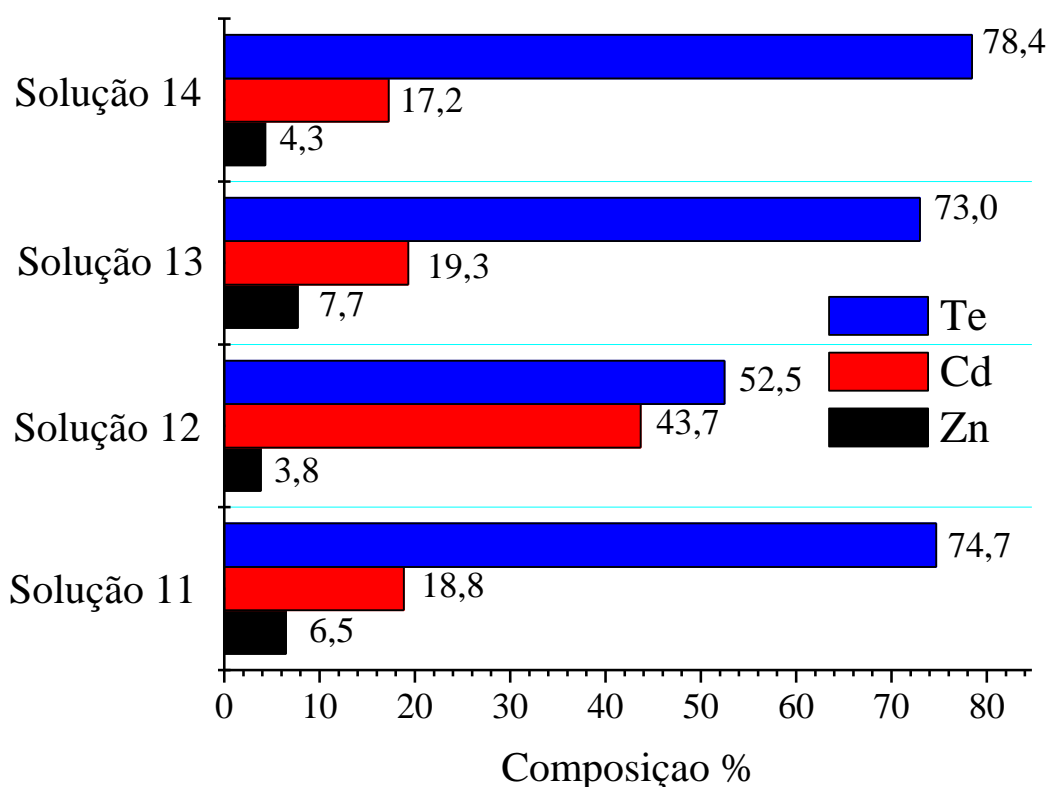


Figura 30: Percentuais atômicos para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir das soluções a) 11 , b) 12, c) 13 e d) 14 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, aplicando um potencial de -1,2 V por 60 min.

Resultados e discussão

Estes estudos mostram que é possível mudar o tamanho de grão variando a concentração das espécies eletrolíticas em solução, em que o tamanho de grão diminui quando utilizadas soluções com menores concentrações dos íons. Bansal *et al.* obtiveram esta variação no tamanho de grãos variando o potencial de deposição, onde conseguiram diminuir o tamanho de grão quando aplicaram um potencial de deposição mais negativo [17]. Como relatado anteriormente, o tamanho destas estruturas irão influenciar nas propriedades do semiconductor, uma vez que, quando se tem grãos menores o sistema aproxima-se do ideal, que seria o monocristal, pois quanto menores os grãos menos sítios de recombinação do par elétron-buraco haverá.

Quanto à composição, os filmes obtidos sobre ITO não se assemelham aos obtidos sobre Pt. Neste substrato observou-se a deposição preferencial do Te. Isto pode ter ocorrido devido à ausência do fenômeno de DRS do Cd neste substrato e, assim, ocorrendo a deposição preferencial do elemento de potencial de deposição mais positivo. Comparativamente, o conteúdo de Zn no filme obtido a partir da solução 11 é maior que o do obtido a partir da solução 12, assim como nas soluções eletrolíticas.

4.5.2.1. Caracterização óptica

Os filmes obtidos sobre superfície de ITO foram analisados quanto às suas propriedades ópticas. A espectroscopia na região do ultravioleta e do visível permitiu a determinação do band gap para as transições diretas dos filmes por meio da Eq. 14:

$$(Ah\nu)^2 = A*(h\nu - E_g) \quad \text{Eq. 14}$$

em que A é absorvância, h é constante de Planck, ν é frequência, A* é uma constante e E_g é o valor de band gap. Ao grafar $(Ah\nu)^2$ vs $h\nu$ obtém-se uma reta, onde o intercepto no eixo $h\nu$ será o valor do separação da banda de valência e de condução (band gap) para uma transição direta do semiconductor

Resultados e discussão

[67,69]. Na Figura 31 encontra-se um gráfico com $(Ah\nu)^2$ vs $h\nu$ para os filmes obtidos.

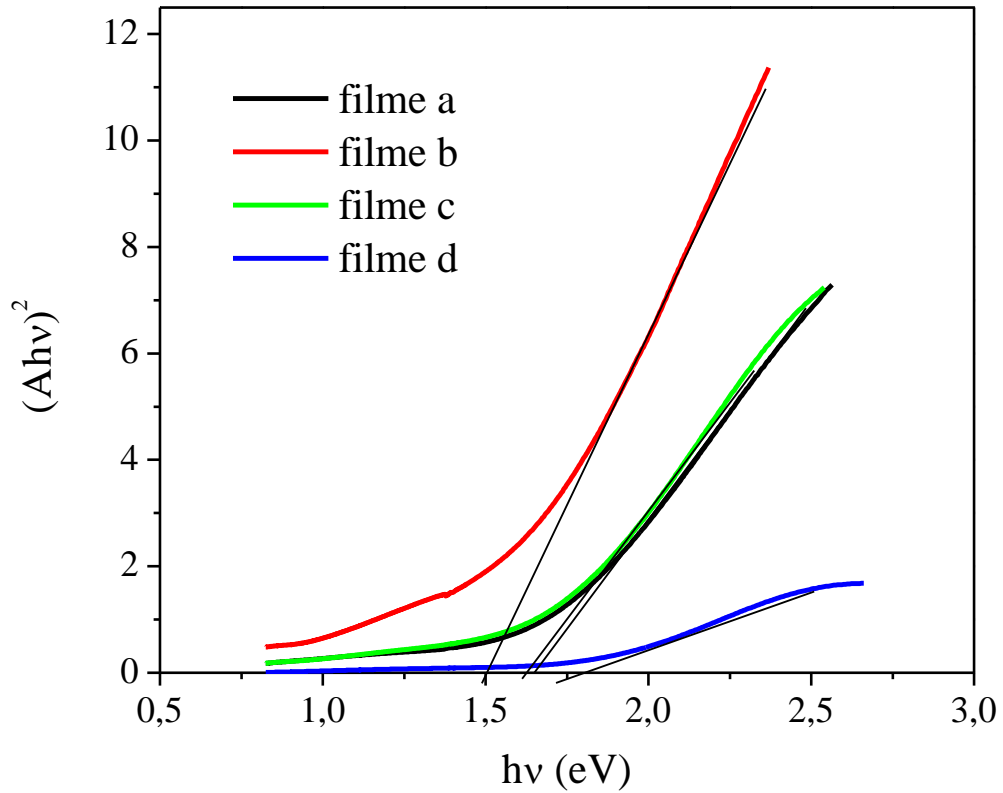


Figura 31: $(Ah\nu)^2$ vs $h\nu$ para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir das soluções a) 11, b) 12, c) 13 e d) 14 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, aplicando um potencial de -1,2 V por 60 min.

Na Tabela 9 encontram-se os valores das frações de cada elemento nos filmes obtidos por análise de EDX e seus respectivos band gap calculados a partir da Eq. 14. Os valores obtidos estão de acordo com os encontrados na literatura [17,18,30,70].

Tabela 9: Valores das frações dos elementos nos filmes de CdZnTe e seus valores de band gap.

Soluções	Frações Cd:Zn:Te	Band gap / eV
a) Solução 11	0,19 : 0,06 : 0,75	1,62
b) Solução 12	0,44 : 0,04 : 0,52	1,50
c) Solução 13	0,19 : 0,08 : 0,73	1,64
d) Solução 14	0,17 : 0,04 : 0,79	1,70

Como visto no tópico anterior, não se observou uma variação significativa da composição do Zn nos filmes. Desta forma, não foi possível observar a tendência que há nas propriedades ópticas destes compostos com a variação da composição do Zn, ou seja, um aumento do valor da energia entre bandas com o aumento do conteúdo de Zn no filme, aproximando-se dos valores para o composto ZnTe, 2,26 eV [71-73]. O que se observou foram valores de band gap intermediários entre os dos semicondutores binários, CdTe e ZnTe. Estes valores são mais próximos dos de CdTe, em torno de 1,4 eV [10,49,52], devido à baixa quantidade de Zn nestes filmes. Os filmes nomeados como a e c, que correspondem aos filmes obtidos a partir das soluções 11 e 13, respectivamente, apresentaram valores de band gap muito próximos isto concorda com o fato de possuírem composição muito semelhantes, e além disso, suas morfologias são muito parecidas, se comparadas, possuem tamanhos de grãos muito próximos. Outro fato a se destacar sobre o band gap destes filmes é que, apesar de o filme d, obtido da solução 14, possuir composição muito próxima dos filmes a e c (obtidos das soluções 11 e 13) ele possui um valor de band gap um pouco maior, isto se deve provavelmente ao tamanho das estruturas formadas, quanto menor a estrutura maior o valor de band gap [17].

4.6. Estudo da obtenção dos filmes por múltiplos saltos potencioestáticos

4.6.1. CdZnTe sobre Pt

Outra metodologia que pode ser empregada para depositar estes filmes ternários é o uso de múltiplos saltos potencioestáticos, que possibilita o controle da quantidade das espécies no filme pela aplicação do potencial de deposição intrínseco de cada elemento pelo tempo desejado; e pode-se obter uma variação da composição e, conseqüentemente, das estruturas variando o tempo de aplicação de cada potencial.

Para este estudo foram utilizados os potenciais de deposição de -0,2 V, -0,9 V e -1,2 V para o Te, Cd e Zn, respectivamente. Estes valores de potenciais foram escolhidos com base nos estudos de voltametria cíclica. A deposição foi feita partindo do potencial de circuito aberto da solução eletrolítica para o potencial de deposição do Te, Cd e por fim do Zn. Estes potenciais foram escolhidos com base nos estudos voltamétricos realizados. O tempo de deposição total foi sempre 30 min, pois na avaliação do melhor eletrólito suporte observou-se que utilizando tartarato de sódio e potássio na concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e as concentrações de Cd^{2+} e Zn^{2+} iguais a $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e Te^{4+} $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ os filmes obtidos recobriram toda a superfície, além de possuir uma morfologia adequada, do tipo granular, apresentando características de que tinham se formado estruturas cristalinas.

Foram escolhidas quatro programações diferentes (cada uma com três saltos potencioestáticos consecutivos), onde os tempos de aplicação de cada potencial foram variados. Os potenciais e tempos utilizados encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10: Programações de saltos potencioestáticos, utilizando como substrato Pt e ITO em solução 7.

Elementos	E_{dep}/V	Salto 1	Salto 2	Salto 3	Salto 4
Tempo / min					
Te	-0,2	5	3	15	5
Cd	-0,9	10	12	10	15
Zn	-1,2	15	15	5	10

Na Figura 32 encontram-se as micrografias para os filmes depositados nas condições dos saltos a) 1, b) 2, c) 3 e d) 4. Nesta figura observa-se que houve a formação de filmes com morfologia do tipo granular, assim como nos estudos preliminares neste meio de deposição, onde se formou uma camada inferior com cristais globulares e densos e uma superior com aglomerados maiores e dispersos sobre a superfície. Segundo as análises de EDX, esses aglomerados são ricos em Cd e a camada inferior é rica em Te. Isto pode ser facilmente compreendido tendo em vista que inicialmente se aplicou, por diferentes tempos, o potencial de deposição do Te, -0,2 V, que não é suficientemente negativo para que ocorra a deposição do Cd ou Zn massivo e nem mesmo em DRS. Assim, forma-se primeiramente uma camada de Te e, quando aplicados os potenciais de deposição do Cd^{2+} e Zn^{2+} , estes se depositaram sobre esta camada de Te. A formação destes aglomerados indica que o Cd possui uma forte interação com o substrato, uma vez que se depositou em regiões preferenciais, onde, provavelmente, havia uma menor quantidade de Te depositado.

Na imagem da Figura 32c a quantidade de aglomerados é reduzida e um filme mais liso é observado. Essa morfologia é característica de filmes de Te [21] o que condiz com o fato desta micrografia corresponder ao salto 3 onde o tempo de deposição no potencial de Te é maior.

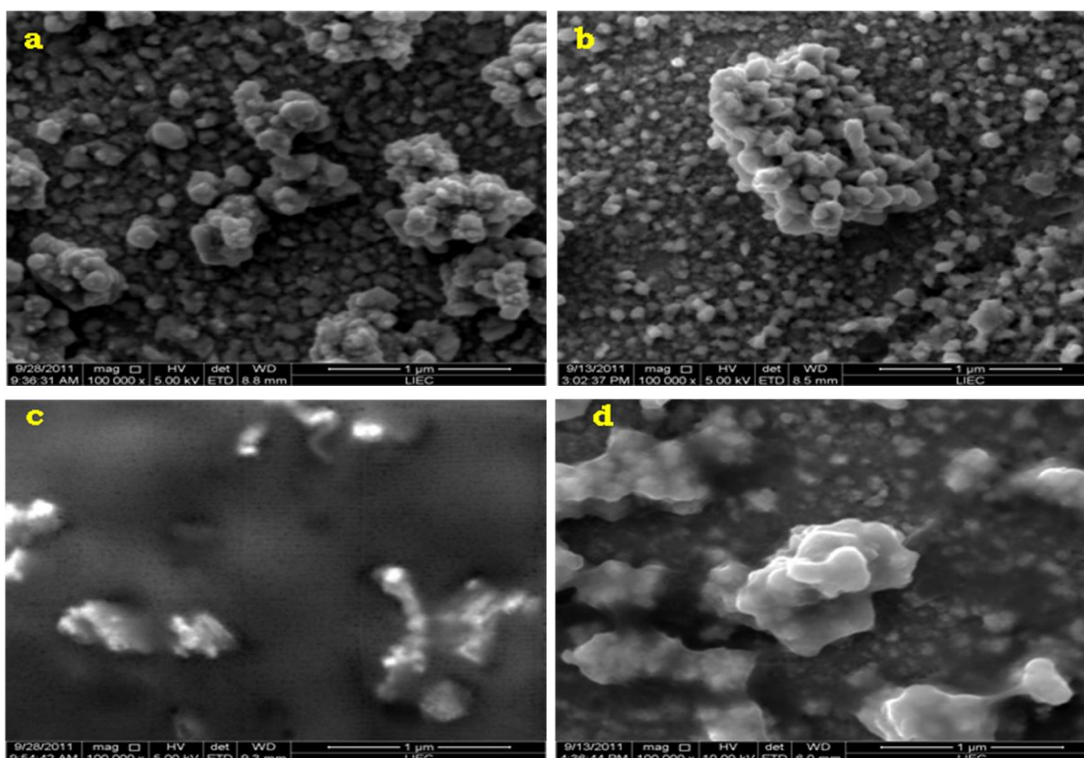


Figura 32: Micrografias para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 7 sobre substrato de Pt, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 10, a) salto 1, b) salto 2, c) salto 3 e d) salto 4. Ampliação: 100.000x.

Micrografias para os filmes de CdZnTe obtidos a partir da solução 7 sobre substrato de Pt, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações, descritas na Tabela 10, a) salto 1, b) salto 2, c) salto 3 e d) salto 4. Ampliação: 100.000x.

Na Figura 33 é exibido um gráfico de barras da composição química dos filmes eletrodepositados utilizando as condições de programação de saltos potencioestáticos da Tabela 10.

Como pode ser observado ocorreu sempre a deposição preferencial do Cd, em relação ao Te, isto pode ser explicado por estar em uma concentração em solução 50 vezes maior que a de Te^{4+} e também por ocorrer o fenômeno de DRS do Cd sobre superfície de Pt. Apesar das concentração de Cd^{2+} e Zn^{2+} serem a mesma, Zn praticamente não foi eletrodepositado, porque esta espécie se reduz em potenciais mais negativos que todas as outras espécies e durante a

Resultados e discussão

polarização em $-1,2$ V a deposição de Cd também está ocorrendo, além de a eficiência de deposição do Zn ser baixa devido à RDH. A presença de Zn só pode ser observada nos filmes, com um percentual atômico de 9,2 e 1,7%, para as condições de salto 1 e 2, isto porque nestas condições o tempo de deposição para o Zn foi maior que nos outros casos.

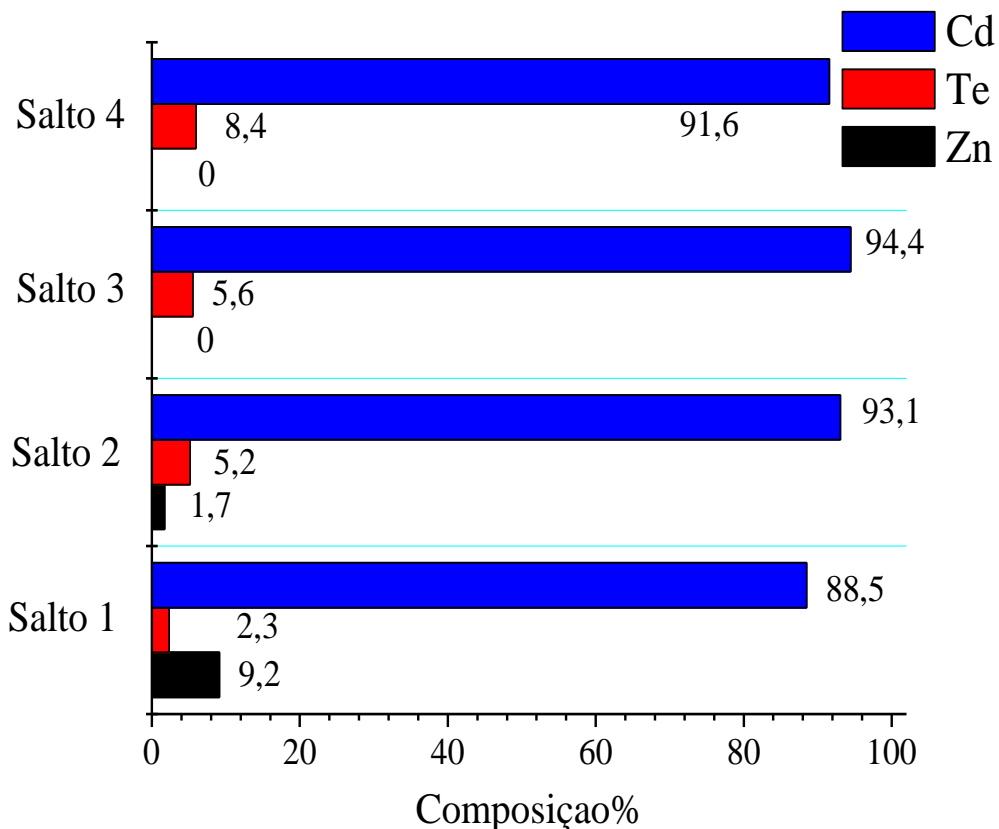


Figura 33: Percentuais atômicos para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 7 sobre substrato de Pt, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 10, a) salto 1, b) salto 2, c) salto 3 e d) salto 4.

Já para o Te foram obtidos percentuais atômicos que variaram de 2,3 a 8,4%, o que mostra que por saltos potencioestáticos se consegue controlar melhor a quantidade do calcogênio nos filmes, o que é um fator importante para as propriedades dos semicondutores a base de calcogenetos [1].

Caracterização estrutural

Os filmes obtidos por saltos potencioestáticos sobre Pt foram analisados por DRX. Os difratogramas para os filmes obtidos nas condições de saltos potencioestáticos 1, 2 e 3 encontram-se na Figura 34.

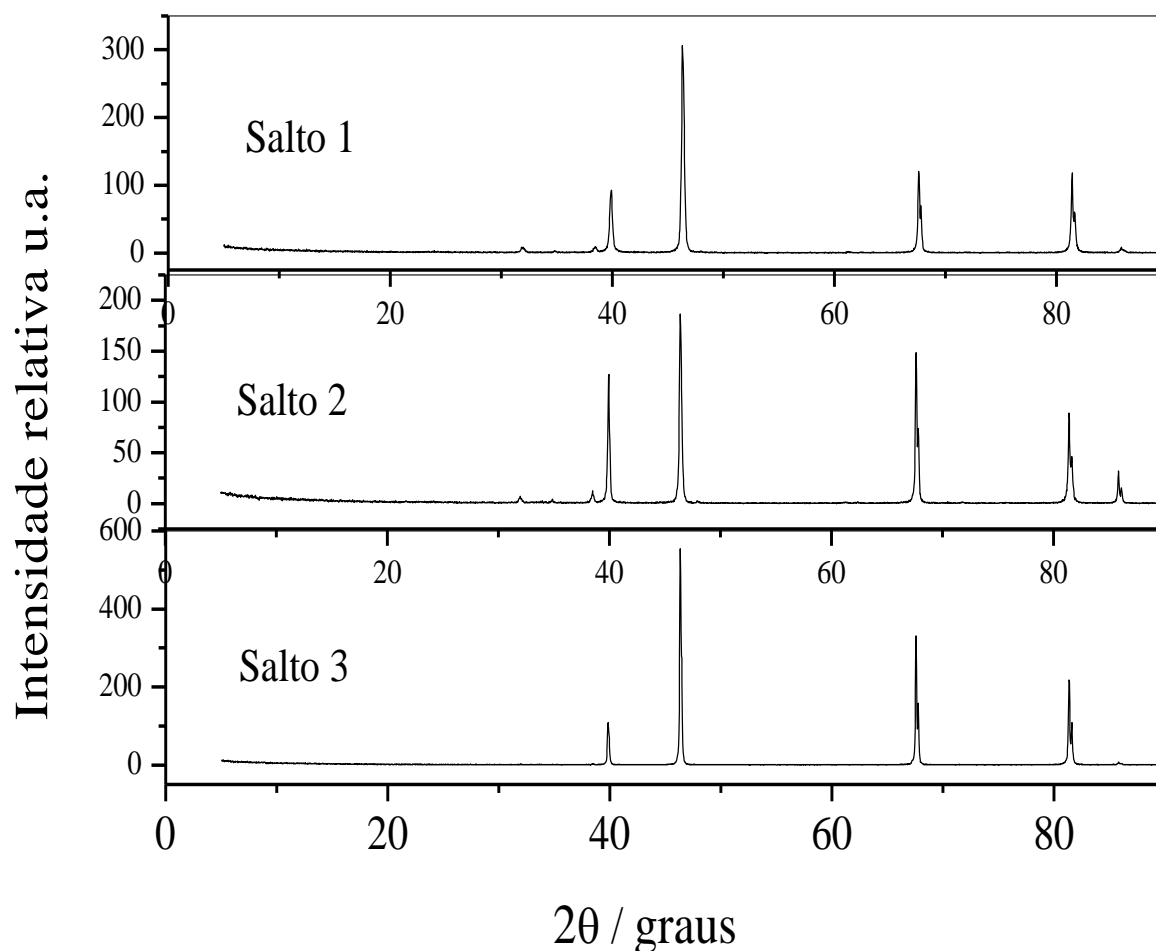


Figura 34: Difratogramas para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 7 sobre substrato de Pt, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 10: salto 1, salto 2 e salto 3.

Filmes finos são de difícil análise por DRX e, no caso de eletrodepósitos, esta análise é ainda mais dificultada, uma vez que a maioria dos depósitos possuem estruturas microcristalinas ou amorfas e, normalmente, o ângulo de difração não detecta os cristalitos. Desta forma, os difratogramas

Resultados e discussão

obtidos servem apenas para ter-se uma base das fases formadas nos filmes eletrodepositados.

A identificação das fases, normalmente feita com o uso de fichas catalográficas, torna-se complicada, pois por ser um composto ternário há uma infinidade de fases que podem ser formadas com diferentes estequiometrias, e para as composições obtidas neste trabalho não foram encontradas na literatura fichas catalográficas. Porém, Stolyarova *et al.*[74] mostraram que os picos referentes às fases ternárias de CdZnTe apresentam apenas um deslocamento de 2θ em relação às fases binárias, já que o terceiro elemento está como dopante e está apenas substituindo um dos elementos da fase binária na rede.

Os filmes obtidos apresentaram picos em regiões próximas aos picos das fases de CdTe tetraédrica, cúbica e hexagonal, apresentando apenas deslocamentos nos valores de 2θ em relação às fichas catalográficas. Na Tabela 10 encontram-se listados os valores de 2θ para os difratogramas obtidos para estes filmes e as possíveis fases formadas.

Tabela 11: Valores de 2θ e possíveis fases formadas para os filmes obtidos sobre Pt, nas condições da Tabela 10, solução 7.

2θ / salto 1	2θ / salto 2	2θ / salto 3	fase
31,90	31,95		CdTe tetraédrica
34,85	34,85		CdTe tetraédrica
38,46	38,46		Não identificado
39,90	39,92	39,83	CdTe cúbica
46,32	46,37	46,34	CdTe cúbica
	47,95		CdTe hexagonal
67,8108	67,83	67,58	CdTe hexagonal
	71,90		CdTe hexagonal
81,6697	81,66	81,36	CdTe hexagonal
85,809		85,83	CdTe hexagonal

Baseando-se no trabalho de Stolyarova *et al.*[74] e outro trabalho na literatura sobre este semicondutor ternário [18] pode-se sugerir que formaram-se

Resultados e discussão

fases ternárias ricas em Cd e que o Zn está como dopante, no caso dos filmes obtidos nas condições de salto 1 e 2, pois este elemento está em menor quantidade. Os valores de 2θ apresentaram deslocamento em relação as fases binárias de CdTe, isto é coerente, pois os filmes obtidos são ricos em Cd, assim, formaram-se fases de CdTe:Zn, para as condições de salto 1 e 2.[75-77].

4.6.2. Influência do tempo de deposição e concentração dos íons na obtenção de CdZnTe sobre ITO

Filmes semicondutores de CdZnTe também foram obtidos por saltos potencioestáticos sobre superfície de ITO nas mesmas condições de potencial e tempo de deposição detalhadas na Tabela 10, obtidos em solução 7.

Na Figura 35 encontram-se as imagens de FEG para estes filmes. Em termos de morfologia, os resultados obtidos em superfície de ITO foram semelhantes aos obtidos em Pt, exceto para a condição do salto 3, onde a morfologia apresentou-se também granular, porém, com grãos menores que os obtidos em Pt, e também formaram-se aglomerados, que quando analisados por EDX observou-se que são ricos em Cd enquanto a região inferior, mais lisa, é rica em Te.

Para a condição do salto 3, a morfologia do filme não é lisa como a observada para a Figura 35c, mas com formato de agulhas que cresceram em diferentes direções como as estruturas dendríticas. Esta morfologia é observada na literatura para depósitos metálicos de ligas que contém Zn [65].

Outro ponto a destacar nas micrografias da Figura 35 é que a camada inferior apresenta trincas características de depósitos em que há acúmulo de *stress* durante o crescimento de grãos. Isso ocorre quando se tem a RDH em conjunto com a deposição das espécies metálicas ou mesmo pela diferença dos parâmetros de rede do substrato e do filme. Este fenômeno pode não ter sido observado para Pt, porque a DRS do Cd inibe, em parte, a RDH do

Resultados e discussão

hidrogênio e por formar uma camada base que serve para o crescimento do filme ternário.

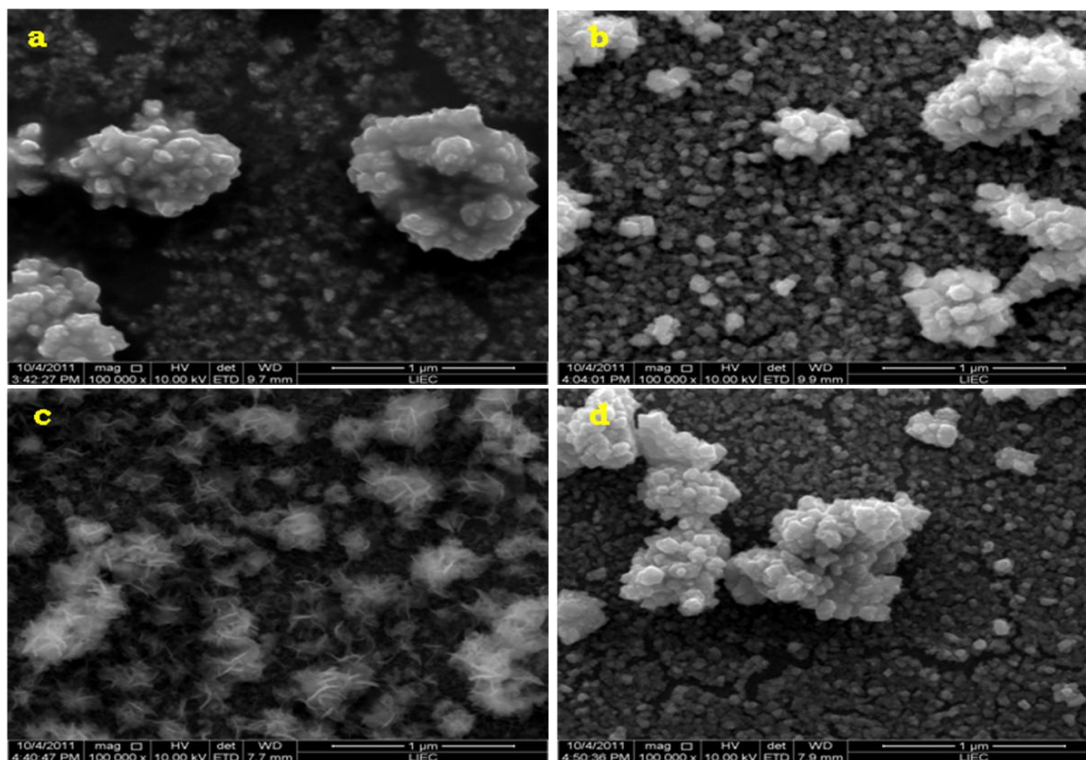


Figura 35: Micrografias para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 7 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 10, a) salto 1, b) salto 2, c) salto 3 e d) salto 4. Ampliação: 100.000x

Os filmes obtidos por saltos potencioestáticos em ITO foram submetidos a análises por EDX. Os valores encontram-se em um gráfico de barras exposto na Figura 36. Assim como em Pt, o Zn praticamente não se depositou, tendo um percentual atômico de 1,0% apenas no filme obtido na condição salto 4. Nesta superfície, o Cd apresentou percentuais atômicos um pouco menores que os obtidos em Pt, considerando que neste caso não ocorre DRS do Cd. A quantidade deste presente nos filmes indica que o maior responsável pela deposição preferencial do Cd não é sua DRS, mas sim o seu elevado tempo de deposição.

Assim como nos resultados descritos anteriormente, o Te se deposita mais facilmente sobre superfície de ITO. Neste caso, seus percentuais

Resultados e discussão

atômicos variaram entre 18 e 34%. Não foram realizadas medidas ópticas nestes filmes, uma vez que não foram obtidos todos os elementos no filme.

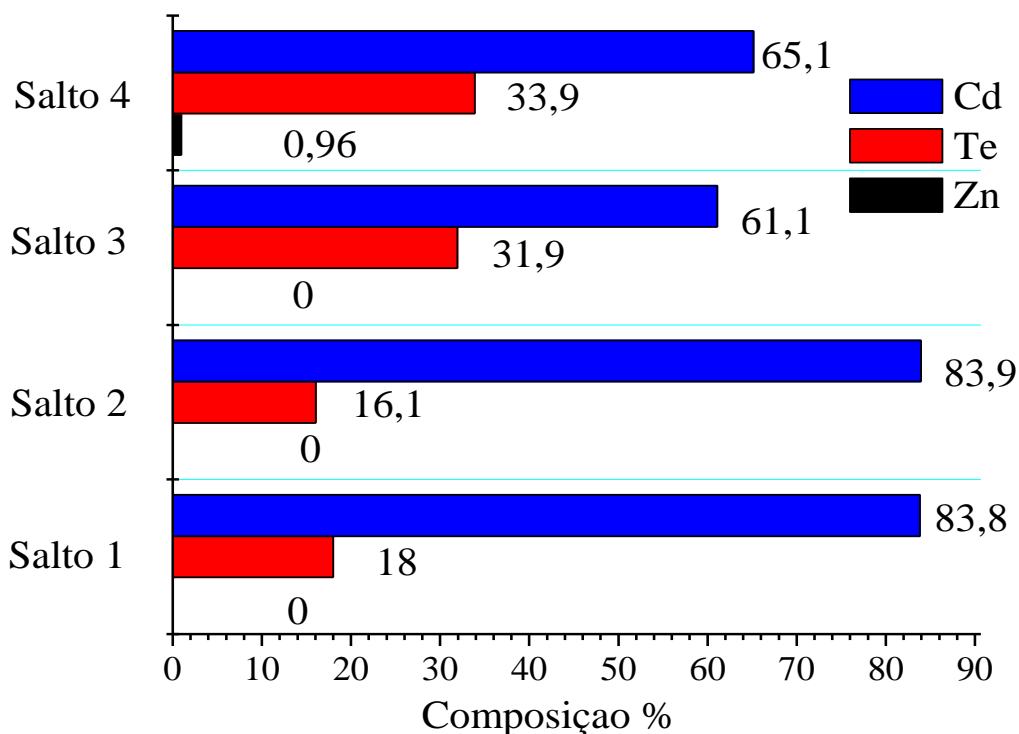


Figura 36: Percentuais atômicos para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 7 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 10, a) salto 1, b) salto 2, c) salto 3 e d) salto 4.

Uma nova série de experimentos de múltiplos saltos potencioestáticos foi realizada com condições diferentes das realizadas com o objetivo de se obter os três elementos no filme. Além disso, foram variadas também as concentrações utilizadas para a eletrodeposição destes filmes.

Caracterização estrutural

Os filmes obtidos em ITO foram analisados também por DRX. Os difratogramas encontram-se na Figura 37.

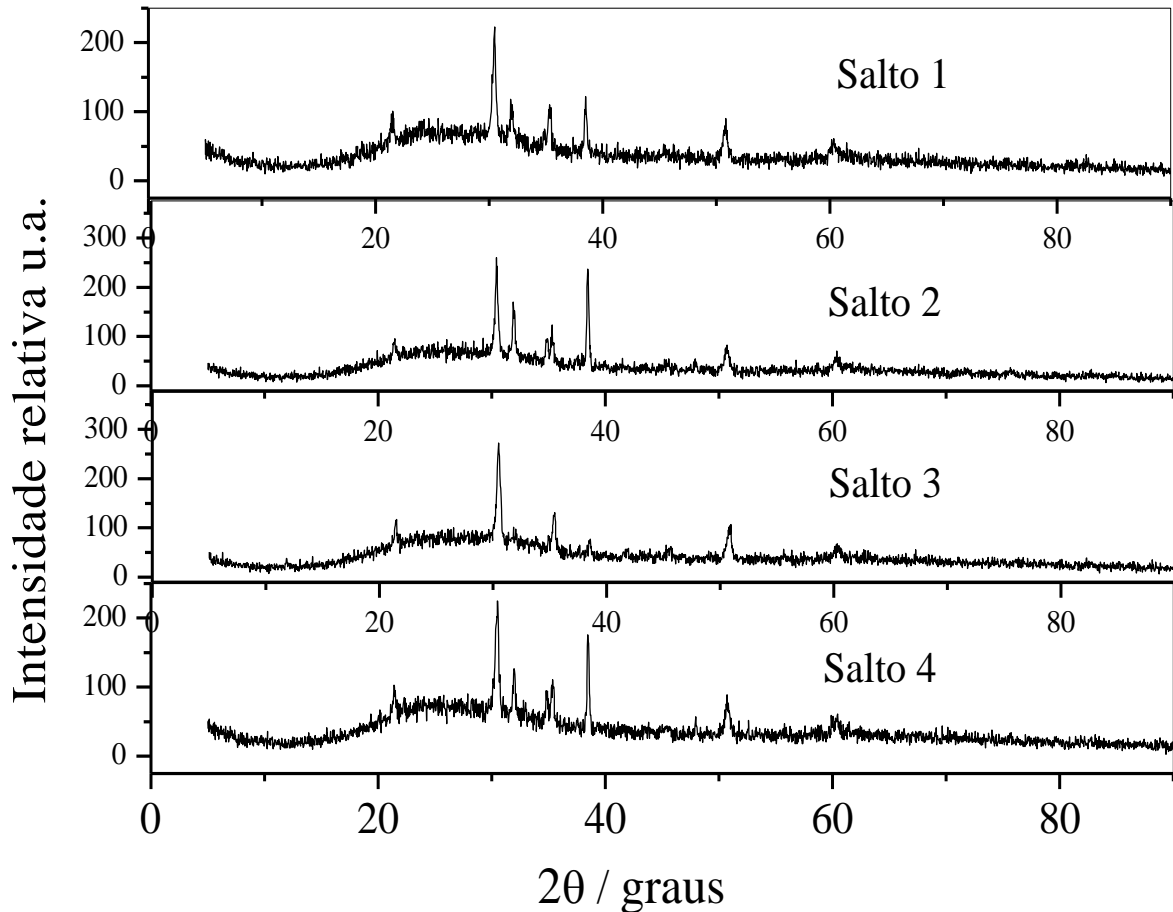


Figura 37: Difratogramas para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 7 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 10: salto 1, salto 2, salto 3 e salto 4.

Na Tabela 12 encontram-se listados os valores de 2θ para os picos dos difratogramas da Figura 37 e as possíveis fases formadas.

Resultados e discussão

Tabela 12: Valores de 2θ e possíveis fases formadas para os filmes obtidos sobre ITO, nas condições da Tabela 10, solução 7.

2θ /salto 1	2θ /salto 2	2θ /salto 3	2θ /salto 4	fase
21,46	21,46	21,43	21,41	CdTe hexaédrica
30,47	30,44	30,52	30,55	Não identificado
31,99	31,96		31,97	CdTe tetraédrica
35,32	35,32	35,38	35,35	CdTe tetraédrica
38,49	38,46	38,49	38,49	CdTe hexaédrica
50,75	50,71	50,83	50,75	CdTe hexaédrica
60,34	60.3856	60,34	60,47	CdTe hexaédrica

Assim como ocorreu sobre superfície de Pt, sobre ITO os filmes obtidos também apresentaram picos na região de 2θ das fases de CdTe hexaédrica e tetragonal. Neste caso, não foram registrados picos na região da fase cúbica [75,76].

Baseando-se nos resultados obtidos, foram estudadas novas condições de saltos potencioestáticos com maiores tempos de aplicação do potencial de deposição do Zn. Porém, o tempo total de deposição do filme permaneceu constante e igual a 30 minutos, conforme justificado anteriormente. O tempo de aplicação de cada potencial encontra-se na Tabela 13. Além do tempo de deposição foi utilizada uma solução eletrolítica com concentrações diferentes (solução 14) a fim de obter filmes com estruturas menores e mais organizadas, assim como visto no item 4.5 sobre estudo da concentração dos íons em solução, onde foram obtidos grãos mais refinados quando todos os elementos tinham suas concentrações na mesma ordem de grandeza.

Tabela 13: Programações de saltos potencioestáticos, utilizando como substrato ITO e soluções 14 e 15.

Elementos	E_{dep}/V	Salto 1	Salto 2	Salto 3
Tempo/min				
Te	-0,2	5	10	1
Cd	-0,9	3	3	3
Zn	-1,2	22	17	26

Resultados e discussão

Na Figura 38 encontram-se as imagens de FEG obtidas para os filmes eletrodepositados por saltos potencioestáticos, utilizando as condições de salto a) 1, b) 2 e c) 3, descritas na Tabela 13 e solução 14. As morfologias para estes filmes são semelhantes às obtidas nas condições de saltos potencioestáticos do tópico anterior, sendo do tipo granular, e como era esperado apresentando grãos menores, devido a diminuição da concentração dos íons. Houve também a formação de aglomerados ricos em Cd, entretanto, apresentaram um menor crescimento que nas condições dadas na Tabela 10.

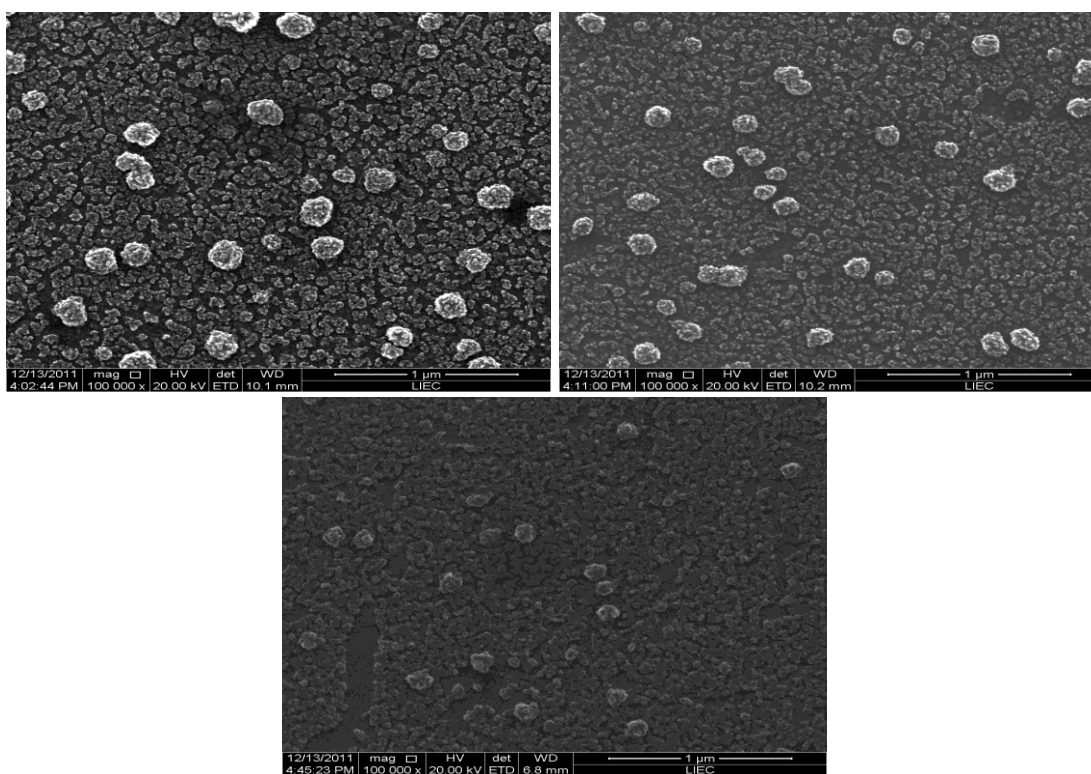


Figura 38: Micrografias para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 14 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 13, a) salto 1, b) salto 2 e c) salto 3. Ampliação: 100.000x.

Estes filmes foram analisados também quanto à sua composição por EDX. Os percentuais atômicos dos elementos encontram-se no gráfico de barras da Figura 39. Nas condições utilizadas foi possível eletrodepositar Zn, apesar de

Resultados e discussão

ainda se encontrar em baixas quantidades no filme, com composição variando entre 4 e 5 %. Para o Cd a composição variou entre 4 e 7%. Assim, houve uma deposição preferencial do Te nestes filmes. Isso indica que, em baixas concentrações de Cd^{2+} e Zn^{2+} e como Te pode ser eletrodepositado em toda a faixa de potencial utilizada, este foi depositado em uma quantidade muito maior que os outros elementos.

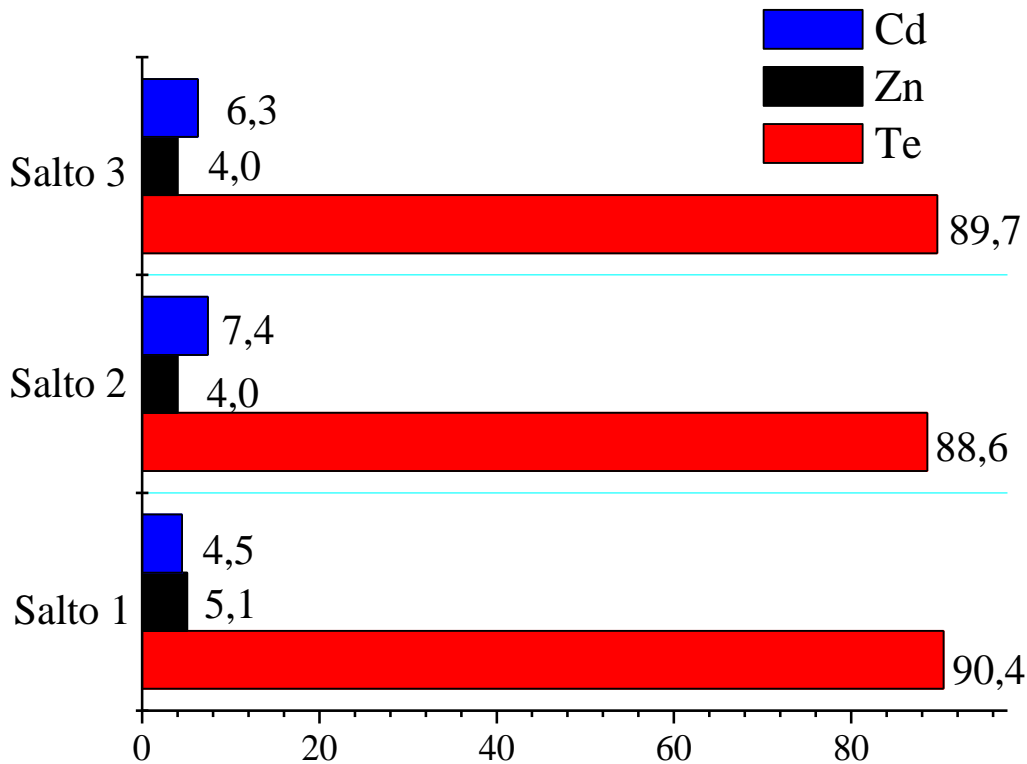


Figura 39: Percentuais atômicos para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 14 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 13, a) salto 1, b) salto 2 e c) salto 3.

Em termos de morfologia, observa-se que com estas condições de saltos potencioestáticos os filmes apresentaram-se mais organizados e com grãos menores; assim, espera-se que sejam cristalinos. Quanto à composição seria interessante obter uma quantidade maior dos metais no filme, uma vez que eles conferem importantes propriedades a este material. Além disso, nestes filmes semicondutores é importante que a quantidade do calcogênio, neste caso o Te,

Resultados e discussão

seja controlada, assim, foram realizados experimentos alterando as condições a fim de obter filmes com uma maior quantidade dos metais. Visto que já foram obtidos filmes ricos em Cd, neste ponto foram feitos experimentos de forma a se obter filmes com maior quantidade de Zn. Para isto foi utilizada a solução 15, onde a concentração de Zn^{2+} encontra-se 10 vezes maior que a concentração de Cd^{2+} . Os filmes foram obtidos também nas condições de saltos potencioestáticos expostas na Tabela 13.

Foram obtidas imagens de FEG para os filmes eletrodepositados nestas condições, como visto na Figura 40. Com a alteração na concentração dos íons em solução não houve mudança significativa na morfologia dos filmes, uma vez que também apresentaram morfologia do tipo granular com a formação de aglomerados.

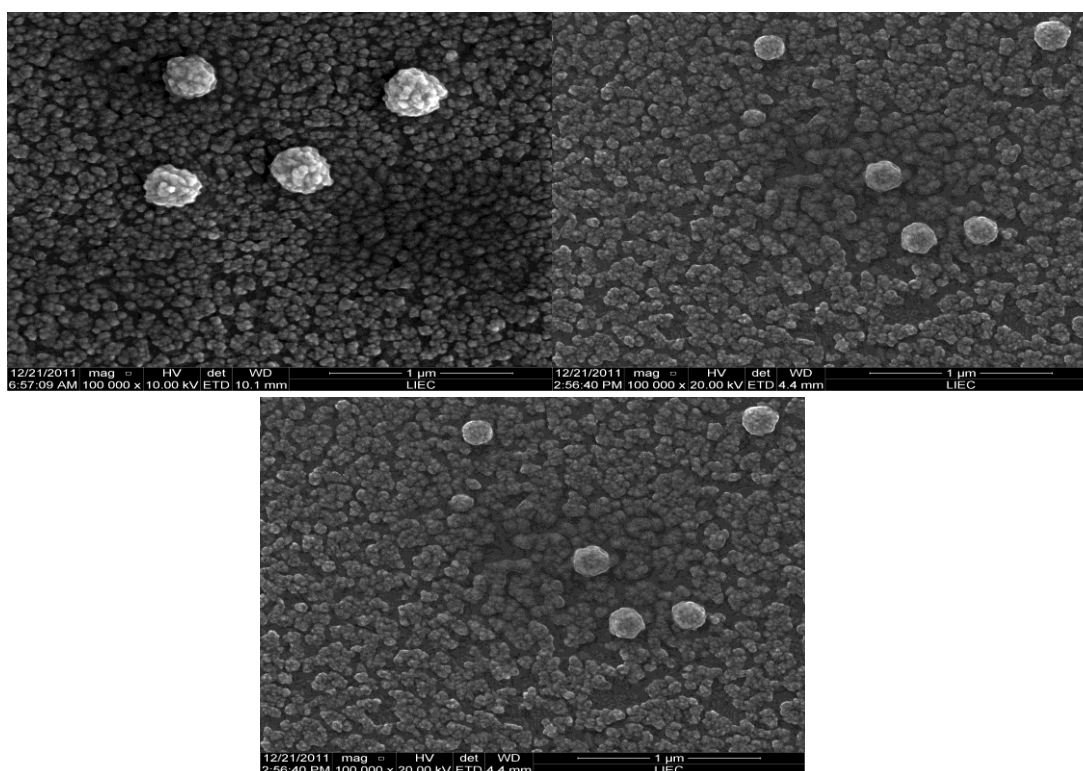


Figura 40: Micrografias para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 14 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 13, a) salto 1, b) salto 2 e c) salto 3. Ampliação: 100.000x

Resultados e discussão

Devido ao aumento da concentração do íon Zn^{2+} na solução eletrolítica estes aglomerados apresentaram uma quantidade um pouco maior de Zn que nos outros casos. Em relação ao estudo anterior, onde a concentração do Cd^{2+} e Zn^{2+} eram equimolares, há uma menor quantidade de aglomerados, isto porque estes aglomerados formam-se, principalmente, devido à interação do Cd com o substrato, entretanto, a concentração do Cd^{2+} está muito baixa neste caso.

Os filmes obtidos nestas condições foram analisados quanto à sua composição química por EDX. Os valores encontram-se em um gráfico de barras com os percentuais atômicos dos elementos, como pode ser visto na Figura 41.

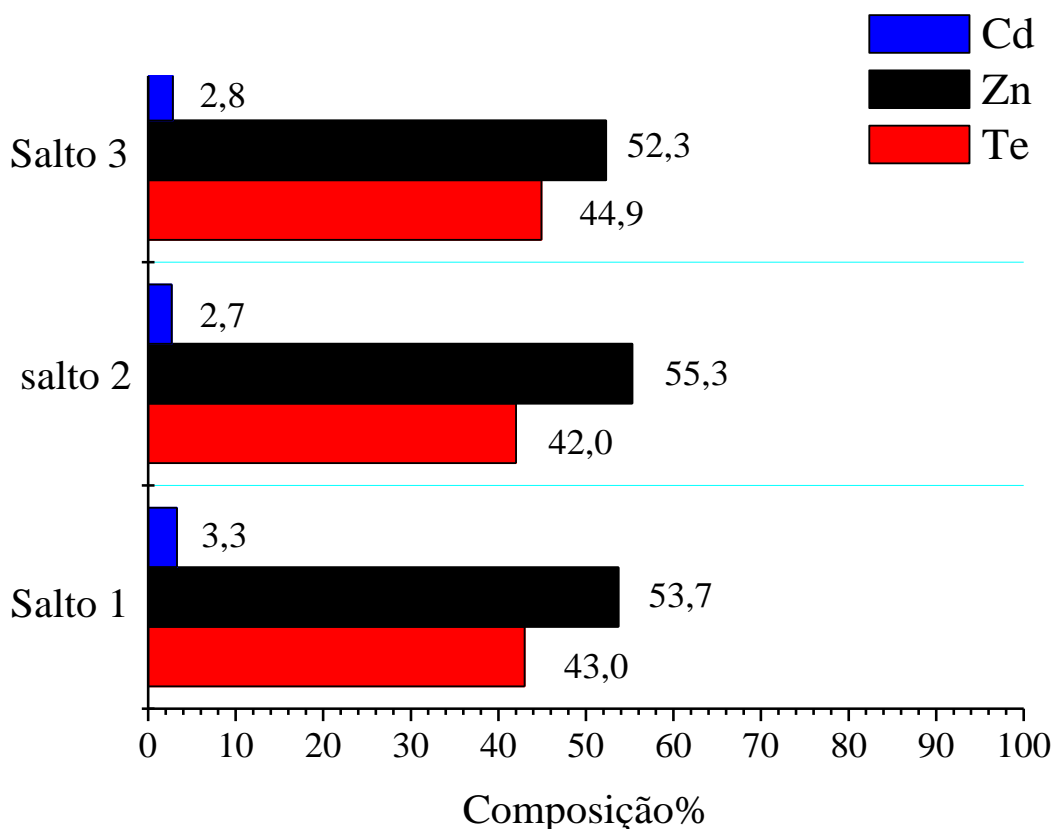


Figura 41: Percentuais atômicos para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 15 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 13, a) salto 1, b) salto 2 e c) salto 3.

Resultados e discussão

Como esperado, com o aumento da concentração do Zn^{2+} em relação ao Cd^{2+} houve um aumento na quantidade de Zn nestes filmes, onde seu percentual atômico variou entre 52,3 e 55,3%, enquanto o Cd permaneceu em baixas quantidades. Já para Te o percentual atômico variou entre 42,0 e 44,9%. Assim, o Cd esteve como dopante neste caso.

Caracterização estrutural sem tratamento térmico

Os filmes obtidos nas condições de salto descritas na Tabela 13 e utilizando a solução 15, foram analisados por DRX com e sem tratamento térmico. Na Figura 42 encontram-se os difratogramas para os filmes sem tratamento térmico.

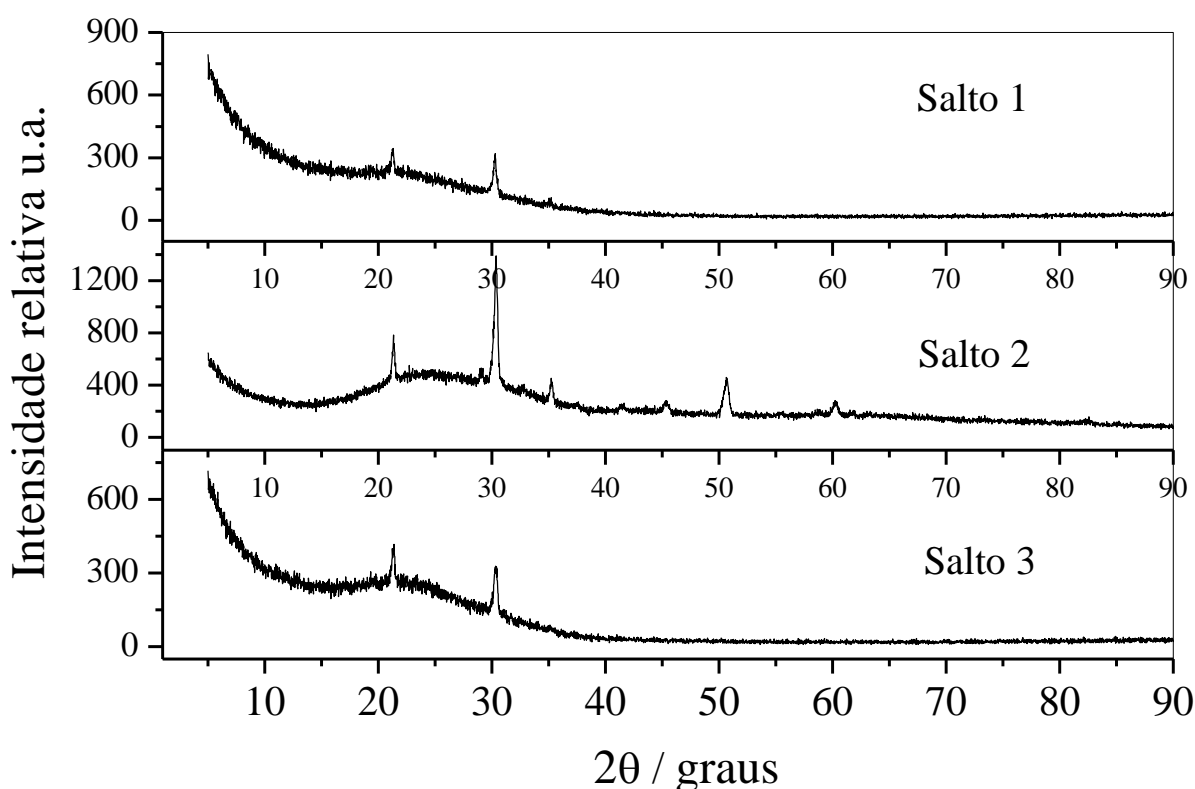


Figura 42: Difratogramas para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 15 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 13: salto 1, salto 2 e salto 3.

Resultados e discussão

Na Tabela 13 encontram-se listados os valores de 2θ dos picos para os filmes sem tratamento térmico. Para o filme obtido na condição de salto potencioestático 2 foram obtidos picos próximos as regiões das fases de CdTe cúbica e ZnTe hexaédrica e cúbica. Assim como nos casos anteriores, há um deslocamento nos valores de 2θ em relação aos padrões, o que pode ser um indicativo de formação da fase ternária. Já para as condições de saltos potencioestáticos 1 e 3, os picos obtidos encontram-se na região de 2θ do substrato, porém esta ausência de picos na região dos compostos não é um indicativo de que a fase não tenha se formado. Provavelmente, os filmes obtidos nas condições 1 e 3 são mais finos, dificultando a detecção por DRX, pois, apesar de se ter o mesmo tempo total de 30 min em todas as condições, a eficiência de deposição de cada elemento é diferente e, alterando o potencial de deposição de um elemento para o de outro, obtém-se uma variação na espessura destes filmes.

Tabela 14: Valores de 2θ e possíveis fases formadas para os filmes obtidos sobre ITO nas condições da Tabela 12, solução 15, sem tratamento térmico.

2θ /salto 1	2θ /salto 2	2θ /salto 3	fase
21,24	21,35	21.36	ITO
	29,07		ZnTe hexaédrica
30,29	30,40	30,42	ITO
	35,29		ZnTe cúbica
	41,47		ZnTe hexaédrica
	45,29		CdTe cúbica
	50,70		ZnTe hexaédrica
	60,27		ZnTe hexaédrica
	82,35		ZnTe hexaédrica

Na tentativa de melhorar a cristalinidade dos filmes, além de possibilitar um rearranjo das estruturas os filmes obtidos foram tratados termicamente e analisados por DRX.

Caracterização estrutural com tratamento térmico

Os filmes ternários relativos à Figura 42 foram tratados termicamente a uma temperatura de 300 °C em atmosfera de argônio durante 60 min e em seguida analisados por DRX. Os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 43.

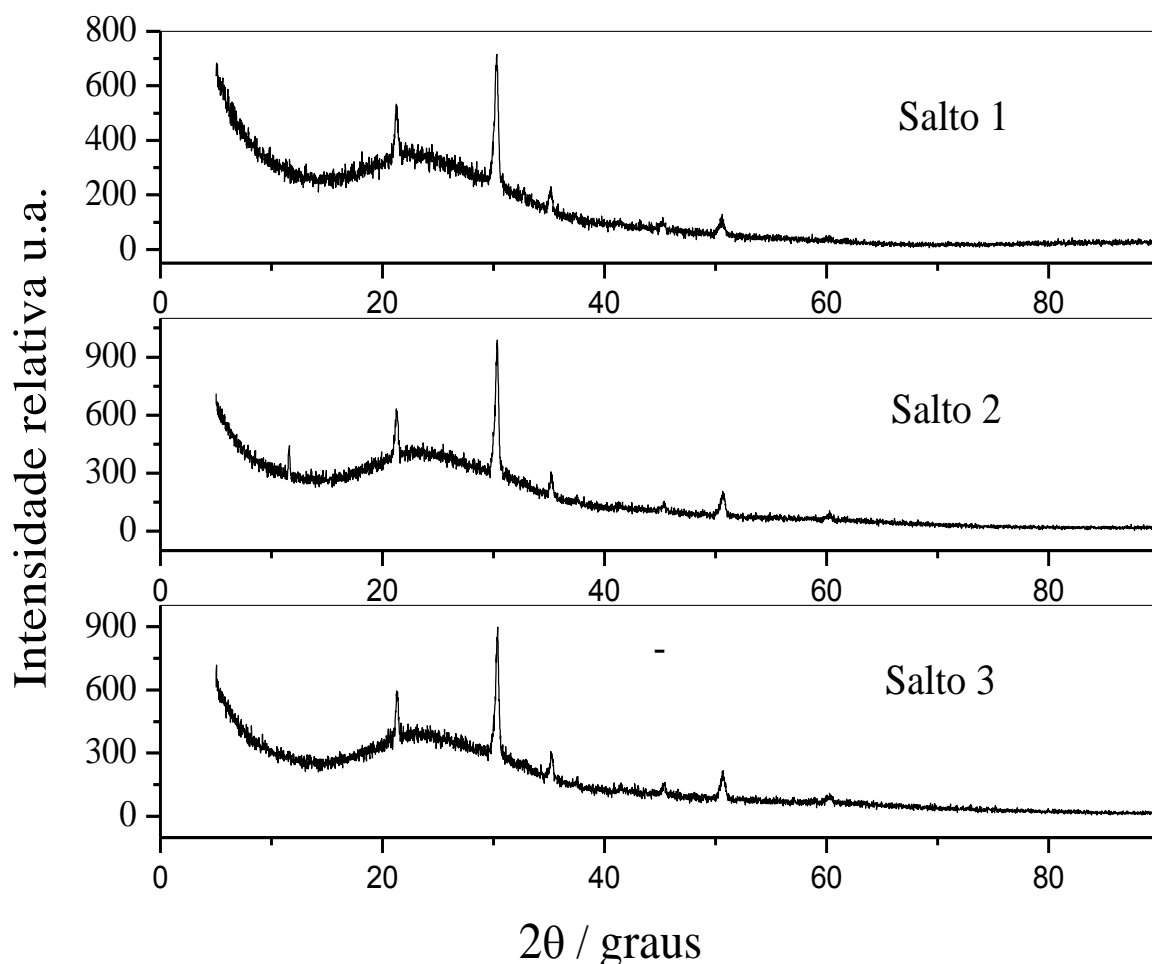


Figura 43: Difratogramas para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 15 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 13: salto 1, salto 2 e salto 3. Após o preparo os filmes foram tratados termicamente em atmosfera de argônio por 1h.

Os valores de 2θ para os picos obtidos nos difratogramas dos filmes tratados termicamente encontram-se na Tabela 15. Para todas as amostras foi identificado um pico próximo à região de 2θ da fase cúbica de CdTe e foi

Resultados e discussão

identificado também um pico próximo à região de 2θ da fase cúbica de ZnTe. Além dos picos na região de 2θ da fase hexaédrica de ZnTe. Assim, pode-se sugerir que se tenham formado as fases ternárias, com base no surgimento destes picos nas regiões de 2θ das fases de ZnTe e CdTe. Assim, com o tratamento térmico houve uma recristalização das estruturas, possibilitando a detecção de picos relativos as fases do composto ternário até mesmo nas condições de salto 1 e 3, onde não apareciam picos relativos ao composto sem a realização do tratamento térmico.

Tabela 15: Valores de 2θ e possíveis fases formadas para os filmes obtidos sobre ITO nas condições da Tabela 13, solução 15, com tratamento térmico.

salto 1	salto 2	salto 3	fase
	11,62		Não identificada
21,25	21,31	21,33	ITO
30,28	30,34	30,39	ITO
35,15	35,20	35,22	ZnTe cúbica
45,24	45,33	45,36	CdTe cúbica
50,58	50,74	50,70	ZnTe hexaédrica
	60,25	60,51	ZnTe hexaédrica

Desta forma, o tratamento térmico contribuiu para uma recristalização das fases presentes nos filmes obtidos e os picos ficaram mais definidos, apresentando melhores condições de serem identificados. Outras condições de tratamento térmico, como variação da temperatura e tempo poderiam melhorar ainda mais estes resultados e ficam como sugestões para trabalhos futuros.

Caracterização óptica

Os filmes obtidos a partir da solução 15, nas condições da Tabela 13, foram analisados por UV-vis. Na Figura 44 são apresentados os

Resultados e discussão

gráficos de $(Ah\nu)^2$ vs $h\nu$ para estes filmes, que foram utilizados para calcular os valores de band gap por meio da Eq. 14. Os valores encontram-se na Tabela 16.

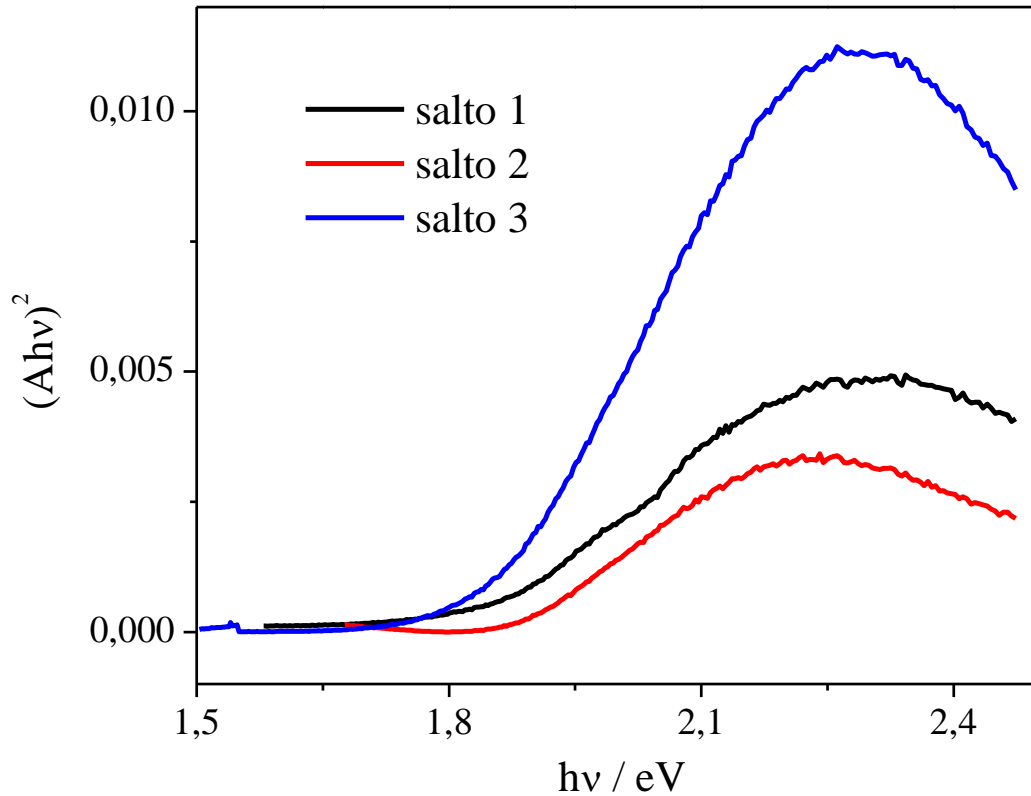


Figura 44: $(Ah\nu)^2$ vs $h\nu$ para os filmes de CdZnTe, eletrodepositados a partir da solução 15 sobre substrato de ITO, obtidos utilizando a técnica de cronoamperometria, com o uso das programações de potencial e tempo descritas na Tabela 13: salto 1, salto 2 e salto 3.

Tabela 16: Valores das frações dos elementos nos filmes e band gap.

Condições	Frações Cd:Zn:Te	Band gap / eV
Salto 1	0,03:0,54 : 0,43	1,82
Salto 2	0,027 : 0,553 : 0,42	1,88
Salto 3	0,028 : 0,523 : 0,449	1,84

Como era esperado, devido à maior quantidade de Zn nos filmes, os valores de band gap são mais altos, todos em torno de 1,8 eV, sendo mais próximos do semicondutor ZnTe, em torno de 2,26 eV[12]. Não houve variação significativa no band gap dos filmes obtidos em cada um dos saltos, uma vez

Resultados e discussão

que as composições dos filmes também são muito semelhantes. Apesar disto, observa-se que os valores de band gap crescem com a quantidade de Zn nos filmes. Os valores de band gap calculados estão de acordo com os obtidos na literatura para filmes de CdZnTe com composição similares.

4.7. Considerações sobre os filmes obtidos

A idéia inicial deste trabalho foi produzir filmes finos com composições distintas e com isto semicondutores com uma ampla faixa de band gap, já que este valor varia com a composição do filme, a fim de que pudessem ser utilizados em diferentes aplicações. Para isto foram variados parâmetros como concentração dos sais precursores dos elementos e aplicação do potencial de deposição, onde foi utilizado um ou mais potenciais referentes aos potenciais de deposição das espécies, em que os valores foram escolhidos com base nos valores dos potenciais de pico dos voltamogramas cíclicos.

Na Tabela 17 estão descritas as composições de todos os filmes obtidos sobre substrato de ITO e os valores de band gap que foram calculados para alguns filmes por meio dos seus espectros de absorção atômica. Foi possível modificar a composição destes filmes variando a concentração das soluções eletrolíticas aplicando um único potencial de deposição, que foi -1,2 V por 1h, e também utilizando múltiplos saltos potencioestático, onde foram usados os potenciais de deposição de cada espécie (-0,2; -0,9 e -1,2 V para Te, Cd e Zn, respectivamente). Por exemplo, obteve-se Zn nos filmes com percentuais atômicos variando de 0 a 54 %. Enquanto a quantidade de Cd nos filmes variou de 3 a 84%. Assim, foram obtidos filmes que tinham como dopante o Cd e outros que tinham como dopante o Zn, ou seja, CdTe:Zn e ZnTe:Cd, onde os valores de band gap variaram de 1,5 a 1,88 eV. Na literatura esta variação na composição dos filmes é feita somente variando a concentração dos íons em solução, isto quando utilizada a eletrodeposição como técnica de obtenção. Quando utilizadas as técnicas físicas o controle da composição é um pouco

Resultados e discussão

restrito, uma vez que isto é feito basicamente controlando a pressão de vapor dos elementos precursores.

Tabela 17: Frações dos elementos nos filmes obtidos sobre substrato de ITO e valores de band gap.

	Frações Cd:Zn:Te	band gap / eV
item 4.5.2 (soluções 11 a 14)	0,19 : 0,06 : 0,75	1,62
	0,44 : 0,04 : 0,52	1,5
	0,19 : 0,08 : 0,73	1,64
	0,17 : 0,04 : 0,79	1,7
item 4.6.2 (solução 15)	0,03 : 0,54 : 0,43	1,82
	0,03 : 0,55 : 0,4	1,88
	0,03 : 0,52 : 0,45	1,84
item 4.6.2 (solução 7)	0,84 : 0 : 0,16	
	0,84 : 0 : 0,16	
	0,61 : 0 : 0,31	
	0,65 : 0,01 : 0,34	
item 4.6.2 (solução 14)	0,05 : 0,05 : 0,90	
	0,04 : 0,07 : 0,89	
	0,04 : 0,06 : 0,90	

Além disso, foi possível modificar o tamanho dos grãos variando a concentração dos íons em solução, sendo obtidos grãos mais refinados quando todos os elementos encontravam-se na ordem de 10^{-4} mol L⁻¹. Bansal *et al.* controlaram esta propriedade por meio do potencial aplicado para deposição do filme; quando era aplicado potenciais de deposição mais negativos obtiveram filmes com estruturas menores.

Nos estudos de DRX realizados observou-se que formam-se estruturas cristalinas quando utilizados saltos potencioestáticos, tanto sobre ITO como sobre Pt, mesmo sem o uso de tratamento térmico. Entretanto, quando utilizadas concentrações baixas, em algumas condições foi necessário o

Resultados e discussão

tratamento térmico a fim de recristalizar as estruturas formadas e assim, foram detectados picos relativos às fases ternárias. As fases obtidas para estes filmes foram CdTe:Zn cúbica, hexaédrica e tetraédrica e também, ZnTe:Cd cúbica e hexaédrica.

Baseado nos resultados obtidos, pode-se afirmar que a técnica de eletrodeposição é uma técnica bastante promissora para a obtenção de filmes finos semicondutores de calcogentos metálicos, sendo possível obter filmes com estruturas cristalinas, controlar a composição do filme e tamanho das estruturas, além de se obter filmes com propriedades ópticas semelhantes ao que se tem quando produzidos por técnicas físicas. Entretanto, um fato a se destacar é que a técnica possui muitos parâmetros, o que torna a técnica bastante minuciosa, porém, isto não deixa de ser uma vantagem, já que com a variação destes parâmetros podem ser obtidos filmes com características específicas.

5. CONCLUSÕES

Ao realizar um estudo em busca de um eletrólito de suporte adequado para a eletrodeposição deste composto foi observado que os processos de deposição e dissolução das espécies eram semelhantes em meio de sulfato e acetato, mas bastante distintos em meio de tartarato. Basicamente os processos observados caracterizavam-se por deposição massiva e em DRS dos elementos quando o substrato era a Pt e apenas deposição massiva quando o substrato era o ITO. Quando utilizado o eletrólito tartarato de sódio e potássio todos os processos de dissolução apresentaram intensidade de corrente próximas e uma menor carga comparada com os demais eletrólitos e ainda os potenciais de dissolução do Cd e Zn estavam mais próximos, o que levou a conclusão de uma possível complexação das espécies neste meio.

Assim como as VCs, as morfologias obtidas para os meios de tampão acetato e sulfato de amônio foram semelhantes, sendo filmes bastante volumosos, o que poderia comprometer as propriedades optoeletrônicas destes semicondutores. Para os filmes obtidos em tartarato de sódio e potássio observou-se uma morfologia do tipo granular e compacta, uniformemente distribuída por toda a superfície, característico de filmes cristalinos, sendo este o meio mais adequado para eletrodeposição deste composto. Este tipo de filme é esperado para processo com cinética mais lenta que ocorre em sistemas em que a deposição é realizada a partir de espécies complexadas.

No estudo realizado variando a concentração dos íons em solução sobre superfície de Pt e ITO observou-se que a concentração influencia no tamanho de grãos obtidos nas duas superfícies. Uma redução no tamanho dos grãos foi observada quando todos os elementos encontravam-se na mesma ordem de concentração, 10^{-4} mol L⁻¹. Observa-se ainda que os filmes sobre ITO tem uma estrutura com grãos mais refinados.

A DRS que ocorre sobre Pt levou a um maior conteúdo de Cd nos filmes depositados sobre este substrato. Já para os filmes obtidos sobre ITO a

Conclusões

deposição preferencial foi do Te, isto porque sobre esta superfície não foi observado o fenômeno de DRS do Cd e/ou Zn e como o Te possui o potencial de redução mais positivo, foi depositado em maior quantidade.

Na caracterização óptica dos filmes obtidos em -1,2 V por 60 min. observou-se valores de band gap intermediários (1,5 a 1,7 eV) entre os band gap de CdTe e ZnTe, porém, mais próximos do valor de band gap do CdTe, já que a quantidade de Zn depositada foi baixa.

Quando utilizados múltiplos saltos potencioestáticos foi possível variar a quantidade de Cd nos filmes de 2,7 a 83,9%, Zn de 0 a 53,7% e de Te 16,1 a 44,9% sobre superfície de ITO, estas quantidades dos elementos nos filmes foram ajustadas variando o tempo de deposição de cada elemento e suas concentrações. Com isto foram obtidos valores de band gap intermediários aos valores dos compostos binários, em torno de 1,8 eV, para os filmes com maior quantidade de Zn.

As análises de DRX mostraram picos próximos a região dos picos de padrões de CdTe cúbica, hexaédrica e tetraédrica e ZnTe cúbica e hexaédrica, o que sugeriu a formação das fases ternárias.

Com a metodologia proposta foi possível obter a fase ternária de CdZnTe, além de variar a composição dos filmes, suas propriedades ópticas e tamanho de grãos. Desta forma o objetivo do trabalho de obter filmes com diferentes estequiometrias e com isto variar suas propriedades foi alcançado, uma vez que os filmes eletrodepositados apresentaram propriedades ópticas comparáveis com filmes obtidos por técnicas físicas. Desse modo, o uso de uma técnica de baixo custo e relativamente simples poderia ser facilmente ajustada para produção destes materiais em grande escala e permitir sua utilização em sistemas fotovoltaicos, por exemplo.

6. REFERÊNCIAS

- [1] D. Lincot, Electrodeposition of semiconductors, *Thin Solid Films*. 487 (2005) 40-48.
- [2] J.W. Dini, *Electrodeposition: The materials science of coatings and substrates*, 2nd ed., Noyes Publications, 1993.
- [3] G. Riveros, H. Gómez, R. Henríquez, R. Schrebler, R.E. Marotti, E. a Dalchiale, Electrodeposition and characterization of ZnSe semiconductor thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 70 (2001) 255-268.
- [4] S.J. Lade, C.D. Lokhande, Electrodeposition of CdS from non-aqueous bath, *Materials Chemistry and Physics*. 49 (1997) 160-163.
- [5] M. Bouroushian, T. Kosanovic, D. Karoussos, N. Spyrellis, Electrodeposition of polycrystalline ZnTe from simple and citrate-complexed acidic aqueous solutions, *Electrochimica Acta*. 54 (2009) 2522-2528.
- [6] T. Lister, Formation of the first monolayer of CdSe on Au(111) by electrochemical ALE, *Applied Surface Science*. 107 (1996) 153-160.
- [7] G. Pezzatini, S. Caporali, M. Innocenti, M.L. Foresti, Formation of ZnSe on Ag(111) by electrochemical atomic layer epitaxy, *Journal Of Electroanalytical Chemistry*. 475 (1999) 164-170.
- [8] A.E. Raevskaya, A.L. Stroyuk, S.Y. Kuchmiy, Y.M. Azhniuk, V.M. Dzhagan, V.O. Yukhymchuk, et al., Growth and spectroscopic characterization of CdSe nanoparticles synthesized from CdCl₂ and Na₂SeSO₃ in aqueous gelatine solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 290 (2006) 304-309.

- [9] F. Loglio, M. Innocenti, G. Pezzatini, M.L. Foresti, Ternary cadmium and zinc sulfides and selenides: electrodeposition by ECALE and electrochemical characterization, *Journal Of Electroanalytical Chemistry*. 562 (2004) 117-125.
- [10] N. Duffy, Electrodeposition and characterisation of CdTe films for solar cell applications, *Electrochimica Acta*. 45 (2000) 3355-3365.
- [11] H. Zimmermann, Growth of Sn thin films on CdTe (III), *Surface Science*. 379 (1997) 904-908.
- [12] M. Neumann-Spallart, Electrodeposition of zinc telluride, *Thin Solid Films*. 265 (1995) 33-39.
- [13] T. Mahalingam, V.S. John, S. Rajendran, P.J. Sebastian, Electrochemical deposition of ZnTe thin films, *Semiconductor Science and Technology*. 17 (2002) 465-470.
- [14] T. Schlesinger, Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material, *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 32 (2001) 103-189.
- [15] D.J. Agenaar, CdTe and CdZnTe Semiconductor Detectors for Nuclear Medicine Imaging, in: Most, Siemens Medical Solutions, Nuclear Medicine Group, Illinois, 2004: pp. 2004-2004.
- [16] S.D. Sordo, L. Abbene, E. Caroli, A.M. Mancini, A. Zappettini, P. Ubertini, Progress in the Development of CdTe and CdZnTe Semiconductor Radiation Detectors for Astrophysical and Medical Applications, *Sensors (Peterborough, NH)*. (2009) 3491-3526.
- [17] A. Bansal, P. Rajaram, Electrochemical growth of CdZnTe thin films, *Materials Letters*. 59 (2005) 3666-3671.

- [18] N. Chaure, S. Chaure, R. Pandey, Cd_{1-x}Zn_xTe thin films formed by non-aqueous electrochemical route, *Electrochimica Acta*. 54 (2008) 296-304.
- [19] A. C. Rabelo, Filmes finos de compostos semicondutores: Preparação de CdS e da junção Cu₂xSe/MEH-PPV, Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química-UFU. Dissertação de mestrado, 77 p., (2008).
- [20] J.P. Ponpon, A Review of ohmic and rectifying on cadmium telluride, *Solid-State Electronics*. 28 (1984) 689-706.
- [21] V. Patil, Cadmium telluride thin films: growth from solution and characteristics, *Thin Solid Films*. 401 (2001) 35-38.
- [22] F.A. Kröger, Cathodic Deposition and Characterization of Metallic or Semiconducting Binary Alloys or Compounds, *Journal Of The Electrochemical Society*. 125 (1978) 2028-2034.
- [23] O. Ka, H. Alves, I. Dirnstorfer, T. Christmann, B.K. Meyer, Investigation of post-growth Cu-diffusion in In-rich CuInSe₂ films, *Thin Solid Films*. 362 (2000) 263-267.
- [24] K.K. Mishra, K. Rajeshwar, A re-examination of the mechanisms of electrodeposition of CdX and ZnX (X = Se, Te) semiconductors by the cyclic photovoltammetric technique, *Journal Of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 273 (1989) 169-182.
- [25] Binary and Multinary II – VI Compounds (CdTe , CdZnTe , CdMnTe) Grown from, *Methods*. (1996) 1996-1996.
- [26] A. Arbaoui, A. Outzourhit, N. Achargui, H. Bellakhder, E. Ameziane, J. Bernede, Effect of the zinc composition on the formation of ternary alloy Cd_{1-x}Zn_xTe thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 90 (2006) 1364-1370.

- [27] D. Zeng, W. Jie, H. Zhou, Y. Yang, Effects of deposition temperatures on structure and physical properties of Cd_{1-x}Zn_xTe films prepared by RF magnetron sputtering, *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 614 (2010) 68-71.
- [28] G. Badano, Ellipsometric study of the nucleation of (211) HgCdTe on CdZnTe(211)B, *Journal Of Crystal Growth*. 258 (2003) 374-379.
- [29] X. Bai, W. Jie, G. Zha, W. Zhang, J. Zhu, T. Wang, et al., Adsorption of water molecules on the CdZnTe (111) B surface, *Chemical Physics Letters*. 489 (2010) 103-106.
- [30] Z.B. He, I. Stolitchnov, N. Setter, M. Cantoni, T. Wojciechowski, G. Karczewski, HREM studies of twins in Cd_{1-x}Zn_xTe (x≈0.04) thin films grown by molecular beam epitaxy, *Journal Of Alloys and Compounds*. 484 (2009) 757-762.
- [31] X. Wang, W. Jie, H. Li, Q. Li, Z. Wang, Effects of low-temperature annealing on Ohmic contact of Au/p-CdZnTe, *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 560 (2006) 409-412.
- [32] H. Glass, Improvements in production of CdZnTe crystals grown by the Bridgman method, *Journal Of Crystal Growth*. 184-185 (1998) 1035-1038.
- [33] G. Rusu, M. Rusu, M. Girtan, Optical characterization of vacuum evaporated CdZnTe thin films deposited by a multilayer method, *Vacuum*. 81 (2007) 1476-1479.
- [34] B. Basol, V. Kapur, Preparation of Cd(Zn)Te and CuInSe₂ films and devices by a two-stage process, *Solar Cells*. 30 (1991) 143-150.

- [35] Y. Aubigne, M. D., H. Marietfe, N. Magnea, H. Tuffigo, R.T. Cox, et al., Optical properties of CdTe/Cd_{1-x}Zn_xTe quantum wells and superlattices, *Journal Of Crystal Growth*. 101 (1990) 650-660.
- [36] M.C. Santos, S.A.S. Machado, L.H. Mascaro, L.A. Avaca, Estudos da eletrodeposição de metais em refime de subtensão, *Química Nova*. 23 (2000) 392-400.
- [37] S.M. Nagazaku Furuya, Arrangement of ad-atoms of various kinds on substrates: Part I. Platinum substrates, *Journal Of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 98 (1979) 189-194.
- [38] M.H. Hijlzle, U. Retter, D.M. Kolb, The kinetics of structural changes in Cu adlayers on Au(111), *Current*. 371 (1994) 101-109.
- [39] M.C. Santos, S.A.S. Machado, Microgravimetric, rotating ring-disc and voltammetric studies of the underpotential deposition of selenium on polycrystalline platinum electrodes, *Journal Of Electroanalytical Chemistry*. 567 (2004) 203-210.
- [40] B.W. Gregory, J.L. Stickney, Electrochemical atomic layer epitaxy (ECALE), *Journal Of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 300 (1991) 543-561.
- [41] F. Forni, Electrochemical aspects of CdTe growth on the face (111) of silver by ECALE, *Electrochimica Acta*. 45 (2000) 3225-3231.
- [42] J.M. Feliu, R. Ghmez, M.J. Llorca, A. Aldaz, Electrochemical behavior of irreversibly adsorbed selenium dosed from solution on Pt (h, k, Z) single crystal electrodes in sulphuric and perchloric acid media, *Surface Science*. 289 (1993) 152-162.

- [43] Damini, L. R. Filmes de óxido de índio dopados com estanho depositados por magnetron sputtering. São Paulo, Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II-USP. Dissertação de mestrado, 112 p., 2010.
- [44] D. Omanovic, I. Pizeta, M. Branica, Voltammetric determination of the metal complexing capacity in model solutions, *Science*. 53 (1996) 121-129.
- [45] N. Chaure, The effects of inclusion of iodine in CdTe thin films on material properties and solar cell performance, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 77 (2003) 303-317.
- [46] N.B. Chaure, J. Young, a P. Samantilleke, I.M. Dharmadasa, Electrodeposition of p-i-n type CuInSe₂ multilayers for photovoltaic applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 81 (2004) 125-133.
- [47] M. Izaki, T. Omi, Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction, *Applied Physics Letters*. 68 (1996) 2439.
- [48] M.P.R. Panicker, Cathodic Deposition of CdTe from Aqueous Electrolytes, *Journal Of The Electrochemical Society*. 125 (1978) 566-572.
- [49] J.G.N. Matias, J.F. Julião, D.M. Soares, A. Gorenstein, CdTe electrodeposition and stripping: an electrochemical quartz crystal analysis, *Journal Of Electroanalytical Chemistry*. 431 (1997) 163-169.
- [50] M. Pourbaix, *Atlas d'Equilibre*, Gauthiers-Villars, 1963.
- [51] M. Dergacheva, V. Statsyuk, L. Fogel, Electrodeposition of CdTe from ammonia-chloride buffer electrolytes, *Journal Of Electroanalytical Chemistry*. 579 (2005) 43-49.

- [52] S. Ham, B. Choi, N. Myung, N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, et al., Electrodeposition of CdTe thin films on Te-modified polycrystalline gold substrates, *Journal Of Electroanalytical Chemistry*. 601 (2007) 77-82.
- [53] B. BASOL, V. Kapur, Preparation of ZnTe thin films using a simple two-stage process, *Thin Solid Films*. 165 (1988) 237-241.
- [54] T. Mahalingam, Annealing studies of electrodeposited zinc telluride thin films, *Surface and Coatings Technology*. 155 (2002) 245-249.
- [55] G. Zha, H. Zhou, J. Gao, T. Wang, W. Jie, The growth and the interfacial layer of CdZnTe nano-crystalline films by vacuum evaporation, *Vacuum*. 86 (2011) 242-245.
- [56] T. Gandhi, K. Raja, M. Misra, Templated growth of cadmium zinc telluride (CZT) nanowires using pulsed-potentials in hot non-aqueous solution, *Electrochimica Acta*. 51 (2006) 5932-5942.
- [57] J.O. e A.K.N.R. Bockris, *Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of electrodicts*, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, 1973.
- [58] J.M.D. Rodríguez, J. Alberto, H. Melián, J.P. Peña, Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry, *Journal Of Chemical Education*. 77 (2000) 4-6.
- [59] M. Senthilkumar, J. Mathiyarasu, J. Joseph, K.L.N. Phani, V. Yegnaraman, Electrochemical instability of indium tin oxide (ITO) glass in acidic pH range during cathodic polarization, *Materials Chemistry and Physics*. 108 (2008) 403-407.

- [60] V.C. Fernandes, Estudo dos processos de eletrodeposição de filmes finos de Se, ZnSe e PbS, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar. Tese de doutorado, 143 p., 2008.
- [61] Kastein, T; Mascaro, L.H. " Obtenção e caracterização de filmes finos de ZnSe pela técnica de eletrodeposição " Anais da 33ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia-SP., (2010).
- [62] Y. Sarala, S. Jayarama Reddy, Electrochemical reduction of tellurium(IV), Journal Of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 214 (1986) 179-190.
- [63] S.A.S. Santos, Mauro C.; Machado, Electrochemical deposition of the first Cd monolayer on polycrystalline Pt and Au electrodes. An Upd study, Journal Of the Brazilian Chemical Society. 9 (1998) 211-218.
- [64] L.H. Mascaro, M.C. Santos, S. a S. Machado, L. a Avaca, Voltammetric and rotating ring-disk studies of the influence of anions in the underpotential deposition of zinc on platinum, Journal Of the Brazilian Chemical Society. 13 (2002) 529-534.
- [65] G. Trejo, Nucleation and Growth of Zinc from Chloride Concentrated Solutions, Journal Of The Electrochemical Society. 145 (1998) 4090-4097.
- [66] D.T.F.C. Walsh, Industrial Electrochemistry, 2nd ed., Blackie Academic and Professional, Londres, 1993.
- [67] R.H. Bube, No Title Photoconductivity of solids, first edit, New York, 1960.
- [68] Santos, J. S. Estudo do Mecanismo de Eletrodeposição de Cobalto sobre Pt em Sulfato na Presença de Ácido Bórico, São Carlos, Programa de Pós-

- Graduação em Química-UFSCar, 2007. Dissertação de mestrado. 96 p., n.d.
- [69] K.B. Sundaram, G.K. Bhagavat, Optical absorption studies on tin oxide films, *Journal Of Physics D: Applied*. 14 (1981) 921-925.
- [70] N. Chaure, Investigation of non-aqueous electrodeposited CdS/Cd_{1-x}Zn_xTe heterojunction solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 81 (2004) 39-60.
- [71] E. Bacaksiz, S. Aksu, N. Ozer, M. Tomakin, a Özçelik, The influence of substrate temperature on the morphology, optical and electrical properties of thermal-evaporated ZnTe Thin Films, *Applied Surface Science*. 256 (2009) 1566-1572.
- [72] N. Chaure, Effect of Cu-doping on the morphology of ZnTe films electrodeposited from nonaqueous bath, *Thin Solid Films*. 324 (1998) 78-84.
- [73] ZnTe Bulk Crystals, Growth (Lakeland). (1996) 1996-1996.
- [74] S. Stolyarova, F. Edelman, a Chack, a Berner, P. Werner, N. Zakharov, et al., Structure of CdZnTe films on glass, *Journal Of Physics D: Applied Physics*. 41 (2008) 065402.
- [75] JCPDS Data base, Card No 19-0192, (1967).
- [76] JCPDS Data base, Card No 19-0193, (1966).
- [77] JCPDS Data base, Card No 15-770, (1964).