



Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química

**FILMES FINOS DE COMPOSTOS
SEMICONDUCTORES: PREPARAÇÃO DE CdS E
DA JUNÇÃO Cu_{2-x}Se /MEH-PPV**

Adriano César Rabelo

Uberlândia
Julho/2008



**Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química**

**FILMES FINOS DE COMPOSTOS
SEMICONDUCTORES: PREPARAÇÃO DE CdS E
DA JUNÇÃO Cu_{2-x}Se /MEH-PPV**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia - UFU, como parte do requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Otávio Luiz Bottecchia
Mestrando: Adriano Cesar Rabelo
Área de Concentração: Físico-Química

**Uberlândia
Julho/2008**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

R114f Rabelo, Adriano César, 1983-
 Filmes finos de compostos semicondutores : preparação de CdS e da
 junção $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}$ / Adriano César Rabelo. - 2008.
 89 f. : il.

Orientador: Otávio Luiz Bottecchia.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Filmes finos - Teses. I. Bottecchia, Otávio Luiz.
II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 54

Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química- MESTRADO
E-mail: cpgquimica@ufu.br - Fone: 3239-4385



ALUNO(A): ADRIANO CESAR RABELO

NÚMERO DE MATRÍCULA: 84706

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

“Filmes finos de compostos semicondutores: Preparação de CdS e da junção Cu₂ x Se/MEH-PPV”

ORIENTADOR:

PROF. DR. OTÁVIO LUIZ BOTTECCHIA

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro do Bloco 1X, no Campus Santa Mônica, no dia 31 de julho de 2008, às 9:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

Prof. Dr. Otávio Luiz Bottecchia

(Instituto de Química / UFU)

Prof. Dr. Alexandre Marletta

(Instituto de Física / UFU)

Prof. Dr. Leonardo Moraes da Silva

(UFVJM)

ASSINATURA:

Uberlândia, 31 de julho de 2008.

Os químicos são uma estranha classe de mortais, impelidos por um impulso quase insano a procurar seus prazeres em meio a fumaça e vapor, fuligens e chamas, venenos e pobreza, e no entanto, entre todos esses males, tenho a impressão de viver tão agradavelmente que preferiria morrer a trocar de lugar com o rei da Pérsia.

JOHANN JOACHIM BECHER, PHYSYCA
SUBTERRANEA (1667)

Agradeço a Deus por ter-me dado força suficiente para finalizar mais esta etapa de minha vida.

À minha família por ter sido sempre o porto seguro ao qual eu sempre posso voltar para recuperar minhas forças ou me apoiar pra levantar quando cair.

Aos meus amigos pela paciência e apoio nas horas difíceis.

Agradecimentos

Aos professores Otávio Luiz Bottecchia, Alexandre Marletta, Eduardo Mathias Richter, Sebastião de Paula Eiras pelas críticas ao meu trabalho, discussões e pela paciência com as minhas dúvidas.

Aos amigos: Leandro, Carla, Lucas, Wallans, Diego, Sabrina, Rodrigo, Moacir, Bárbara, Júlia, Alisson, Geandre, Rosana, Leandra pela amizade e pelas discussões a respeito da vida e da ciência.

Ao professor Reinaldo Ruggiero e ao Aluno de Mestrado Leandro Gustavo pela execução dos experimentos envolvendo o uso do espectrofotômetro.

Ao professor Eduardo Mathias Richter por disponibilizar o uso do potenciostato.

À Capes pela bolsa de mestrado.

Sumário

RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	2
1. INTRODUÇÃO.....	3
1.1. Semicondutores	5
1.1.1. Diodos Retificadores	7
1.1.2. Células Fotovoltaicas	7
1.1.3. Diodos Emissores de Luz – LEDs	11
1.2. Técnicas de Preparação de Filmes Finos	11
1.3. Objetivo do Trabalho	13
2. FUNDAMENTOS EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS.....	14
2.1. Princípios Físico-Químicos das Técnicas de Deposições por Vapor Físico, Espalhamento e Banho Químico	14
2.1.1. Deposição à Vácuo	14
2.1.2. Revestimento por Derramamento (Casting Coating)	14
2.1.3. Deposição por Banho Químico	16
2.2. Princípios Físicos dos Semicondutores e Dispositivos Eletrônicos	18
2.2.1. Princípios Físicos dos Semicondutores	18
2.2.1.1. O modelo de bandas: Descrição	19
2.2.1.2. O modelo de bandas: Formulário	22
2.2.1.3. O Semicondutor Intrínseco	25
2.2.1.4. O Semicondutor Extrínseco	26
2.2.1.5. Defeitos e Centros de Recombinação	27
2.2.1.6. Transporte de Portadores no Semicondutor	28
2.2.1.7. Corrente de Deriva	29
2.2.1.8. Corrente de Difusão	30
2.2.2. Princípios Físicos dos Dispositivos Eletrônicos	32
2.2.2.1. A Barreira Schottky: Junção de Materiais Diferentes	32
2.2.2.2. A Junção p-n	34
2.2.2.3. Influência da Luz na Junção: Células Fotovoltaicas	38
2.2.2.4. Emissão de Luz Pela Junção - LEDs	41
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	43
3.1. Síntese dos Filmes de Seleneto de Cobre	43
3.2. Síntese dos Filmes de Sulfeto de Cádmio	43
3.2.1. Síntese de filmes de sulfeto de cádmio em meio contendo amônia e citrato	44
3.2.2. Síntese de Filmes de Sulfeto de Cádmio em Meio Ausente de Amônia e Citrato	44
3.3. Obtenção dos Filmes de MEH-PPV	44
3.4. Preparação do Contato Elétrico de Alumínio	44
3.5. Preparação do Contato Elétrico de Mercúrio	45
3.6. Cola Condutora	45
3.7. Obtenção das Curvas Corrente – Potencial	46
3.8. Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura	46
3.9. Análise Química por Difração de Raio-X	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1. Síntese e Tratamento de Filmes Finos de Seleneto de Cobre	48

4.2.	Dissolução do Filme de Seleneto de Cobre Devido à Formação de Complexos com Cobre	49
4.3.	Síntese de Filmes Finos de Sulfeto de Cádmio	51
4.3.1.	Síntese de Filmes Finos de Sulfeto de Cádmio à Quente e a Frio	51
4.3.2.	Síntese dos Filmes Finos de Sulfeto de Cádmio na Presença de Seleneto de Cobre	51
4.3.3.	Síntese de Filmes Finos de Sulfeto de Cádmio Sem Utilizar Amônia e Citrato	54
4.4.	Curvas Corrente - Potencial das Diversas Junções	59
5.	CONCLUSÃO	62
6.	PROPOSTA DE ESTUDOS	64
7.	APÊNDICES	65
7.1.	Grau de recobrimento de circunferências numa superfície	65
7.1.1.	Relação entre grau de recobrimento e densidade superficial.	65
7.1.2.	Grau de recobrimento máximo de n círculos:	66
7.1.2.1.	Uma fileira	66
7.1.2.2.	Duas fileiras	66
7.1.2.3.	Três fileiras	67
7.1.2.4.	Muitas fileiras	68
7.2.	Equações químicas de complexação e constantes de complexação global, K_{β} .	71
7.2.1.	Cálculo de K_{β} dos complexos entre cádmio e amônia.	71
7.2.2.	Cálculo de K_{β} dos complexos entre cádmio e citrato.	71
7.2.3.	Cálculo de K_{β} dos complexos entre cádmio e acetato.	71
7.2.4.	Cálculo de K_{β} dos complexos entre cobre e amônia.	72
7.2.5.	Cálculo de K_{β} dos complexos entre cobre e citrato.	72
7.2.6.	Cálculo de K_{β} dos complexos entre cobre e acetato.	72
7.3.	Nomenclatura: Uso dos termos <i>Concentração</i> e <i>Densidade</i>	72
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
8.	PRODUÇÕES TÉCNICAS	78
8.1.	Apresentação de Painel em Congresso	78
8.2.	Apresentação Oral em Congresso	78
8.3.	Artigo Submetido	78

Índice de Figuras

Figura 1: Estrutura química do MEH-PPV	5
Figura 2. Ilustração de uma célula fotovoltaica sem o contato elétrico frontal. a) o semicondutor do tipo <i>n</i> está exposto à luz. b) o semicondutor do tipo <i>p</i> está exposto à luz.	9
Figura 3. Ilustração dos diferentes tipos de contatos elétricos. a) contato elétrico feito com filme metálico semi-transparente. b) contato elétrico feito na forma de trilhas metálicas. c) contato elétrico feito sobre o segundo filme semi-condutor.....	10
Figura 4 – Fórmulas estruturais dos polímeros semicondutores: a) PPV b) MEH-PPV	16
Figura 5. Convenção da energia nos sistemas discutidos.....	22
Figura 6. Aplicação de potencial na junção metal/semicondutor/metal.....	32
Figura 7. Curva corrente - potencial característica do dispositivo metal/semicondutor/metal.	32
Figura 8. Digrama de energia da junção metal/semicondutor/metal.	33
Figura 9. Ilustração da formação da camada de depleção. a) Semicondutores Isolados b) Semicondutores em contato.....	35
Figura 10. Ilustração da junção p-n sob polarização direta e reversa. a) polarização direta b) polarização reversa	37
Figura 11. Diagrama de energia da junção sob: a) polarização direta e b) polarização reversa.	37
Figura 12. Curva corrente-potencial característica da junção <i>p-n</i> ilustrando a obtenção da tensão de operação, da tensão de ruptura e da resistência interna.	38
Figura 13. Gráfico da variação da porcentagem de absorção da luz com a espessura	40
Figura 14. Funcionamento da célula fotovoltaica: a) elétrons da banda de valência são excitado pelos fótons incidentes para a banda de condução. b) o campo elétrico formado devido a diferença de densidade entre os dois tipo de semicondutores acelera os elétrons e os buracos em sentidos opostos gerando a corrente.	41
Figura 15: Ilustração do fenômeno de eletroluminescência.	42
Figura 16. Ilustração do dispositivo final para construção das curvas corrente-potencial.	45
Figura 17. Ilustração do circuito utilizado na construção das curvas corrente - potencial.....	46
Figura 18. Fotografia da placa de seleneto de cobre submetida ao banho de preparação do filme sulfeto de cádmio. As bordas claras da placa corresponde a parte da superfície do $Cu_{2-x}Se$ que se encontrava coberta por um filme de PVC e onde ocorreu a deposição de CdS.....	50
Figura 19. Aglomerados formados na superfície do filme de sulfeto de cádmio.....	52
Figura 20. Imagem das superfícies dos filmes de sulfeto de cádmio preparados em diversas condições. a) 28 °C na ausência de $Cu_{2-x}Se$ b) 28 °C na presença de $Cu_{2-x}Se$ c) 55 °C na ausência de $Cu_{2-x}Se$ d) 55 °C na presença de $Cu_{2-x}Se$	53
Figura 21. Concentração dos complexos de cádmio em função do pH.....	56
Figura 22. Concentração de $Cd(OH)_2$ em função do pH em soluções com diferentes concentrações de acetato.	56
Figura 23. Curvas de absorção da luz de filmes de sulfeto de cádmio preparado sob diversas condições. Para maior clareza, as curvas construídas com triângulos e sinais de adição foram deslocadas 0,2 unidades no eixo da ordenada.	57
Figura 24. Variação da absorção de com a energia da luz incidida sobre o filme de sulfeto de cádmio.	57
Figura 25. Gráfico da derivada da absorção em função da energia do feixe incidente. A curva construída com triângulos e círculos estão deslocados 0,2 no eixo da ordenada.	58
Figura 26. Curvas corrente - potencial de diversos dispositivos.	60

Figura 27. Gráfico da variação da corrente com aplicação de tensão na região antes que os diodos entrassem em curto.	60
---	----

Índice de Tabelas

Tabela 1. Composição do filme preparado pela imersão de um filme de seleneto de cobre na solução de banho para preparação de sulfeto de cádmio.....	50
Tabela 2. Logaritmo das constantes de estabilidade global em função do cátion e do complexante ⁴⁴	50
Tabela 3. Densidade superficial e grau de recobrimento de CdS sobre vidro.....	51
Tabela 4. Band gap do sulfeto de cádmio preparado sob diferentes condições.	58
Tabela 5. Valores das barreiras de energia formadas nas diversas interfaces contidas nos dispositivos preparados e nos dispositivos contendo ITO.....	61

Resumo

No presente trabalho prepararam-se compostos semicondutores na forma de filmes finos. Ênfase foi dada ao sulfeto de cádmio visando seu uso sobre seleneto de cobre. Filmes finos de seleneto de cobre se dissolvem quando mergulhados na solução de preparação de filmes finos de sulfeto de cádmio. Este inconveniente foi contornado mediante o uso de agentes complexantes mais suaves. Foi possível preparar sulfeto de cádmio em meio de acetato de sódio, tiouréia e hidróxido de sódio. A composição foi determinada numericamente a partir das constantes de equilíbrio das espécies presentes no meio reacional (cerca de dez espécies), pelo balanço de massa e pelo balanço de carga. Foi preparado um filme de sulfeto de cádmio nas condições experimentais encontrada sobre vidro. O espectro de absorção do filme foi medido na região do visível e comparado com o espectro obtido por outros autores. O *band gap* do filme foi estimado a partir dos espectros de absorção. Preparou-se e caracterizou-se a junção entre seleneto de cobre e poli-2-metóxi-5-(2'-etilhexiloxi)-fenilenovinileno como semicondutor. O seleneto de cobre foi preparado sobre cobre por reação com selenossulfato de sódio. O filme do material polimérico foi preparado sobre o seleneto de cobre por evaporação de uma solução do polímero em tetrahidrofurano. Os contatos elétricos foram estabelecidos no substrato de cobre e no filme polimérico com cola de grafite. A cola de grafite foi desenvolvida para esta finalidade e constitui-se na dissolução de resina comercial epóxi e polimercaptana em tetrahidrofurano misturados com grafite em pó. As características elétricas da junção entre os dois semicondutores foram determinadas a partir de curvas corrente potencial. Com uso do modelo de Fowler-Nordheim, calculou-se o valor da barreira de energia entre a banda de valência do seleneto de cobre e a banda de condução do polímero. O valor obtido foi comparado com o obtido por outros autores em dispositivos similares (ITO/MEH-PPV) e foi cerca de trinta vezes menor. Concluiu-se que o seleneto de cobre é um material com características.

Abstract

In this work thin films of semiconductor compounds were prepared. Focus was on a recipe for preparation of cadmium sulphide onto copper selenide substrate. Copper selenide thin films dissolve when in contact with the chemical bath for deposition cadmium sulphide. This drawback triggered an investigation for using milder chelating agents. A new bath composition was determined from chemical equilibrium analysis of about ten species supposedly present in the bath, mass balance and charge balance. From the results, a thin film of cadmium sulphide has been prepared on glass substrate by chemical bath deposition using sodium acetate, sodium hydroxide and thiourea. Absorption spectra of the film in the visible range was registered and compared with the spectra from others authors. The band gap of the film was estimated from the spectra. The junction copper selenide and poly-2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-phenylenevinylene was prepared and characterized. Copper selenide was prepared on copper by chemical bath deposition using sodium selenosulphate. The polymeric film was prepared by casting technique, in which the polymer is dissolved in tetrahydrofurane, dropped onto the substrate and let to dry. Ohmic contact was prepared using graphite conductive glue. This glue was developed for this purpose and is made up from graphite powder, epoxy and polimercaptan dissolved in tetrahydrofurano. The electrical properties of the junction were determined from current-potential curves. By using the Fowler-Nordheim model, the energy barrier height was calculated. The results were compared with the literature results obtained with a similar devices, namely ITO/MEH-PPV. The energy barrier height of copper selenide/MEH-PPV is about thirty times smaller than the energy barrier height of ITO/MEH-PPV. The conclusion is that copper selenide is a promising material for use in photoluminescent diodes.

1. Introdução

O binômio “semicondutor” e “filme fino” é tema multidisciplinar que engloba diversas tecnologias. De um lado, o início do desenvolvimento da química e da física de semicondutores representa um marco histórico: graças aos semicondutores é que foi possível a miniaturização de dispositivos eletrônicos a partir da década de cinquenta; é desnecessário descrever a gama de aplicações dos semicondutores, presente nos lares, na indústria, no comércio, nos hospitais, nos meios de transporte e de comunicação, nos satélites, nos marcapassos, nos brinquedos e nos esportes. Menos óbvio é o emprego de filmes finos. Estes representam um avanço em termos econômicos e ecológicos: em termos econômicos porque o uso de filmes finos significa empregar pouco material, uns poucos gramas por metro quadrado; em termos ecológicos porque, na sociedade de consumo, o descarte de materiais é fator significativo, e quanto menor for o descarte, menos problemático é o destino da sucata originada com o descarte de equipamentos eletrônicos.

O trinômio “semicondutor”, “filme fino” e “junção” representa antes de tudo um desafio. A preparação de filmes finos de semicondutores, por si, é tema abordado em diversas publicações em revistas de grande circulação. A preparação de dois filmes finos, um sobre o outro, de modo que se obtenham as propriedades necessárias para seu emprego em sistemas eletrônicos requer o controle de diversos parâmetros e de cuidados para garantir a estabilidade de cada material. A caracterização das junções, por sua vez, requer a confecção de contatos elétricos que preservem a estrutura da junção. A interpretação dos resultados — fio condutor dos estudos subseqüentes — passa por Equilíbrio Químico, Mecânica Quântica e Eletrônica. Assim, esta introdução está dividida em duas grandes partes: “Princípios Físico-Químicos das Técnicas de Deposições por Vapor Físico, Espalhamento e Banho ” e “Princípios Físicos dos Semicondutores e Dispositivos Eletrônicos”. Precedem a estes dois tópicos algumas seções para detalhar o emprego das junções de filmes finos de semicondutores e das junções entre estes.

A junção de semicondutores é especial porque confere características elétricas e ópticas mais estáveis à dispositivos bem menores do que os seus antecessores, as válvulas, hoje obsoletos e impossíveis de serem usadas na atual escala de miniaturização hoje exigida. Dentre as características da junção dos semicondutores, dedica-se especial atenção à junção de

um semicondutor do tipo n com um semicondutor do tipo p . Esta junção, também chamada de junção $p-n$, apresenta três efeitos importantes: o efeito retificador, (diodos retificadores), efeito fotovoltaico, (células fotovoltaicas) e o efeito de eletroluminescência (diodos emissores de luz). O efeito retificador consiste em que uma corrente elétrica contínua passa com facilidade por uma junção $p-n$ num sentido, mas passa com dificuldade no sentido oposto. O efeito fotovoltaico consiste na conversão de energia luminosa em energia elétrica. Já o efeito de eletroluminescência é o oposto do efeito fotovoltaico, ou seja, converte energia elétrica em luminosa. Discorre-se sobre estes efeitos nas próximas seções.

Este trabalho tem como objetivo obter junções de semicondutores para obter dispositivos eletrônicos como diodos, LEDs e células fotovoltaicas. Dentre os diversos materiais adequados para a preparação de uma junção, este trabalho dedica especial atenção a dois calcogenetos metálicos e a um polímero conjugado: seleneto de cobre (semicondutor do tipo p), sulfeto de cádmio (semicondutor do tipo n) e poli-2-metóxi-5-(2'-etilhexiloxi)-fenilenovinileno, MEH-PPV (semicondutor intrínseco). Os motivos que levaram a escolha destas substâncias são diversos. De modo geral, busca-se encontrar materiais alternativos ao silício e neste sentido, os calcogenetos metálicos já demonstraram sua viabilidade.

O seleneto de cobre vem sendo sistematicamente pesquisado neste grupo de pesquisa e considerável progresso foi feito ao longo dos últimos anos. Potencialmente, os calcogenetos de cobre oferecem vasto campo de pesquisa, em vista das aplicações dos compostos ternários, como o sulfeto de cobre e índio, o seleneto de cobre e índio, ou quaternários, como o seleneto de cobre, índio e gálio.

O sulfeto de cádmio representa o par de um destes calcogenetos de cobre mencionados com aplicações demonstradas em dispositivos fotovoltaicos.

O MEH-PPV por apresentar emissão e absorção na faixa do visível e boa estabilidade na forma de dispersão em tetrahidrofurano, devido aos grupos 2-etilhexilóxi, possui grande potencial para construção de dispositivos opto - eletrônicos. Este polímero apresenta um *band gap* de 2,7 eV e possui a seguinte fórmula estrutural¹.

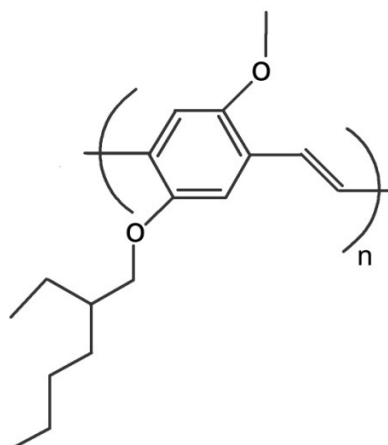


Figura 1: Estrutura química do MEH-PPV

1.1. Semicondutores

A distinção entre materiais semicondutores e materiais condutores é difusa. Segundo Muller e Kamins² são semicondutores aqueles materiais que apresentam condutividade maior que $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e menor que $10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Segundo Hu e White³, são semicondutores se sua condutividade for maior que $10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e menor que $10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Esta divergência na definição nada altera o presente trabalho. Em geral a condutividade depende de parâmetros diferentes em metais e em semicondutores, os detalhes a respeito destes parâmetros serão vistos na sessão “Princípios Físicos dos Semicondutores e Dispositivos Eletrônicos”.

Dentre os materiais semicondutores há diversas classes, a mais aplicada comercialmente envolve os materiais obtidos a partir do silício, cujo dispositivo final possui custo elevado *ca.* 1648 dólares/m². Duas outras classes são concorrentes com o silício por apresentarem rotas de síntese de baixo custo, *ca.* de algumas centenas de reais, os calcogenetos metálicos e os semicondutores orgânicos.

Filmes finos de calcogenetos metálicos vêm se destacando na sua utilização em dispositivos fotovoltaicos. Células solares à base de CuInSe₂ com eficiência de 18% já foram preparadas⁴. O seleneto de cobre é um calcogeneto metálico semiconductor com diferentes composições estequiométricas (α -Cu₂Se, Cu₃Se₂, CuSe, e CuSe₂) e não estequiométricas (Cu_{2-x}Se), e de várias formas cristalográficas. A condução deste material ocorre em sua maior parte pelos buracos, logo, se trata de semiconductor do tipo-p que possui aplicações como material para células solares⁵. O band-gap dos selenetos de cobre variam de 1,4 eV a 2,2 eV.^{6,7}

Garcia, Nair e Nair⁶ distinguem o *band gap* direto do *band gap* indireto, que são 2,2 e 1,4 eV respectivamente. Cu_{1,8}Se é supercondutor iônico⁷⁻⁹ e é empregado na construção de diodos de Schottky⁸. Finalmente, o seleneto de cobre é também um importante precursor na síntese do CuInSe₂^{6-8,10}, o qual é empregado com mais frequência em aplicações fotovoltaicas. As propriedades destes semicondutores resultam aparentemente dos defeitos da estrutura oriundos do desvio estequiométrico¹¹. Uma célula solar de Cu_{2-x}Se associado a um semiconductor tipo-n (CdS/Cu_{2-x}Se) mostrou eficiência de 4,25%, e com Cu_{2-x}Se como material janela na heterojunção com silício do tipo *n* (n-Si) mostrou rendimento de 8,8%⁶.

Polímeros com elétrons π deslocalizados formam uma nova classe de materiais denominada polímeros semicondutores orgânicos, com um grande potencial de aplicação tecnológica. A utilização destes materiais como camada ativa, através de seu processamento na forma de filmes finos, permite a fabricação de dispositivos eletroluminescentes que vão desde os diodos emissores de luz (LED) a células fotovoltaicas¹². Propriedades semicondutoras em materiais orgânicos não é um fato novo, entretanto, a teoria física sobre estes materiais é bastante recente. Estes materiais apresentam um baixo custo de produção e processamento em forma de filmes finos. Isto viabiliza a aplicação na eletrônica de filmes finos e o estudo das propriedades básicas relacionadas à Física de Semicondutores. Quando comparados com os semicondutores inorgânicos, os semicondutores orgânicos apresentam menor capacidade para transporte de cargas e estabilidade, no entanto, como já foi dito, a preparação de filmes finos aderentes é bem mais fácil e de baixo custo¹³.

Polímeros semicondutores como o PPV já foram empregados em dispositivos eletrônicos comerciais, tal como os CD-players da Pioneer[®] modelo DEH-P7800, as câmeras fotográficas da Kodak[®] modelo LS633 e o telefone celular BenQSiemens[®] modelo S88¹⁴.

Diodos poliméricos emissores de luz (PLED's) a base de PPV, um precursor do MEH-PPV, apresentam algumas vantagens: brilho quatro vezes maior que lâmpadas incandescentes utilizando a mesma voltagem; consumo 60% menor se comparado às telas de LCD (liquid crystal display); espectro de cores desde o ultravioleta até o infravermelho dependendo do material; possibilidade de fabricação de LED's flexíveis de grande área e baixo custo; baixo aquecimento por efeito Joule; redução da espessura em até 200 %; maior ângulo de visualização, flexibilidade e menor peso em relação aos LCDs¹⁴.

1.1.1. Diodos Retificadores

Como já mencionado, um diodo retificador é um dispositivo eletrônico em que ocorre a passagem de corrente elétrica apenas em um dos sentidos. O diodo retificador permite a passagem de corrente elétrica, se um campo elétrico aplicado for inverso ao campo elétrico da junção *p-n*. O diodo ideal apresenta resistência elétrica nula num sentido do circuito elétrico, como num curto-circuito e resistência infinita no outro sentido, como num circuito aberto¹⁵. O diodo não ideal pode apresentar resistência elétrica não nula num sentido do circuito elétrico e apresentar uma corrente elétrica denominada corrente residual. Dos dispositivos que empregam semicondutores, o diodo retificador é o mais simples dispositivo eletrônico existente e de ampla aplicação na área de eletrônica¹⁶.

Uma das aplicações dos diodos retificadores é em circuitos para conversão de corrente alternada em corrente contínua. Esta aplicação é efetuada normalmente com um ou mais diodos e um ou mais capacitores. Os dispositivos retificadores estão presentes na maioria dos aparelhos eletrônicos e motores elétricos.

Os fundamentos do funcionamento do diodo estão descritos no tópico “Princípios Físicos dos Semicondutores e Dispositivos Eletrônicos”.

1.1.2. Células Fotovoltaicas

Nesta seção aborda-se, em termos gerais, a evolução das células fotovoltaicas tanto no contexto histórico quanto no contexto técnico, baseando-se, inicialmente, no texto de Vallêra e Brito¹⁷.

O dispositivo que utiliza o efeito fotovoltaico para gerar corrente elétrica a partir de energia luminosa denomina-se “célula fotovoltaica” ou também “dispositivo fotovoltaico”. Quando a fonte de energia luminosa é o Sol, o dispositivo pode levar também o nome de “célula solar”.

A história das células solares iniciou-se em 1839, quando Edmond Becquerel observou que placas de platina ou prata mergulhadas em um eletrólito geravam campo elétrico quando irradiadas¹⁸. Em 1877, W. G. Adams e R. E. Day desenvolveram o primeiro dispositivo sólido de produção de eletricidade por exposição à luz, utilizando-se das propriedades fotocondutoras do selênio¹⁹. A eficiência destas células era da ordem de 0,5%.

Após a descoberta do efeito fotoelétrico, por cujo desenvolvimento Albert Einstein recebeu o prêmio Nobel, desenvolveram-se, dos resultados da mecânica quântica, a teoria de bandas e

a física dos semicondutores. Paralelamente, desenvolveu-se a tecnologia química necessária para a purificação e dopagem de silício. Isto possibilitou, em março de 1953, a construção de uma célula solar com rendimento de cerca de 4%. O mérito coube a Calvin Fuller et al.²⁰. Eles utilizaram uma barra de silício dopada com gálio e lítio. A região dopada com gálio possuía cargas positivas móveis e a região dopada com lítio ficava com cargas negativas móveis. Na interface entre as duas regiões formava-se um campo elétrico permanente, que se intensificava quando exposta à luz. A interface entre estas duas regiões se tratava de uma junção *p-n*, ou seja, uma junção de um semicondutor do tipo *p*, região com cargas positivas móveis com um semicondutor do tipo *n* região com cargas negativas móveis.

Do conhecimento acadêmico, as células fotovoltaicas passaram a ser produzidas em grande escala. No entanto seu custo era tão elevado que só encontrou demanda nos satélites artificiais. Em 1957, durante a Guerra Fria, a então União Soviética lançou o Sputnik (com baterias convencionais). Os Estados Unidos não mediram esforços para dominar a nova tecnologia e um dos problemas a ser resolvido era o suprimento de energia em plena órbita, as células solares foram a solução.

Uma célula fotovoltaica é basicamente constituída da seguinte forma. Sobre o substrato (o *back contact*) situa-se o primeiro filme semicondutor, podendo ser do tipo *p* ou *n*. Sobre o primeiro filme semicondutor situa-se o segundo semicondutor. O tipo do segundo filme semicondutor deve ser oposto ao tipo do primeiro filme semicondutor, ou seja, se o primeiro filme semicondutor for do tipo *p* o segundo filme deve ser do tipo *n*. Pode se construir uma célula com vários filmes semicondutores, porém os dois tipos devem estar presentes, *p* e *n*.

O segundo filme semicondutor não deve apresentar absorção de luz na mesma região do espectro que o primeiro, pois, deste modo ele absorveria a radiação que o primeiro filme precisaria para gerar o par elétron-buraco. Sendo que par elétron-buraco seria um elétron que deixou a banda de valência e deixou um buraco na mesma, tal buraco se comporta como se fosse uma carga positiva. Além disso, este semicondutor deve ser inerte a radiação solar e às condições do ambiente em que será exposto, pois, este está mais exposto do que o primeiro. A Figura 2 ilustra duas células fotovoltaicas com diferentes disposições dos filmes semicondutores.

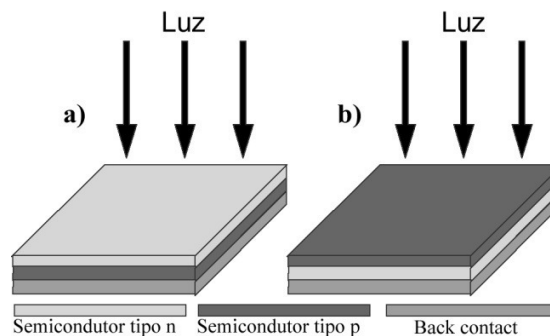


Figura 2. Ilustração de uma célula fotovoltaica sem o contato elétrico frontal. a) o semicondutor do tipo n está exposto à luz. b) o semicondutor do tipo p está exposto à luz.

Outro componente básico de uma célula solar é o contato elétrico frontal. O contato elétrico, desde a construção das primeiras células solares até dias atuais, continua sendo importante tema de investigação. Quando o segundo semicondutor preparado é um bom condutor elétrico, a única dificuldade na construção do contato é a soldagem do fio metálico sobre o segundo semicondutor (Figura 3c); quando o filme não é um bom condutor, existem duas maneiras de se fazer o contato elétrico: a primeira é através de um filme metálico de ouro ou alumínio com espessura de aproximadamente 10 nm. Com esta espessura estes filmes são praticamente transparentes (Figura 3a). A segunda é através de numerosas trilhas metálicas espalhadas sobre a superfície do filme (Figura 3b). O uso de trilhas metálicas surgiu em 1960 e aumentou significativamente a eficiência das células²¹.

As trilhas devem ter dimensões otimizadas: o filme metálico semitransparente apresenta alta resistência elétrica quando comparado às trilhas, devido a sua baixa espessura. Mas o aumento excessivo da espessura das trilhas também diminui a absorção de radiação que chega ao primeiro filme devido ao efeito de sombra. Conforme o ângulo em que a luz incidente na superfície da célula, a trilha muito espessa pode impedir que ela atinja parte da superfície exposta do semicondutor. No entanto, da mesma maneira que ocorre com o filme transparente, a diminuição excessiva da espessura das trilhas leva ao aumento da resistência elétrica. Outro cuidado que se deve ter é com a largura das trilhas, pois, se forem muito largas obstruem grande parte da superfície da célula o que diminui a quantidade de luz absorvida por unidade de área da célula. Enquanto que trilhas muito finas são obtidas apenas quando são empregadas técnicas muito sofisticadas e caras como a litografia de alta precisão, trilhas mais espessas são facilmente obtidas pela técnica de *screen-printing*. O compromisso destes três efeitos, dentre outros fatores, otimiza a eficiência da célula fotovoltaica. Um estudo detalhado sobre técnicas

de formação e dimensões destas trilhas metálicas foi feito por Zanesco et. al.²² e Kerschaver et. al.²³.

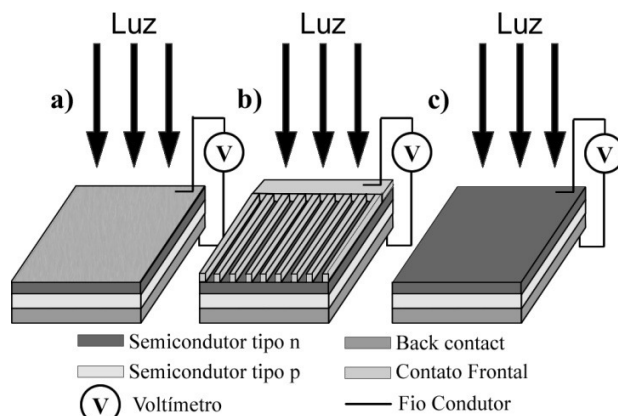


Figura 3. Ilustração dos diferentes tipos de contatos elétricos. a) contato elétrico feito com filme metálico semi-transparente. b) contato elétrico feito na forma de trilhas metálicas. c) contato elétrico feito sobre o segundo filme semi-condutor.

É bem verdade que se não fossem os lançamentos de satélites no contexto mencionado, as pesquisas com as células solares não teriam tido o impulso que tiveram na época. Mas houve outro fator histórico de importância que acentuou as pesquisas nesta área. Na década de 70, os países produtores de petróleo, em particular a Arábia Saudita, aumentaram o preço do petróleo, no qual os países do ocidente, incluindo o Brasil, haviam baseado sua economia. Isto incentivou a pesquisa na busca de fontes alternativas de energia e a energia solar foi um dos focos. Poucos anos mais tarde, já se encontravam painéis solares disponíveis comercialmente, porém, o custo continuava elevado. A produção em escala industrial abaixou o preço, mas até 1980 o metro quadrado de painel solar não chegava ao comércio por menos de mil dólares americanos. O preço só pôde diminuir quando se buscou substituir o silício por materiais alternativos.

O conflito entre o oriente e o ocidente, no que diz respeito ao preço do petróleo amenizou-se, e o consumo do petróleo continuou aumentando. Como decorrência da queima de tão grandes quantidades de combustível fóssil, iniciou-se uma grande preocupação com as alterações climáticas no planeta devido à emissão de dióxido de carbono e com o fim das reservas de petróleo. As células fotovoltaicas foram sempre vistas com bons olhos, pois representam uma fonte de energia limpa e inesgotável na escala de tempo de muitas gerações. Até o ano de 2006, a célula solar de maior eficiência, possuía um rendimento de 34%²⁴, a Associação Europeia da Indústria Fotovoltaica²⁵ antecipa que em 2020 cerca de 1% da

eletricidade consumida mundialmente será de origem fotovoltaica, elevando-se essa fração para cerca de 26% em 2040.

1.1.3. Diodos Emissores de Luz – LEDs

Diodos emissores de luz, ou LEDs, são dispositivos que emitem luz quando uma corrente elétrica flui em um dos sentidos. O funcionamento dos LEDs é oposto ao da célula fotovoltaica. Em uma célula fotovoltaica a incidência de luz provoca o surgimento de uma corrente elétrica; já em um LED, a passagem de corrente elétrica pelo semicondutor provoca a emissão de luz. Os LEDs são fontes de luz com alto rendimento em relação as lâmpadas incandescentes e fluorescentes²⁶. Apenas 13 % da corrente elétrica aplicada em lâmpadas incandescentes são convertidos em energia luminosa¹⁵.

Os LEDs possuem uma vasta aplicação. A emissão em estreitas faixas de comprimentos de ondas pode ser obtida com o uso de LEDs e é muito útil quando se deseja fonte de luz monocromática, por exemplo, em detectores espectrofotométricos de análise química, onde se requerem fonte de luz monocromática e mínimo consumo de energia²⁷.

É possível através dos LEDs obter fontes de luz em dimensões nanométricas, para uso em situações onde a miniaturização seja importante, como em equipamentos portáteis²⁸. Normalmente a emissão espectral dos LEDs apresenta uma banda espectral estreita, o que parece tornar impossível a obtenção de LEDs que emitam luz branca. No entanto, recentemente foram desenvolvidos os chamados *white LEDs*²⁹ capazes de emitir luz em várias regiões do espectro. A luz branca pode ser produzida combinando três LEDs, cada um emitindo uma das três cores básicas do espectro.¹⁵

O detalhamento do funcionamento dos LEDs será feito adiante no tópico física de semicondutores.

1.2. Técnicas de Preparação de Filmes Finos

Existe um grande número de técnicas para preparação de filmes finos. Os equipamentos empregados variam desde simples vidrarias de laboratório até sofisticados sistemas empregando alto vácuo. O custo, naturalmente, depende do reagente, da aparelhagem e da complexidade do processo, mas não é o único fator a ser considerado na escolha do método. Os processos simples são facilmente adaptáveis à larga escala. Processos de alto vácuo são

excelentes se a área do substrato for da ordem de centímetros quadrados. As características optoeletrônicas dos filmes variam conforme a complexidade do processo de obtenção.

Dentre as diversas técnicas estão a deposição física por vapor, PVD, (*Physical Vapor Deposition*), deposição química por vapor, CVD, (*Chemical Vapor Deposition*), epitaxia de feixe molecular, MBE, (*Molecular Beam Epitaxy*),¹⁵ deposição por banho químico, CBD, (*Chemical Bath Deposition*), deposição por banho eletroquímico, EBD, (*Electrochemical Bath Deposition*), deposição fotoquímica, PCD, (*Photochemical Deposition*),³⁰ revestimento por imersão, (*Dip Coating*), revestimento por espalhamento rotatório, (*Spin Coating*),³¹ revestimento por derramamento³² (*Casting Coating*). As técnicas diretamente relacionadas com este trabalho serão descritas posteriormente com mais pormenores.

1.3. Objetivo do Trabalho

O objetivo do trabalho é preparar filmes finos de calcogenetos metálicos (seleneto de cobre e sulfeto de cádmio) com as características apropriadas para a formação de uma heterojunção. Dentre as características apropriadas incluem-se: uma estrutura morfológica que minimize, tanto quanto possível, a formação de centros de recombinação; e espessura apropriada para absorver o máximo de fótons. O objetivo não se limita em preparar os filmes isoladamente. Pretende-se formar a heterojunção (um semicondutor sobre o outro) sem degradar as propriedades obtidas na primeira etapa. Cada semicondutor deve ser caracterizado pela sua composição e por sua morfologia (com exceção do MEH-PPV, que foi adquirido comercialmente). A heterojunção será caracterizada através das curvas corrente-potencial. Este objetivo não pode ser concretizado sem o desenvolvimento de uma metodologia para preparação do contato elétrico. Aparentemente isto é tarefa trivial, mas a experiência mostra que a qualidade do contato ôhmico é quase tão importante quanto a qualidade dos materiais sintetizados. A meta destes estudos visam à utilização de técnicas tão simples quanto possível, de modo que a maioria dos ensaios sejam exeqüíveis dentro da Universidade Federal de Uberlândia.

2. Fundamentos Experimentais e Teóricos

2.1. Princípios Físico-Químicos das Técnicas de Deposições por Vapor Físico, Espalhamento e Banho Químico

2.1.1. Deposição à Vácuo

A grande evolução nas técnicas para geração de vácuo nas últimas décadas possibilitou o aperfeiçoamento dos processos de deposição de filmes muito finos. Atualmente é possível evacuar câmaras com volumes da ordem de 1 m^3 , atingindo pressões tão baixas quanto $1,3 \text{ nPa}$. Isto possibilita, através de uma das mais sofisticadas técnicas de deposição de filmes finos, a Epitaxia de Feixe Molecular, (BEM), obter filmes cristalinos diversos. A precisão é tão alta que é possível depositar monocamadas de átomo sobre um determinado substrato. A desvantagem é o custo destes equipamentos, que pode chegar a 1 milhão de dólares.

O processo consiste basicamente de três etapas: na primeira etapa os materiais que servem de matéria prima são fragmentados em átomos neutros, íons ou moléculas, por meio da ação de diversos tipos de fontes, por exemplo, fontes térmicas, de plasma, de laser e de bombardeio de elétrons ou íons acelerados. Na segunda etapa, o vapor formado pelos fragmentos da matéria é transportado na direção do substrato. Finalmente, na terceira etapa, os fragmentos depositados interagem física ou quimicamente originando núcleos.

As principais diferenças entre os diversos métodos empregando vácuo estão na primeira etapa. Um dos métodos mais simples é a Deposição Física Por Vapor, (PVD), no qual a substância original é aquecida até à vaporização. O aquecimento é feito eletricamente com elementos resistivos que suportem altas temperaturas, como tungstênio. Este método é utilizado para depositar filmes simples de metais ou substâncias cuja evaporação e solidificação não alteram as propriedades do material. A Deposição Física por Vapor é utilizada na produção espelhos, contatos metálicos, entre outros¹⁵.

2.1.2. Revestimento por Derramamento (Casting Coating)

Esta técnica consiste em derramar, sobre um substrato, uma dispersão do polímero, ou do seu precursor, cujo filme é desejado. A dispersão é então removida por evaporação, restando o filme sobre a superfície do substrato.

Uma das vantagens desta técnica é a viabilidade do uso de diversos materiais como substrato: transparentes ou opacos, condutores ou isolantes, flexíveis ou rígidos etc. De

fundamental importância, é que sua superfície esteja adequadamente tratada. A aplicação final restringe quais substratos podem ou não ser utilizados. Por exemplo, se o filme tiver como destino o uso em LEDs, é interessante que o substrato seja transparente.³²

O dispersante utilizado na preparação da dispersão tem um importante papel na qualidade do filme. Se o dispersante tiver pressão de vapor muito baixa, a formação do filme é muito lenta e pode tornar o processo inviável. Porém, quanto mais lenta for a evaporação do dispersante mais compacto fica o filme. Já se a pressão de vapor for muito alta, o filme se forma rapidamente, porém formando muitos poros e até verdadeiros bolsões quando a superfície do filme ainda em formação seca antes do seu interior.

A taxa de evaporação do dispersante pode ser controlada. No caso de solventes com pressão de vapor muito baixa, pode-se reduzir a pressão da vizinhança do filme, aumentando assim, a taxa de evaporação. Já no caso de solventes que possuem pressão de vapor muito elevadas pode se cobrir o filme de forma que a evaporação do solvente ocorra em condições próximas do equilíbrio líquido-vapor, diminuindo a taxa de evaporação do solvente e obtendo filmes mais compactos e com ausência de bolsões³⁰. Para que o filme apresente boa qualidade é interessante que o polímero esteja numa concentração de 4 g L^{-1} e que a taxa de evaporação do solvente seja de $1,7 \text{ hPa s}^{-1}$, aproximadamente¹.

O MEH-PPV pode ser preparado via espalhamento da dispersão do polímero sobre um substrato. A formação do filme ocorre pela evaporação do solvente. No entanto há situações em que o polímero não é solúvel, por exemplo, o poli-(fenilenovinileno), PPV, que não forma dispersão estável. Diferente do MEH-PPV este polímero não apresenta grupos substituintes 2-etilhexilóxi e metóxi no anel, os quais conferem ao MEH-PPV polaridade similar aos éteres cíclicos como o tetrahydrofurano, THF. Neste caso o filme polimérico pode ser obtido então pela rota do precursor solúvel. Esta técnica consiste na formação de filme polimérico a partir de um precursor solúvel do polímero semiconductor. Visto que este precursor não é um semiconductor, uma segunda etapa de síntese é necessária. Esta segunda etapa transforma o precursor no polímero semiconductor. No caso do poli-(fenilenovinileno), PPV, a segunda etapa ocorre por tratamento térmico. Esta etapa é chamada de conversão térmica¹.

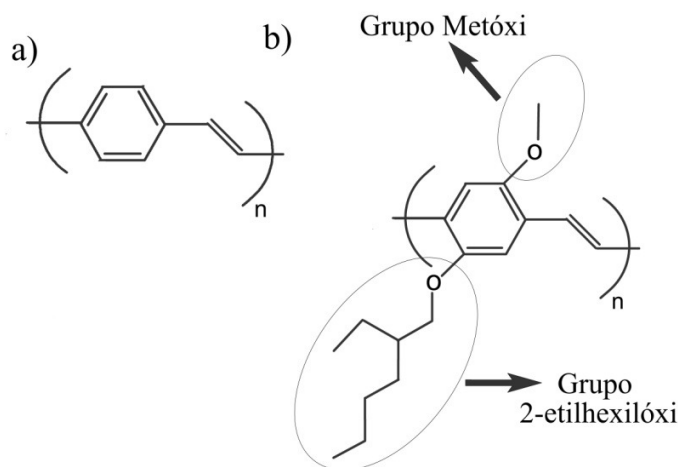


Figura 4 – Fórmulas estruturais dos polímeros semicondutores: a) PPV b) MEH-PPV

2.1.3. Deposição por Banho Químico

A técnica de deposição por banho químico consiste na reação de oxidação-redução entre íons, ou entre um íon e um substrato^{33,34}. Quando se utiliza o substrato como reagente a quantidade de reagente consumida é unicamente para formação do filme fino, maximizando o rendimento da reação em relação a um dos reagentes. Além de reproduzir com relativa facilidade em larga escala os resultados obtidos em escala de laboratório³⁵ esta técnica é de fácil execução e baixo custo em relação às técnicas a vácuo. Devido ao emprego amiúde neste trabalho, esta técnica será descrita em separado (ver seção 1.2).

Diversas técnicas são utilizadas na preparação do seleneto de cobre^{30,36}. As técnicas de deposição por banho químico permitem a obtenção de filmes com cerca de 2 µm de espessura. Técnicas de tratamento da superfície do filme ou têmpera são usadas para melhorar a qualidade do filme, à custa de alguma perda de material, com conseqüente diminuição da espessura.

Na síntese do seleneto de cobre utilizam-se substratos de cobre para reagir com íons selenossulfato. O cobre do substrato é oxidado pelos íons selenossulfato, cuja redução gera o íon seleneto que precipita na forma de seleneto de cobre, ver equação química 1 (Eq.1). Neste caso a velocidade de crescimento do filme pode ser controlada pela concentração de íon selenossulfato, área superficial do substrato e temperatura³⁷.



Uma nova técnica para deposição de filmes espessos de seleneto de cobre⁴⁹ foi desenvolvida e permitiu a obtenção de filmes com espessura de até 12 µm. Isto, por sua vez, possibilitou a submissão do filme a tratamento como têmpera sem preocupação com perda de parte do material. Esta técnica foi intitulada *deposição seriada* por realizar o crescimento do filme em várias etapas de deposição.

O Cu_{2-x}Se é praticamente insolúvel em água e deposita-se sobre o cobre metálico assim que é formado. Novas interfaces aparecem: a interface entre o Cu_{2-x}Se e a solução e a interface Cu_{2-x}Se e o substrato. O Cu_{2-x}Se forma uma barreira entre o cobre e a solução. Entretanto, o íon cobre difunde-se através do filme desde o substrato até chegar na interface com a solução. Este processo permite o crescimento do filme até um valor limite.

A origem do despelamento descrito anteriormente é uma ruptura superficial que parece estar relacionada com a acomodação do filme e com a difusão de íons cobre. Estes dois processos são simultâneos e podem ser controlados individualmente. Este modelo de crescimento motivou a investigação da acomodação do filme antes de permitir seu crescimento em uma etapa subsequente. O procedimento, aqui denominado deposição seriada, consiste em impor um período de descanso alternado a um período de crescimento. Durante o tempo de descanso, o filme é retirado da mistura reacional e deixado exposto ao ar ou em água destilada. Depois é novamente levado à mistura reacional, e assim sucessivamente, tantas vezes quanto necessário até a obtenção da espessura desejada.

No caso do sulfeto de cádmio, o preparo de filmes finos é realizado através da decomposição de um dos reagentes, por exemplo, a decomposição da tiouréia para fornecimento de íons sulfeto no meio³⁸.

No entanto, a decomposição da tiouréia só ocorre em velocidade apropriada se o pH for alcalino (*ca.* 11)³⁸. É necessário, portanto, complexar o metal para evitar a precipitação deste na forma de hidróxido. A complexação do íon metálico também influencia na velocidade de liberação do íon para formação subsequente do filme. A referência ³⁸ sugere a execução dos experimentos em pH em torno de 11 e em temperaturas na faixa de 60 °C a 80 °C. Existem diferentes mecanismos para explicar a cinética de crescimento dos filmes de sulfeto de cádmio. Um resumo das idéias presentes nesta seção pode ser encontrado na referência ³⁹.

2.2. Princípios Físicos dos Semicondutores e Dispositivos Eletrônicos

2.2.1. Princípios Físicos dos Semicondutores

Com nascimento que pode ser datado do início do século XIX, a Mecânica Quântica, há muitas décadas, é parte obrigatória da maioria dos cursos de graduação em Química, mas ainda assim não é natural para o químico pensar em termos quânticos como o é para o físico. Por exemplo, quando se pensa em contato elétrico, aparentemente qualquer metal, seja ele cobre, alumínio, cálcio ou mercúrio parece ser um candidato igualmente adequado. Entretanto, como se mostrará adiante, isto não é estritamente verdadeiro. Para compreender a estrutura eletrônica dos semicondutores, objeto de estudo nesta dissertação, é preciso entender o modelo de bandas. É preciso também entender como ocorre o transporte de cargas e reconhecer a importância das características do retículo cristalino, dos estados de superfície, dos centros de recombinação, deslocamentos e outros tipos de defeitos. É necessário, também, caracterizar as estruturas que contêm semicondutores. Isto avança para a área de eletrônica, motivo pelo qual se devem discorrer algumas palavras também neste campo.

Naturalmente, a abordagem completa destes temas é abundante o suficiente para preencher extensos tratados e excede o objetivo deste trabalho. Pretende-se fundamentar os argumentos que serão usados na discussão dos resultados.

Tampouco se destina esta seção ao neófito. A abordagem de temas multidisciplinares requer pré-requisitos. É com este sentido que se configura o presente texto.

Para detalhamento e tratamento rigoroso da estrutura eletrônica dos semicondutores, ao leitor indica-se a obra de Sze Morrison⁴⁰, a qual aborda com enfoque voltado para a interface semicondutores/solução. A oferta de livros recentes e voltados ao estudo introdutório à Eletrônica é grande, mas em sua grande maioria voltados ao estudante de Engenharia Eletrônica. O texto de Brophy⁴¹, embora mais antigo, é voltado para pesquisadores da área de Ciências Exatas de modo geral, o que o torna particularmente agradável. Outros grandes autores que contribuíram com nosso entendimento a respeito de semicondutores e dispositivos eletrônicos foram: Sérgio M. Rezende¹⁵, Richard S. Muller e Theodore I. Kamins², Chenming Hu e Richard M. White³, e A. S. Grove⁴². Estas seis obras foram usadas para guiar a presente introdução.

Contradizendo a nomenclatura, tentar-se-á evitar os termos “proibido” e “permitido” com relação à função de onda. A razão é simples: teorias não permitem ou proíbem elétrons de

ocuparem um orbital. A teoria (quântica) prediz que é “possível” ou “impossível” um elétron ocupar (ou não) um dado nível energético. Sempre que possível, far-se-á uso do Sistema Internacional de Unidades, ou seus múltiplos. Exceção é energia, para o que se utilizará, além do *joule*, o *eletron-volt*, símbolo *eV*. Um eletron-volt equivale ao trabalho necessário para deslocar um elétron por um metro sob uma diferença de potencial de um volt.

2.2.1.1. O modelo de bandas: Descrição

O modelo de bandas de sólidos (muitos átomos) advém diretamente da concepção que se tem dos níveis quânticos de energia (átomos individuais, isolados). Orbitais ocupados pelos elétrons na camada de valência se sobrepõem e formam a chamada *banda de valência* de um sólido que tem a espessura correspondente a uns poucos eletron-volts de energia. A banda associada com o primeiro estado excitado, normalmente desocupado, é chamada de banda de condução. As bandas associadas com os níveis energéticos elevados, correspondendo a um estado excitado, normalmente sobrepõem-se na banda de condução. Portanto, existem níveis de energia possíveis que vão desde a menor energia da banda de condução até níveis no infinito.

O intervalo de energia acima da banda de valência e abaixo da banda de condução caracteriza um buraco de energia (ou do inglês, *band gap*). Neste intervalo, normalmente, encontra-se o nível de Fermi, E_F . Uma maneira simples de entender o nível de Fermi é reconhecer nele o potencial eletroquímico do elétron, no sentido termodinâmico do termo. Esta conceituação está correta, mas não proporciona compreensão microscópica. A compreensão microscópica só é possível através da mecânica estatística, especificamente através do tratamento de Fermi-Dirac (este tema é novamente abordado adiante).

Dois parâmetros importantes vão determinar a condutividade elétrica do semicondutor. O primeiro parâmetro é a densidade¹ de níveis possíveis de energia, $N(E)$. O segundo parâmetro é a probabilidade de encontrar o elétron com uma dada energia, $f(E)$. O produto destas duas grandezas, somado em todos os valores possíveis de energia, vai determinar o número de níveis ocupados de energia. Na verdade, este número é obtido pela integração do produto

¹ No sistema internacional, entende-se por densidade, de forma geral, a quantidade numérica de alguma quantidade mensurável, no caso, a quantidade de níveis possíveis de energia, contida em um metro cúbico de material. Ver *Apêndice* a discussão sobre o uso de *concentração* e *densidade*.

daqueles dois parâmetros. Assim, se a densidade de níveis possíveis de energia for grande e a probabilidade de encontrar o elétron for baixa, haverá poucos níveis ocupados; o mesmo ocorre se a probabilidade de encontrar o elétron for alta e a densidade de níveis possíveis de energia for baixa. Interessante notar que o nível de Fermi assume valores na região do *band gap*. Neste potencial, a probabilidade de encontrar o elétron é cerca de 50%. Entretanto, a densidade de níveis possíveis de energia é zero. Assim, não há níveis ocupados no *band gap*.

Os níveis de energia podem estar ocupados com portadores de carga. Os portadores de carga podem ser os elétrons ou os buracos. Elétrons movimentam-se de uma região de potencial menor para uma região de potencial maior. Buracos movimentam-se de uma região de potencial maior para uma região de potencial menor.

Um buraco é um nível de energia vazio numa das bandas anteriormente ocupado por elétrons. O nível de energia mais baixo de um buraco está no topo da banda de valência com um elétron ausente.

Desconsiderando os monocristais muito puros, os sólidos apresentam pequeno grau de impurezas e/ou imperfeições em seu retículo cristalino. Impurezas e imperfeições originam níveis de energia localizados. Portanto, a função de onda não mais se estende ao longo de todo o sólido. Muitos elétrons, por consequência, ficam confinados em alguns destes níveis de energia. É conveniente separar estes níveis de energia em *aceptores* e *doadores*. *Aceptores* são aceitadores de elétrons, ou criando um buraco na banda de valência ou extraindo um elétron da banda de condução. *Doadores* são doadores de elétrons, freqüentemente para a banda de condução.

O transporte de carga em um semiconductor tem duas contribuições: a contribuição dos portadores majoritários e a contribuição dos portadores minoritários. Em um semiconductor do tipo *p*, os portadores majoritários são os buracos. Em um semiconductor do tipo *n*, os portadores majoritários são os elétrons. Esta interdependência é apresentada no tópico *Semicondutores Intrínsecos* e no tópico *Semicondutores Extrínsecos*. Convém um exemplo a fim de dar uma noção das ordens de grandeza: em um sólido com um *band gap* relativamente grande (maior que 1,5 eV) e com uma densidade de portadores majoritários grande (maior que 10^{19} m^{-3}), então praticamente inexistem portadores minoritários.

Elevadas densidades de portadores minoritários podem ser geradas, em um estado de não-equilíbrio, por iluminação. Quando densidades de portadores minoritários são geradas em

semicondutores com grande *band gap*, os semicondutores tornam-se quimicamente bastante reativos. Assim, os portadores minoritários assumem papel relevante em processos eletroquímicos. Este fenômeno precisa ser ponderado quando se pretende preparar um semicondutor sobre outro semicondutor ou quando se pretende preparar um semicondutor sobre um metal pela rota catódica ou pela rota anódica.

Percebemos então que o *band gap* é um importante parâmetro que define as propriedades dos semicondutores juntamente com os isolantes, já que neste último, a condução de corrente elétrica se dá da mesma forma que em materiais semicondutores. É interessante então discutir mais sobre as relações entre o *band gap* e a condutividade nos materiais semicondutores e isolantes.

Em um material isolante, somente na temperatura de zero Kelvin, a banda de valência está completamente cheia e não é possível realizar o movimento ordenado dos elétrons por meio de um campo elétrico. Quando a temperatura é maior que zero, elétrons da banda de valência podem ganhar energia térmica suficiente para atingirem a banda de condução que estava vazia, formando assim pares elétrons-buracos. Neste caso, a formação de bandas semi-preenchidas permite o movimento ordenado dos elétrons através da aplicação de um campo elétrico.

A condutividade vai então depender do número de elétrons que passam da banda de valência para a banda de condução. Este número é tanto maior quanto for a temperatura e menor for o *band gap* do material.

Materiais que possuem *band gap* menor que 3 eV, têm condutividade significativa à temperatura ambiente e por isso são chamados semicondutores, mas o número de elétrons livres, ou melhor, na banda de condução, é muito menor que o número de elétrons livres em um metal, por isso, a condutividade dos metais ainda é muito superior que a dos semicondutores. A principal diferença entre um isolante e um semicondutor é então o *band gap*. Por exemplo, o silício tem um *band gap* de 1,1 eV e é assim um semicondutor, enquanto o diamante, que têm a mesma estrutura do silício, tem um *band gap* de 5 eV sendo um ótimo isolante. O dióxido de silício que é um isolante melhor ainda, possui um *band gap* de aproximadamente 8 eV.

A diferença nos valores de energia do *band gap* pode não parecer tão grande para produzir mudança tão radical na condutividade, entretanto, como veremos posteriormente, a ocupação

da banda de condução decresce exponencialmente com o aumento razão $E_g/k_B T$, em que E_g é o valor de energia do *band gap*, k_B é a constante de Boltzman e T é a temperatura.

2.2.1.2. O modelo de bandas: Formulário

A convenção de energia usada nesta seção segue o esquema da Figura 5.



Figura 5. Convenção da energia nos sistemas discutidos.

Anteriormente foram mencionados dois parâmetros que interferem na condutividade dos semi-condutores: a densidade de níveis possíveis de energia, $N(E)$, e a probabilidade de encontrar o elétron com uma dada energia, $f(E)$. O primeiro parâmetro, $N(E)$, pode ser determinado a partir da resolução da equação de Schrödinger aplicada ao elétron confinado em uma barreira de potencial. Isto se assemelha a um gás confinado em uma caixa, por isso elétrons nesta condição são chamados de *gás de Fermi*. Nos livros-texto de mecânica quântica este problema se denomina de *partícula na caixa*. O resultado deste modelo é:

$$N(E) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad \text{Eq. 2}$$

Nesta equação, N e E já foram definidos, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ e h é a constante de Planck. A massa, m , requer explicação mais detalhada. O significado usual, isto é, o significado macroscópico de massa é *a medida da quantidade de matéria*. Tal não se aplica aqui, dado o caráter dual do elétron: se o elétron não é matéria, qual seria sua massa? É sobre isso que se ocupa o próximo parágrafo.

Como, conforme já comentado, o propósito desta introdução é fornecer os subsídios para a discussão posterior sem pretender ser referência num tema abordado melhor em livros-texto, a resposta rigorosa a essa pergunta ficará de lado. Entretanto, há uma maneira simples de

entender a massa. Imagine-se que o elétron seja submetido a uma força, F , e desenvolva um movimento acelerado, com aceleração a . Aplicando os princípios da mecânica newtoniana, podemos escrever que $m_e = \frac{F}{a}$. O valor de m_e calculado desta forma pode, com rigor, ser definido de massa efetiva do elétron. Indo mais além, pode-se aplicar esta abordagem com um buraco. Qual é a massa de um buraco? Um buraco é o espaço vazio deixado por um elétron quando este se movimenta e este conceito de buraco sequer dá margem para tecer considerações sobre o caráter dual onda-matéria que se pode tecer sobre o elétron! Este aparente paradoxo resolve-se lembrando que o buraco *comporta-se* como uma carga positiva, embora não o seja. Então, aplica-se o mesmo raciocínio: imagine-se que o buraco seja submetida a uma força, F , e desenvolva um movimento acelerado, com aceleração a . Aplicando novamente os princípios da mecânica newtoniana, podemos escrever que $m_h = \frac{F}{a}$. O valor de m_h calculado desta forma pode, com rigor, ser definido de massa efetiva do buraco. O subscrito h alude ao termo inglês *hole*, que significa buraco.

Assim, adotando arbitrariamente o nível de Fermi como referência de energia, a densidade de estados na banda de condução, D_c , e a densidade de estados na banda de valência, D_v , são dadas por:

$$D_c(E) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_c} \quad \text{Eq. 3}$$

$$D_v(E) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{-E} \quad \text{Eq. 4}$$

O segundo parâmetro mencionado na seção anterior, $f(E)$, trata da distribuição de energia dos elétrons em um sólido. Esta distribuição já foi determinada e é conhecida como distribuição de Fermi-Dirac. O problema consiste em determinar como N partículas idênticas distribuem-se com uma dada energia, E . Em outras palavras, pretende-se conhecer o número n_1 de partículas com energia E_1 nos N_1 estados possíveis; o número n_2 de partículas com energia E_2 nos N_2 estados possíveis; ...; o número n_i de partículas com energia E_i nos N_i estados possíveis; Por análise combinatória, determina-se o número total, W , de modos

possíveis de acomodar tais partículas nestas condições considerando-se, ademais, o princípio de exclusão de Pauli. Maximiza-se a função W , impondo-se as condições de conservação $\sum n_i = \text{constante}$ e $\sum n_i E_i = \text{constante}$. O significado de n aplicado ao desenvolvimento feito por Fermi restringe-se a este parágrafo. O resultado é:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/k_B T}} \quad \text{Eq. 5}$$

em que k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura termodinâmica e E_F é a energia do nível de Fermi descrito anteriormente.

Dispondo da densidade de estados e da distribuição de Fermi-Dirac, pode-se calcular a densidade de portadores, n : $n = \int_{E_c}^0 N_e(E) f(E) dE$. É desnecessário integrar até nível de energia infinito, pois o maior nível de energia é zero. Obtém-se assim:

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_e k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{(E_F - E_g)/k_B T} \quad \text{Eq. 6}$$

Define-se a densidade efetiva de estados na banda de condução, N_c :

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad \text{Eq. 7}$$

tal que:

$$n = N_c e^{(E_F - E_g)/k_B T} \quad \text{Eq. 8}$$

Por procedimento análogo, obtém-se a densidade de portadores, p :

$$p = N_v e^{-E_F/k_B T} \quad \text{Eq. 9}$$

sendo N_v definido como a densidade efetiva de estados na banda de valência:

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_h k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad \text{Eq. 10}$$

O nível de energia de referência é arbitrário. É comum usar o fundo da banda de valência como referência. Assim, a densidade de elétrons e o número de buracos são expressos também na forma:

$$n = N_c e^{(E_F - E_c)/k_B T} \quad \text{Eq. 11}$$

$$p = N_v e^{-(E_F - E_v)/k_B T} \quad \text{Eq. 12}$$

2.2.1.3. O Semicondutor Intrínseco

Num semicondutor intrínseco, todos os elétrons estão envolvidos numa ligação química. Logo, para que um elétron saia da banda de valência e vá para a banda de condução é necessário que uma ligação química seja quebrada. A quebra de uma ligação química determina um parâmetro importante para explicar as diferenças de condutividade entre isolantes, e semicondutores intrínsecos e dopados. Quanto mais estável for a ligação química, menor será a condutividade do material e quanto maior o número de elétrons não envolvidos em ligações químicas ou elétrons livres, maior será a condutividade. Isto explica a enorme diferença entre a condutividade do silício e do dióxido de silício, sendo que a ligação entre átomos de silício é menos estável que a ligação entre silício e oxigênio. Mostra também a diferença entre o silício puro e o silício contendo átomos dopantes. Dopantes são substâncias que são acrescentadas em pequenas quantidades (daí o nome *dopante*). Os exemplos clássicos são elementos do grupo III ou do grupo V da tabela periódica, mas muitas outras substâncias possam ser usadas. Outra importante característica dos semicondutores intrínsecos é que sempre que o elétron, ao deixar a banda de valência, deixa um buraco nesta banda. Logo, a densidade de portadores n e a densidade de portadores p são iguais. A partir disto chegamos à conclusão de que o número de elétrons na banda de condução é igual ao número de buracos na banda de valência. Podemos assim descobrir a densidade de elétrons n ou a densidade de buracos, p , presente em um semicondutor, através da Eq. 11 e Eq. 12, desde que a temperatura e o *band gap* do semicondutor sejam conhecidos. Multiplicando Eq. 11 pela Eq. 12 obtêm-se:

$$n p = N_c N_v e^{-E_g/k_B T} \quad \text{Eq. 13}$$

Como em um semicondutor intrínseco a densidade de portadores negativos é igual à densidade de portadores positivos, a Eq. 13 fica:

$$n = \sqrt{N_C \cdot N_V \cdot e^{-E_G/k_B T}} \quad \text{Eq. 14}$$

A equação Eq. 14 mostra que quanto menor for o *band gap* ou quanto maior for a temperatura, maior serão a densidade de elétrons na banda de condução e a condutividade. Não se encontra nesta expressão a dependência da densidade de portadores com a energia de ligação. Entretanto, pode-se compreender que esta dependência está implícita no *band gap*, pois, quanto mais estável for uma ligação maior será o *band gap*⁴².

2.2.1.4. O Semicondutor Extrínseco

Quando adicionamos pequenas concentrações de um elemento contendo cinco elétrons na camada de valência a uma rede que contem apenas átomos de cinco elétrons o elétron excedente não pode ser acomodado na rede e não existe a possibilidade deste fazer parte de uma ligação química na rede. Este processo é chamado de dopagem e o material que é adicionado em pequenas concentrações à uma rede de átomo de quatro elétrons é chamado de dopante. Este elétron excedente pode ser facilmente excitado pela energia de vibração da rede. No caso do elétron de um fósforo presente em uma rede de átomos de silício a energia necessária para excitar este elétron para a banda de condução é de apenas aproximadamente 0,05 eV, logo, aproximadamente todos estes elétrons excedentes se encontram na banda de condução, podemos dizer então que a densidade de portadores negativos é igual a densidade de doadores de elétrons livres, N_D .

Outra modificação que pode ser feita em um semicondutor intrínseco é adicionar pequenas quantidades de um elemento que contenha menos de quatro elétrons na camada de valência, como exemplo será usado um elemento que contenha apenas três elétrons. Deste modo, os átomos que contém apenas três elétrons se comportam como um silício que teve um de seus elétrons excitados para a banda de condução após a quebra de uma de suas ligações químicas por vibração da rede, ou seja, estes átomos de três elétrons diminuem a densidade de elétrons na banda de valência. Neste caso, a densidade de buracos devido ao dopante é aproximadamente igual à concentração do dopante de três elétrons, ou aceptor, N_a .

No primeiro caso de dopagem, gera-se um semicondutor do tipo *n*, pois, a densidade de portadores negativos é muito superior à densidade de portadores positivos é muito superior a densidade de portadores positivos, e por isso a corrente elétrica neste tipo de material é transportada predominantemente pelos portadores negativos, por isto estes semicondutores são

classificados com do tipo n . Já no segundo caso a densidade de portadores positivos é muito superior à densidade de portadores negativos, logo, a corrente elétrica é transportada predominantemente pelos portadores positivos, por isto estes semicondutores são classificados com do tipo p . Resumindo os portadores majoritários de corrente elétrica em um semicondutor do tipo n são os elétrons livres e os portadores majoritários de corrente elétrica em um semicondutor tipo p são os buracos.

Outra importante propriedade dos semicondutores extrínsecos é que o produto da densidade dos portadores positivos e negativos é uma constante que independe do tipo e da concentração de dopante. Esta propriedade é similar ao Princípio de Le Chatelier. Por exemplo, na dopagem com impurezas doadoras, o número de elétrons livres irá aumentar. Logo a probabilidade destes elétrons se recombinarem com os buracos aumenta, o que por sua vez aumenta a taxa de recombinação, já que esta é proporcional a densidade de portadores. Isto faz com que a densidade de buracos diminua até que taxa de recombinação se iguale a taxa de geração. Com isso, estabelece-se um estado de equilíbrio dinâmico. O estado de equilíbrio possui uma densidade de portadores negativos superior e uma densidade de portadores positivos inferior à do semicondutor puro, mas o produto das duas é o mesmo. Este resultado é chamado de “princípio de balanceamento detalhado”. Através da Eq. 13 podemos obter a expressão do produto da densidade de portadores¹⁵.

$$n.p = N_C.N_V.e^{-E_G/k_B T} \quad \text{Eq. 15}$$

Um outro fenômeno que ocorre em diversos materiais que, semelhante a dopagem, também altera a igualdade entre as densidades de cargas positivas e negativas é descrito na seção seguinte⁴².

2.2.1.5. Defeitos e Centros de Recombinação

Defeitos na estrutura cristalina do sólido podem influenciar suas propriedades eletrônicas e até mesmo suas propriedades químicas. A origem desta influência é a possibilidade dos defeitos poderem atuar como doadores ou como receptores. Morrison⁴⁰ classifica os defeitos em vacâncias, interstícios, deslocamentos e grânulos.

As vacâncias são átomos ausentes dentro do retículo cristalino. Os átomos vizinhos ao sítio vacante têm, portanto, orbitais sem a interação que seus pares apresentam num sítio ocupado.

Um interstício é um átomo aprisionado no retículo cristalino, porém fora da configuração determinada pela célula unitária. Isto gera uma entropia local diferenciada, o que muda a energia livre.

Um deslocamento ocorre quando a estrutura da célula unitária é interrompida, mas sem formação de interstícios ou de vacâncias. As linhas definidas por uma sequência de átomos, por exemplo, numa das faces da célula unitária são sutilmente deformadas. O número de átomos por unidade de volume ou por unidade de área em relação a um determinado plano é ligeiramente diferente. Tais variações são pequenas demais para serem detectadas, por exemplo, através da densidade macroscópica do sólido. Mas quando outro material, que pode ser outro sólido ou mesmo uma solução, entra em contato com um cristal onde um deslocamento está presente, a dupla camada elétrica que se forma é alterada e a distribuição de potencial é diferente.

Grânulos (*grain boundaries*) são essencialmente defeitos bidimensionais. Cristais com orientações diferentes encontram-se e definem uma interface, cuja extensão é de apenas alguns nanômetros. Em muitas situações, os grânulos atuam como deslocamentos ou interstícios, com comportamento similar a estes.

O termo *armadilha (trap)* ou centro de recombinação é usado de forma relativamente livre para identificar ou descrever níveis de energia originados pelos defeitos acima descritos ou por impurezas em que elétrons ou buracos são capturados.

2.2.1.6. Transporte de Portadores no Semicondutor

Em seu estado normal os portadores estão se movimentando e se chocando entre si aleatoriamente dentro do cristal devido à agitação térmica. Após a aplicação de um campo elétrico os portadores negativos sofrem uma aceleração no sentido oposto ao campo elétrico e os portadores positivos sofrem uma aceleração no mesmo sentido do campo elétrico. A velocidade dos portadores devido ao campo elétrico aplicado entre cada colisão é chamada de velocidade de deriva (*drift velocity*), v_{drift} , que em português quer dizer a qual é dada pela seguinte expressão:

$$v_{Drift} = \frac{e \cdot \mathcal{E}}{m_e} \cdot \tau \quad \text{Eq. 16}$$

em que e é a carga elementar do elétron, ε , é o campo elétrico no vácuo, m_e é a massa efetiva do elétron e τ é o intervalo de tempo entre as colisões.

Porém, esta expressão só é válida quando a velocidade de deriva está próxima à velocidade térmica, pois, este tratamento não leva em consideração a influência do campo elétrico no intervalo de tempo entre as colisões. Para o silício a velocidade térmica é de aproximadamente 10^7 cm.s^{-1} .

A razão entre a velocidade de deriva e o campo elétrico é a mobilidade dos portadores, μ , e esta é dada pela seguinte expressão⁴²:

$$\mu = \frac{v_{Drift}}{\varepsilon} = e\tau_{col.} \quad \text{Eq. 17}$$

2.2.1.7. Corrente de Deriva

A velocidade de deriva naturalmente implica em uma densidade de corrente elétrica chamada de corrente de deriva, que é dada pela seguinte expressão¹⁵:

$$J = \sigma \cdot \varepsilon \quad \text{Eq. 18}$$

em que σ é a condutividade devido aos portadores, σ_n , para portadores negativos e σ_p , para portadores positivos.

A Eq. 18 tem a forma da *Lei de Ohm*:

$$V = RI \quad \text{Eq. 19}$$

em que V é a diferença de potencial, R é a resistência e I é a corrente elétrica. R tem a seguinte expressão:

$$R = \frac{r \cdot L}{A} \quad \text{Eq. 20}$$

em que r é a resistividade, L é a distância entre o ponto de maior e o de menor potencial elétrico e A é a área da seção transversal região compreendida entre o ponto de maior e o de menor potencial elétrico.

Através das equações Eq. 19 e Eq. 20, do conhecimento de que a resistividade é o inverso da condutividade, que densidade de corrente é igual à corrente dividida pela área e que o

campo elétrico é igual à diferença de potencial elétrico sobre o comprimento, pode-se retornar à Eq. 18.

A condutividade é dada pela seguinte expressão:

$$\sigma = \frac{e^2 \rho \tau_{col.}}{m_e} \quad \text{Eq. 21}$$

em que ρ é a densidade de portadores positivos, p , ou negativos, n , e é a carga elementar do elétron e $\tau_{col.}$ é o intervalo de tempo entre as colisões. A existência de dois tipos de portadores gera nos semicondutores e isolantes dois tipos de correntes enquanto que nos metais existe apenas a corrente devido aos elétrons na banda de condução. Enfim a expressão da densidade de corrente em um semicondutor obedece a seguinte equação:

$$j = e(n + p) \cdot \varepsilon \quad \text{Eq. 22}$$

O intervalo entre colisões é determinado pelos vários mecanismos de espalhamento, pelos quais os portadores perdem a velocidade de deriva recém adquirida. Dois mecanismos são os principais: espalhamento devido à impureza ou espalhamento devido à rede cristalina (*scattering impurity* e *scattering lattice*).

O espalhamento devido à impureza ocorre quando um portador encontra uma partícula fixa carregada, por exemplo, um acceptor ou um doador, onde o portador em movimento tem sua rota defletida pela carga contida na partícula fixa.

O espalhamento devido a rede ocorre em consequência da vibração dos átomos que constituem a rede cristalina, o que provoca a perturbação da periodicidade da rede.

2.2.1.8. Corrente de Difusão

Quando portadores de carga são criados não uniformemente num material, o gradiente de densidade resultante produz movimento de portadores. Este movimento chamado de difusão ocorre no sentido da região de maior para a de menor densidade. Como os portadores têm carga, seu movimento de uma região para outra resulta numa corrente elétrica, como esta corrente elétrica é devida à difusão dos portadores ela é chamada de corrente de difusão¹⁵.

O movimento de difusão pode ser entendido da seguinte forma: os portadores estão em movimento desordenado; a probabilidade de um portador tomar uma determinada direção é a mesma de tomar qualquer outra direção. Considere-se uma região com densidade de portadores maior em contato com outra região com menor densidade de portadores. A probabilidade de um portador tomar uma direção que o leve à região de menor densidade é maior que a probabilidade de um portador na região de menor densidade tomar uma direção que o leve a região de maior densidade. Quanto maior a probabilidade de um evento acontecer, maior é o número de vezes que este evento ocorre na unidade de tempo. Logo, em média, o fluxo de portadores da região de maior densidade para a região de menor densidade é maior que o fluxo da região de menor densidade para a região de maior densidade. Quando as densidades se igualam, as probabilidades (e os fluxos) igualam-se também e as correntes devido ao fluxo de portadores se anulam.

A densidade de corrente de difusão dos dois tipos de portadores segue as seguintes expressões:

$$j_p = e \cdot D_p \cdot \frac{dp}{dx} \quad \text{Eq. 23}$$

$$j_n = e \cdot D_n \cdot \frac{dn}{dx} \quad \text{Eq. 24}$$

em que j_n e j_p são as correntes de difusão dos portadores negativos e positivos consecutivamente, D_n e D_p são os coeficientes de difusão para os portadores negativos e positivos consecutivamente e dn/dx é o gradiente de densidade no decorrer do coordenada x . Caso seja necessário abordar a difusão nas outras dimensões é necessário o gradiente de densidade estar em três dimensões.

Como as duas correntes são para portadores de cargas opostas às duas correntes se somam resultando na corrente total de difusão dada pela seguinte equação:

$$J_{Dif} = j_n^{Dif} + j_p^{Dif} \quad \text{Eq. 25}$$

2.2.2. *Princípios Físicos dos Dispositivos Eletrônicos*

2.2.2.1. *A Barreira Schottky: Junção de Materiais Diferentes*

Uma aplicação da teoria das bandas é na descrição das barreiras de energias formadas quando materiais com bandas de energia diferentes são postos em contato. Quando se juntam metais aos semicondutores, esta barreira pode ser detectada experimentalmente quando construímos uma curva corrente - potencial num sistema como descrito na Figura 6.

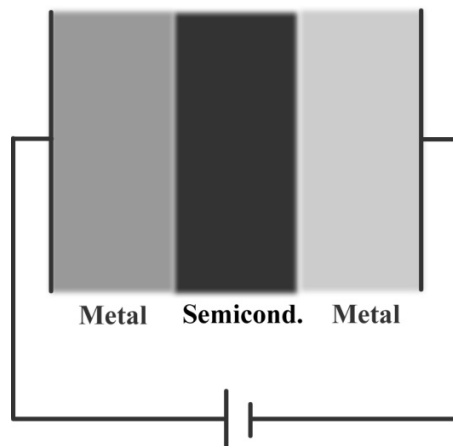


Figura 6. Aplicação de potencial na junção metal/semicondutor/metal.

A curva característica deste tipo de dispositivo está demonstrada na Figura 7.

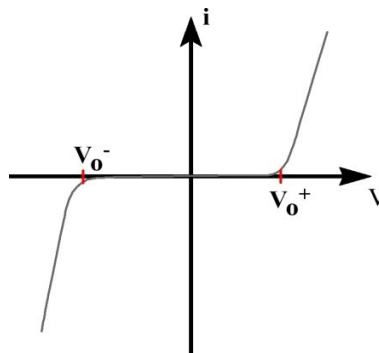


Figura 7. Curva corrente - potencial característica do dispositivo metal/semicondutor/metal.

Quando o diodo é polarizado tanto negativamente quanto positivamente, a Figura 7 mostra que não há presença de correntes significativas até que o potencial atinja a tensão de operação do diodo, V_o^+ ou V_o^- . Este fenômeno pode ser melhor entendido através do diagrama de energia característico da junção em questão (Figura 8).

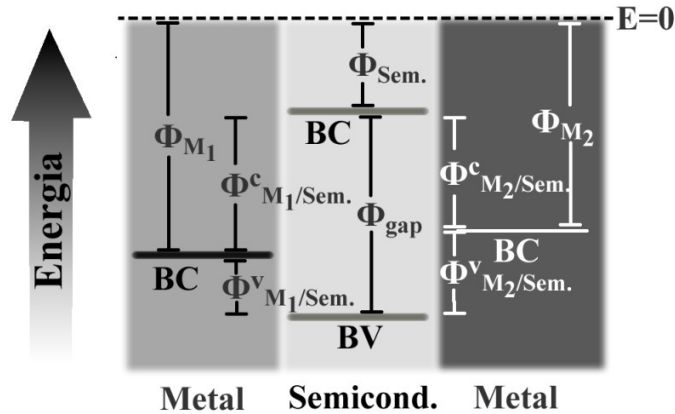


Figura 8. Digrama de energia da junção metal/semicondutor/metal.

O tópico anterior mostrou que a corrente elétrica em um semicondutor é dada pela soma de dois fluxos de portadores: um fluxo de portadores positivos e outro fluxo de portadores negativos. O fluxo de portadores positivos se dá na banda de valência enquanto que o fluxo de portadores negativos se dá na banda de condução. Ademais, o fluxo de portadores positivos tem sentido inverso ao fluxo de elétrons. Logo, o fluxo de buracos para níveis mais energéticos do diagrama de energia dá-se sem absorção de energia, pelo contrário, dá-se com liberação de energia.

Para que ocorra fluxo de portadores tanto positivos quanto negativos, é necessário que os elétrons transponham a barreira de energia para atravessarem de um material para outro. Se o destino do elétron é uma banda com energia menor do que a que ele se encontra, a intensidade do fluxo, ou corrente, ocorre conforme descrito pela lei de Ohm. Já quando a banda de destino do elétron possui energia maior que a banda em que o elétron se encontra, o fluxo só se inicia quando o potencial aplicado é suficiente para fornecer ao elétron o valor de energia da barreira que será transposta.

A Figura 8 mostra que a diferença de energia entre a banda de valência dos semicondutores e a banda de condução dos metais, $\Phi_{M/Sem.}^v$, é relativamente menor que a diferença de energia entre a banda de condução dos semicondutores e a banda de condução dos metais, $\Phi_{M/Sem.}^c$. Logo, a primeira manifestação de corrente ocorre quando a diferença de potencial aplicada é grande suficiente para fornecer energia para os portadores positivos transporem a barreira, $\Phi_{M1/Sem.}^v$ ou $\Phi_{M2/Sem.}^v$, sendo que a barreira a ser transposta depende da polarização do dispositivo.

Nesta situação somente os portadores positivos se movimentam, porque para que os portadores negativos se movimentem é necessário que os elétrons transponham uma das barreiras de energia entre a banda de condução do metal e a banda de condução do semiconductor, $\Phi_{M1/Sem.}^c$ ou $\Phi_{M2/Sem.}^c$.

2.2.2.2. A Junção p-n

Entendidos os conceitos sobre os semicondutores tipo *p* e *n* separados e as expressões para as correntes elétricas nos mesmos, pode-se então dar início à discussão de um dos dispositivos formados pela junção de semicondutores de tipos diferentes, o diodo. O diodo, já mencionado, é um dispositivo capaz de permitir o fluxo de corrente elétrica em apenas um dos sentidos. Esta propriedade se deve às diferentes densidades de carga num e noutro semiconductor. Disto decorre a formação de um campo elétrico na interface entre os dois semicondutores. Este campo elétrico se deixa influenciar por um campo elétrico externo, com influência na distribuição da densidade de carga nos dois semicondutores. Segue-se a descrição deste fenômeno.

Na interface, devido ao movimento aleatório dos semicondutores, há um fluxo constante de portadores de um semiconductor para o outro. Porém, devido à diferença de densidade de portadores entre os dois semicondutores, o fluxo em um dos sentidos é bem superior ao fluxo inverso. No semiconductor do tipo *p*, a densidade de portadores positivos é maior que no semiconductor do tipo *n*. A velocidade do fluxo de portadores negativos do semiconductor do tipo *n* para o semiconductor do tipo *p* é maior que a velocidade do fluxo inverso. Este fluxo implica em uma corrente elétrica chamada de corrente de difusão. À medida que as concentrações vão se igualando, as velocidades dos fluxos tendem a se igualar. Quando isto acontece, os níveis de Fermi de cada semiconductor igualam-se e o sistema equilibra-se. Como no semiconductor do tipo *p* há uma elevada densidade de portadores positivos, todos os portadores negativos que se moveram do semiconductor do tipo *n* para o semiconductor do tipo *p* recombina-se até que se estabeleça o equilíbrio.

Na interface forma-se então uma região com excesso de cargas positivas imobilizadas, (átomos doadores) de um lado e um excesso de cargas negativas imobilizadas (átomos receptores) do outro lado. Esta região é chamada de camada de depleção (*depletion layer*). Devido às cargas imobilizadas na região de depleção, há uma baixa densidade de cargas

móveis, pois os portadores são repelidos desta região pelo campo elétrico da junção, ϵ_j . Por este motivo o nome depleção, que quer dizer exaurido. Trata-se então de uma região exaurida de portadores. A Figura 9 ilustra dois cristais semicondutores de tipo diferentes isolados e em contato.

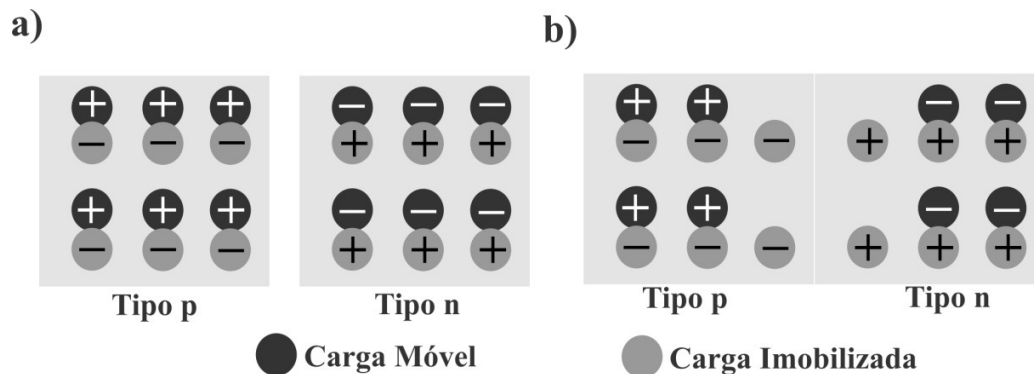


Figura 9. Ilustração da formação da camada de depleção. a) Semicondutores Isolados b) Semicondutores em contato

Enquanto o elétron move-se da região p para a região n , ele experimenta uma força favorável ao seu movimento, pois, vai de uma região com excesso de cargas negativas para uma região com excesso de cargas positivas. Logo, as cargas negativas situadas na origem do seu movimento impulsionam o elétron e as cargas positivas no destino do seu movimento atraem o elétron favorecendo seu movimento. Quando isto ocorre dizemos que a junção está polarizada diretamente.

Já quando o elétron move-se da região n para p , ele experimenta uma força opositora ao seu movimento, pois, ele está se movendo de uma região com excesso de cargas positivas para uma região com excesso de cargas negativas, quando isto ocorre dizemos que a junção foi polarizada reversamente. Logo, a camada de depleção funciona como se fosse uma válvula de retenção de elétrons, similar às usadas em hidráulica, que permitem o fluxo em apenas um dos dois sentidos.

O campo elétrico da junção está direcionado da região n para a região p . Este campo é responsável por criar uma corrente de deriva com sentido oposto ao da corrente de difusão. O campo elétrico formado resulta em uma diferença de potencial, V_0 na interface entre os dois materiais. A representação gráfica da magnitude desta diferença em função da coordenada ao longo da junção apresenta o formato de uma barreira. Daí vem a denominação da barreira de

potencial. A altura da barreira depende densidade de portadores e do valor de energia das bandas de valência e de condução.

A polarização direta da junção leva à subtração do campo elétrico da junção com o campo elétrico aplicado, ε_{Ap} , ter o sentido oposto ao campo elétrico devido à junção. Isto leva à diminuição da barreira de potencial e da espessura da camada de depleção.

A barreira de potencial normalmente não assume valor nulo. O surgimento de corrente só ocorre na polarização direta após o campo elétrico aplicado ultrapassar um determinado limite. Este limite depende da barreira de energia. A corrente aumenta exponencialmente com a diferença de potencial aplicada. A corrente assume comportamento linear com o aumento da diferença de potencial conforme a lei de Ohm. A resistência calculada neste segmento linear corresponde à resistência interna do diodo, R_{int} . Isto é ilustrado na seção de resultados através da figura 26, com o arranjo experimental da figura 17.

Já a polarização reversa leva à soma do campo elétrico da junção, o que significa o aumento da barreira e da espessura da camada de depleção. Assim, a passagem de corrente elétrica fica tão mais difícil quanto mais se aumenta a diferença de potencial no sentido oposto. No diodo ideal esta corrente é nula. A corrente permanece nula ou insignificante até a diferença de potencial atingir um valor chamado de potencial de ruptura, V_R . A partir daí, a corrente aumenta bruscamente (no sentido oposto) por causa da ruptura eletrônica da junção. O processo de ruptura da junção ocorre devido a dois mecanismos diferentes, embora resultem do mesmo efeito.

O primeiro mecanismo é chamado de *efeito Zener* e ocorre na região de pequenos potenciais em junções de semicondutores com dopagem relativamente alta. O campo elétrico da junção torna-se alto suficiente para quebrar ligações covalentes e ionizar átomos da rede cristalina. Os elétrons livres são então acelerados pelo campo elétrico no sentido do semicondutor tipo p para o do tipo n .

O segundo mecanismo é chamado de *efeito avalanche* e ocorre nas junções com menor concentração de dopante. O campo elétrico não é alto suficiente para ionizar átomos ou quebrar ligações, não havendo, portanto, o *efeito Zener*. Entretanto, um elétron proveniente do lado p da junção pode penetrar no campo elétrico e acelerar-se, se ele ganhar velocidade suficientemente grande de modo que uma colisão com a rede possa remover um elétron da rede. A partir daí, o número elétrons com movimento acelerado dobra. Se os dois elétrons

colidirem com a rede novamente, quatro elétrons terão movimento acelerado. A repetição em cadeia deste evento leva ao aumento brusco da densidade de corrente. A Figura 10 ilustra a junção $p-n$ sob os dois tipos de polarização.

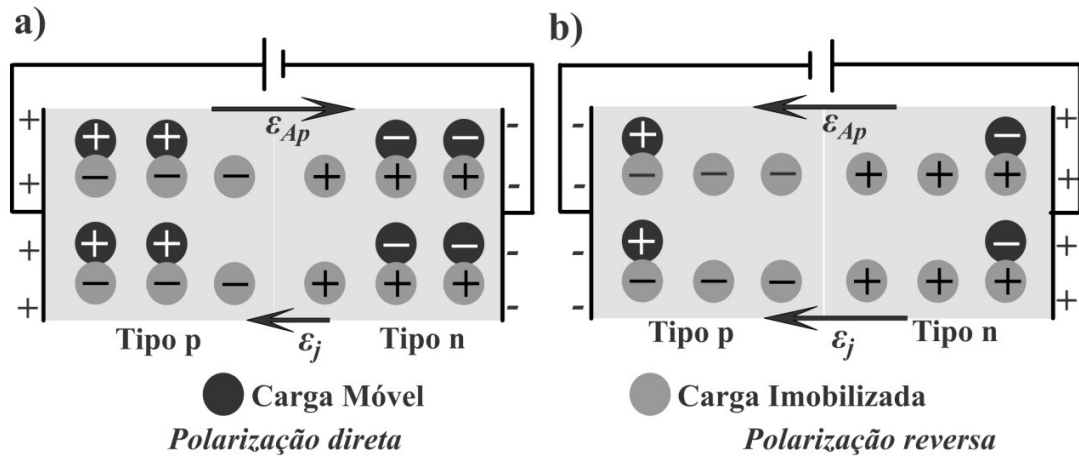


Figura 10. Ilustração da junção $p-n$ sob polarização direta e reversa. a) polarização direta b) polarização reversa

A barreira de potencial pode ser entendida em termos de energia, o que pode ser visto no diagrama de energia da junção $p-n$ sob os dois tipos polarização (Figura 11). A injeção de elétrons faz com que as bandas de condução dos dois semicondutores se aproximem (polarização direta) ou se distanciem (polarização reversa).

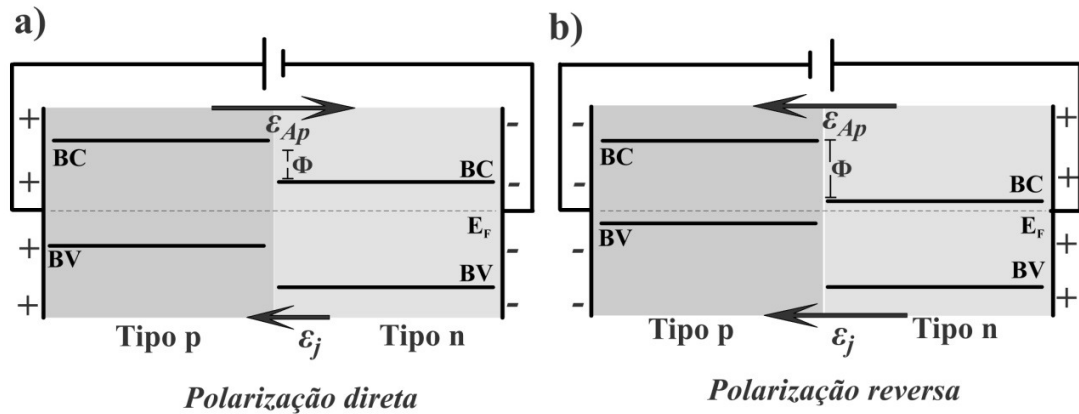


Figura 11. Diagrama de energia da junção sob: a) polarização direta e b) polarização reversa.

Em resumo, as cargas elétricas na camada de depleção reúnem cargas elétricas, que geram um campo elétrico, o qual confere importantes propriedades da junção entre dois semicondutores. A tensão de operação, tensão de ruptura e resistência interna são características da junção $p-n$.

A Figura 12 mostra uma curva corrente-potencial característica de uma junção $p-n$. A função que descreve a curva da Figura 12 é conhecida como equação do diodo. Ela foi deduzida pela primeira vez por W. Shockley (Eq. 26, válida em diferenças de potenciais positivas):

$$i = i_s (e^{eV/k_B T} - 1) \quad \text{Eq. 26}$$

em que, i é a corrente, i_s é a corrente de saturação reversa, e é a carga elementar do elétron, V é a diferença de potencial externa aplicada, k_B é a constante de Boltzman e T é a temperatura termodinâmica.

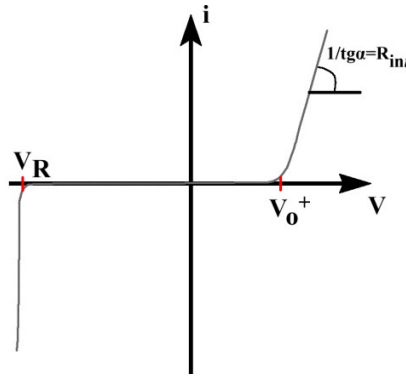


Figura 12. Curva corrente-potencial característica da junção $p-n$ ilustrando a obtenção da tensão de operação, da tensão de ruptura e da resistência interna.

2.2.2.3. Influência da Luz na Junção: Células Fotovoltaicas

Esta seção descreve o funcionamento básico de uma fotocélula. Como já descrito anteriormente, fotocélula é um dispositivo capaz de transformar energia luminosa em energia elétrica. Para compreender esta transformação, é necessário descrever o processo de absorção de luz sobre a superfície de um sólido.

O modelo de bandas dos isolantes e dos semicondutores mostrou que é impossível o elétron ocupar determinados níveis de energia, que são os níveis no *band gap*, entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução. Por causa da energia térmica, sempre presente por definição, em qualquer temperatura acima de 0 K, há sempre uma certa quantidade de elétrons indo para, e vindo da, banda de condução. Logo, uma forma de promover o aumento da densidade de portadores é aumentar a temperatura. Outra forma de alterar a densidade de portadores é incidir fótons no semicondutor. Quando um semicondutor absorve um fóton, seus elétrons o absorvem e sua energia aumenta.

Nem todo fóton é absorvido imediatamente na superfície do semiconductor. Os que não são absorvidos seguem seu trajeto, podendo, ou não, ser absorvidos numa camada imediatamente posterior. Este processo de absorção continua até que o último fóton incidente, eventualmente, seja absorvido ou transpasse toda a camada do sólido, dependendo da espessura do mesmo. A diminuição da intensidade relativa da luz, $\frac{-dI}{I}$, é proporcional à espessura infinitesimal, dx . O coeficiente de proporcionalidade denomina-se α , o coeficiente de absorção. A consequência desta premissa é:

$$I(d) = I_0 \times e^{-\alpha d} \quad \text{Eq. 27}$$

A intensidade é uma função, $I(x)$, da coordenada x , contada a partir da superfície do semiconductor em direção ao seu interior. I_0 representa a intensidade da luz que atinge a superfície.

A equação 30 pode ser reescrita na forma:

$$\ln \frac{I_0}{I_{(d)}} = \alpha \times d \quad \text{Eq. 28}$$

A Figura 13 mostra a porcentagem de absorção em função do parâmetro adimensional $\alpha \times d$. Para que a porcentagem de luz absorvida mude de 99,0% para 99,9%, é necessário que produto $\alpha \times d$ mude de 4,6 para 6,9. Assim, a Eq. 28 mostra que é preciso aumentar a espessura do filme em cerca de 50% para ganhar apenas 0,1% de absorção. Esta conclusão é válida no caso do coeficiente de absorção não variar.

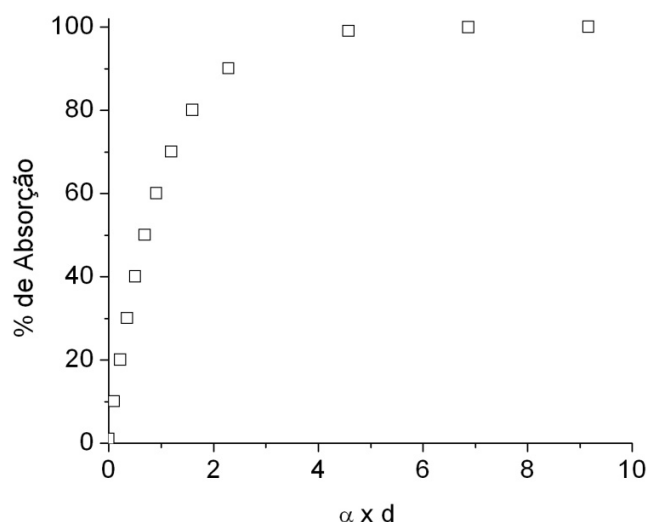


Figura 13. Gráfico da variação da porcentagem de absorção da luz com a espessura

Pode acontecer que nem todos os fótons penetrem no interior do semiconductor e sejam refletidos logo na superfície. Isto se corrige introduzindo um termo matemático que mede que fração da luz que é refletida, a reflectância. A reflectância depende da rugosidade da superfície. Em geral, quanto maior a rugosidade, maior é a reflectância. Assim, a rugosidade é outro parâmetro que influencia na capacidade de absorção do filme.

Considerando que o semiconductor tenha espessura suficiente para absorver toda a radiação, a taxa de criação de elétrons e buracos é igual à intensidade da luz incidente.

No entanto muitos fótons absorvidos não geram pares elétrons-buraco. A seção “Defeitos e Centros de Recombinação” mostrou que há vários tipos de defeitos na estrutura cristalina. Cada um dos defeitos mencionados é um possível centro de recombinação elétron-buraco que não permite o elétron alcançar a banda de condução. Portanto a eficiência no processo de absorção é dada pela razão entre o número de pares elétrons-buraco em relação ao número de fótons incidentes. Esta eficiência é chamada de eficiência quântica, η , e se exprime através da seguinte equação:

$$\eta = \frac{n_{Pares.}}{n_F}, \quad \text{Eq. 29}$$

em que n_F é número de fótons absorvidos e $n_{Pares.}$ é o número de pares elétron-buraco gerados.

Na unidade de área, A , com um filme de espessura x_L , o número de fótons absorvidos por unidade de tempo é a diferença entre a intensidade da luz incidente e a intensidade da luz na outra extremidade do filme. O número de pares, gerados por unidade de tempo, G , no filme com volume Ax_L , na ausência de reflexão é:

$$G = \eta(I_0 - I_0 e^{-\alpha x_L}) \quad \text{Eq. 30}$$

A geração de pares provoca um aumento na densidade de portadores e na taxa de recombinação, o que por sua vez não permite que toda a taxa de geração resulte num aumento da densidade de portadores. Portanto a equação que dá a taxa efetiva de geração de pares é:

$$G_{Ef} = G - \frac{(n - n_0)}{\tau} = G - \frac{(p - p_0)}{\tau} \quad \text{Eq. 31}$$

em que n_0 e p_0 são as densidades de portadores negativos e positivos no estado de equilíbrio e τ é o tempo de vida médio dos pares elétron buraco.

Os pares elétron-buraco gerados próximo da junção são acelerados pelo campo elétrico da junção gerando densidade de corrente elétrica. O valor da densidade de corrente é então proporcional à G_{Ef} .

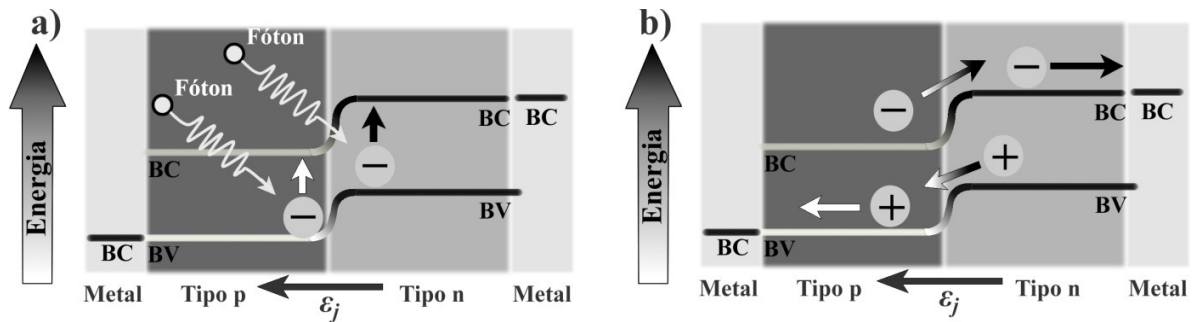


Figura 14. Funcionamento da célula fotovoltaica: a) elétrons da banda de valência são excitado pelos fótons incidentes para a banda de condução. b) o campo elétrico formado devido a diferença de densidade entre os dois tipo de semicondutores acelera os elétrons e os buracos em sentidos opostos gerando a corrente.

2.2.2.4. Emissão de Luz Pela Junção - LEDs

O princípio da emissão dos LEDs pode ser entendida como um diodo polarizado diretamente. Os portadores negativos injetados do lado n se recombinam com os portadores positivos nas imediações da camada de depleção. Parte das recombinações ocorre com emissão de fótons, ou seja, o inverso do descrito na seção anterior. Parte das recombinações

ocorre por vibração da rede ou outros processos não radiativos o que diminui a eficiência do processo. A eficiência do LED é maior quanto maior for o número de recombinações que ocorrem com emissão de fótons.

Se todos os elétrons na banda de condução estivessem ocupando o fundo da banda e decaíssem para o topo da banda de valência, os fótons emitidos teriam energia igual ao *band gap*. A excitação térmica, porém, faz com que os elétrons ocupem vários níveis de energia dentro da banda de condução. O valor médio desta energia é dado pela expressão:

$$E_c = \frac{k_B T}{2} \quad \text{Eq. 32}$$

Isto nos mostra que a energia média dos fótons será pouco maior que o valor de energia do *band gap*.

Outra redução na eficiência dos LEDs além das recombinações por processos não radiativos decorre da absorção dos fótons emitidos por um dos semicondutores empregados na junção quando o *band gap* deste é menor que a energia do fóton emitido. No entanto, se for empregado um dos semicondutores com *band gap* menor que o dos fótons emitidos a eficiência pode chegar próximo de 1 se eficiência quântica do processo de recombinação for também próxima de 1. A Figura 15 ilustra a emissão dos fótons através do fenômeno de recombinação.

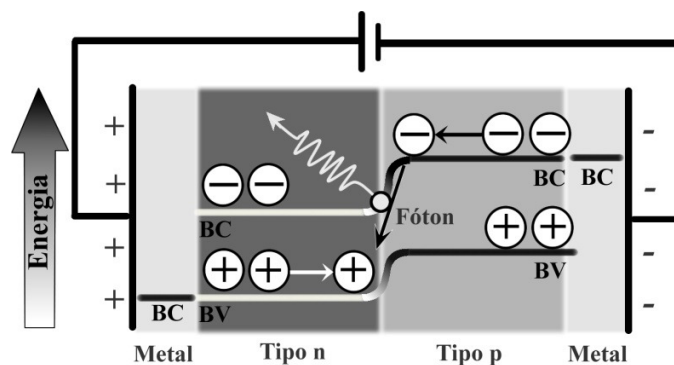


Figura 15: Ilustração do fenômeno de eletroluminescência.

Para que o processo de emissão de luz ocorra é preciso que elétrons sejam injetados na banda de condução e buracos sejam injetados na banda de valência deste mesmo semicondutor. Deste modo ocorre o aumento da densidade de portadores negativos na banda de condução e de portadores positivos na banda de valência. Nesta situação a taxa de

recombinação aumenta significativamente. Como cada recombinação pode gerar fótons, o dispositivo sob estas condições começa a emitir luz.

3. Procedimento Experimental

3.1. Síntese dos Filmes de Seleneto de Cobre

Os filmes de seleneto de cobre foram preparados pela técnica de deposição por banho químico através da imersão de substratos de cobre lisos ou rugosos numa solução de selenossulfato de sódio $8,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Os substratos foram previamente limpos por banhos ultrassônicos sequenciais contendo detergente doméstico (aproximadamente 1:1 em volume), hidróxido de sódio $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ e isopropanol (Aldrich). A duração de cada banho foi 10 min. Entre cada banho as placas foram enxaguadas com água do abastecimento doméstico, seguido de três enxágües com água deionizada. A espessura do filme foi controlada através do tempo de imersão. Quando espessuras superiores a 600 nm foram requeridas utilizou-se a técnica de deposição seriada descrita na literatura⁴³. A espessura do filme foi calculada a partir da massa depositada, da densidade do filme e da consideração de que o filme possui a fórmula química Cu_{2-x}Se . A massa depositada foi calculada pesando-se o substrato antes e depois da deposição. Antes da pesagem os filmes foram enxaguados com água destilada e secos com fluxo de gás nitrogênio.

Substratos lisos foram utilizados quando a espessura requerida do filme era de algumas centenas de nm. Como substratos lisos utilizaram-se lâminas de cobre sobre substratos de fenolite (adquiridas como placas de circuito impresso, fabricante *SUETUKU*).

Substratos rugosos foram utilizados quando se desejavam filmes de espessuras superiores à $2 \mu\text{m}$. Para preparação destes, lâminas de cobre de aproximadamente 1 mm de espessura foram jateadas com areia para tornar rugosa a superfície da placa de cobre quando era necessário obter filmes espessos. O jateamento não foi usado com as placas de cobre liso sobre fenolite.

3.2. Síntese dos Filmes de Sulfeto de Cádmio

Os filmes de sulfeto de cádmio foram preparados pela técnica de deposição por banho químico através da imersão de substratos de vidro nas soluções de banhos descritas a seguir. Os substratos foram previamente limpos por banhos ultrassônicos sequenciais contendo

detergente doméstico, hidróxido de sódio $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ e isopropanol (Aldrich). Cada banho teve a duração de 10 min. Entre cada banho as placas foram enxaguadas com água do abastecimento doméstico seguido de três enxágües com água deionizada.

3.2.1. Síntese de filmes de sulfeto de cádmio em meio contendo amônia e citrato

Para as deposições em banhos contendo amônia utilizou-se o procedimento descrito por Nair et al.³⁸. Esta metodologia utiliza uma solução contendo tiouréia, $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, como fonte de sulfeto e cloreto de cádmio (Aldrich) $0,0030 \text{ mol L}^{-1}$, com fonte de cádmio. Os complexantes foram amônia (Merck) $0,40 \text{ mol L}^{-1}$ e citrato de sódio (Aldrich) $0,12 \text{ mol L}^{-1}$. A temperatura do banho foi de 28 e 55 °C. O tempo de banho foi de 24 h.

3.2.2. Síntese de Filmes de Sulfeto de Cádmio em Meio Ausente de Amônia e Citrato

A síntese do sulfeto de cádmio utilizando apenas acetato de sódio como complexante do íon cádmio foi feita com de acetato de sódio $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ e de cloreto de cádmio(II) $0,030 \text{ mol L}^{-1}$, com o pH em torno de 9 e tiouréia $0,050 \text{ mol/L}$. A temperatura do banho foi de 70 °C e o tempo de banho foi de 24 h.

3.3. Obtenção dos Filmes de MEH-PPV

Os filmes de MEH-PPV foram obtidos por derramamento (*casting*). Uma dispersão de $4,0 \text{ g L}^{-1}$ de MEH-PPV (Aldrich) em pó foi preparada em tetrahidrofurano. A dispersão foi gotejada sobre o substrato até que o filme líquido cobrisse completamente a superfície, sem transbordar para as laterais. A dispersão já sobre o substrato foi coberta com uma placa de Petri, onde ficou em repouso para secar durante quatro horas na temperatura ambiente (cerca de 28 °C).

3.4. Preparação do Contato Elétrico de Alumínio

Os contatos elétricos de alumínio foram preparados através da técnica de deposição física por vapor. O formato dos contatos elétricos foi definido por uma máscara de cobre colocada sobre a superfície do filme de MEH-PPV. As regiões do MEH-PPV que receberam o alumínio evaporado foram somente aquelas que não estavam cobertas pela máscara de cobre. As máscaras foram preparadas através das seguintes etapas: 1) As máscaras, desenhadas num programa gráfico, foram impressas em papel anti-aderente com uma impressora a jato de tinta.

2) As máscaras foram termo-transferidas para uma lamina de cobre. Por termo-transferência entende-se o uso de uma prensa aquecida que amolece o pigmento (*toner*) e permite que este se desgrude da máscara anti-aderente e se afixe no substrato. 3) As lâminas de cobre foram mergulhadas numa solução comercial de cloreto de ferro(III), 700 g/L (*SUETOKU*). 4) Após o cloreto de ferro(III) oxidar todo o cobre não coberto pelas máscaras de *toner*, as lâminas foram lavadas em água corrente e as máscaras de *toner* foram removidas com acetonitrila. 5) as máscaras de cobre foram afixadas sobre a superfície do MEH-PPV através de fitas dupla face para em seguida passarem pelo processo de deposição de alumínio por PVD. Após realização deste procedimento, as amostras foram enviadas para o Instituto de Física da Universidade de São Paulo, em São Carlos, SP, para deposição dos contatos de alumínio. Os fios para conexão com o potenciostato foram afixados sobre os contatos de alumínio utilizando-se cola condutora de grafite ou prata. O dispositivo final está ilustrado na Figura 16.

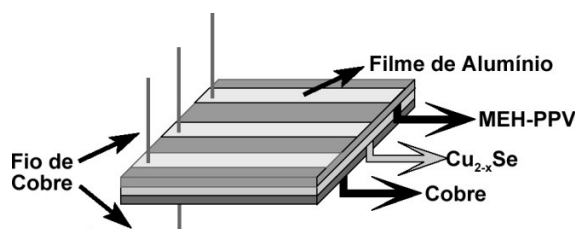


Figura 16. Ilustração do dispositivo final para construção das curvas corrente-potencial.

3.5. Preparação do Contato Elétrico de Mercúrio

Os contatos elétricos de mercúrio foram preparados preenchendo com mercúrio metálico um cone de polipropileno (ponteira de micropipeta) afixado na superfície do filme semicondutor por uma fita dupla face. Após preenchimento do cone com mercúrio, foi imerso um fio de platina no mercúrio e dele feita a conexão com o potenciostato.

3.6. Cola Condutora

A cola de grafite foi preparada pela dissolução de resina epóxi e polimercaptana (Araldite®) em ciclohexanona e misturada com grafite em pó. O teor de resina, polimercaptana, ciclohexanona e grafite (granulação 1-2 μm , marca Aldrich) utilizada foi 2 %, 2 %, 53 % e 43 % respectivamente. Na preparação da cola condutora é importante tomar os seguintes cuidados: 1) a resina epóxi deve ser primeiramente dissolvida em ciclohexanona e somente após a sua dissolução completa é que se adiciona a polimercaptana; isto evita que a

reação entre os polímeros ocorra antes que os materiais estejam dissolvidos. 2) A adição do material condutor deve ser feita lentamente para evitar a formação de aglomerados que atrapalham a condutividade da cola depois de seca.

A cola de prata foi obtida preparando pó de prata foi obtido mergulhando uma fita de magnésio metálico em uma solução de AgNO_3 1 mol L^{-1} na presença de ultra-som. A prata foi peneirado para aproveitar o material com granulação igual ou inferior a $30 \mu\text{m}$. O teor de resina, polimercaptana, ciclohexanona e prata utilizada foi 5 %, 5 %, 77 % e 12 %, respectivamente.

Quer seja na preparação da cola de prata, quer seja na preparação da cola de grafite, a mistura deve ficar sob agitação por 24 horas, pois, do contrário, a mistura se separa em duas fases e perde as características desejadas.

3.7. Obtenção das Curvas Corrente – Potencial

As curvas corrente – potencial foram obtidas utilizando um potenciostato microAutolab da Metrohm. Foi colocado um resistor em série com o dispositivo em teste para limitar a corrente elétrica sem fechamento de curto-circuito (Figura 17). A queda ôhmica deliberadamente introduzida foi corrigida no cálculo da barreira de energia, descontando-se de todos os valores de potencial o produto $R \times i$, em que R é a resistência entre o dispositivo e o potenciostato e i a corrente que flui pelo circuito.

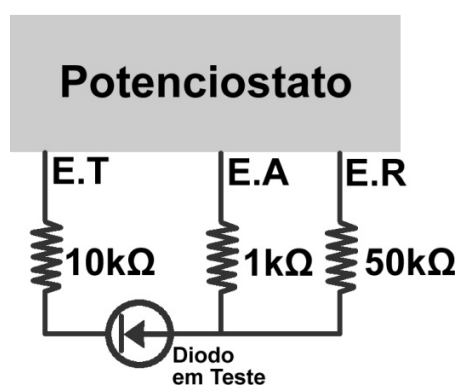


Figura 17. Ilustração do circuito utilizado na construção das curvas corrente - potencial.

3.8. Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica foram feitas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, campus de São Carlos, SP através de um microscópio de varredura Zeiss modelo DSM 960, com voltagem de aceleração de 20 kV.

3.9. Análise Química por Difração de Raio-X

As análises elementares por difração de raio-X foram feitas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, campus de São Carlos, SP através de um módulo de análise Isis Si:Li com detector de raios-x, acoplado ao microscópio de varredura eletrônica anteriormente descrito, com faixa de energia de 1 a 20 keV.

4. Resultados e Discussão

4.1. Síntese e Tratamento de Filmes Finos de Seleneto de Cobre

A preparação de filmes de seleneto de cobre foi feita por síntese a partir de cobre metálico e de selenossulfato de sódio. Esta técnica permite a preparação de filmes com um ou dois micrometros de espessura. Esta espessura, em princípio, é adequada para absorção de luz conforme descrição na Figura 13. Entretanto, a deposição de CdS sobre estes filmes pode provocar a destruição completa do filme de seleneto de cobre (ver seção 3.1.3). Assim, a formação de um filme bem mais espesso é desejável.

A preparação de filmes mais espessos foi possível impondo um período de descanso após a formação do filme. Este período de descanso consiste em retirar o substrato (e o filme inicialmente formado) do contato com o selenossulfato de sódio e armazená-lo em água destilada ou mesmo em ambiente seco. Subseqüentemente, o substrato é recolocado na solução de selenossulfato de sódio, o que permite o prosseguimento da reação. A repetição do procedimento leva ao aumento progressivo da espessura do filme. Com este procedimento, foram obtidos filmes com *ca.* 12 μm de espessura sobre cobre rugoso. O tempo de reação foi de 35 min, alternado com tempo de descanso de 2 h, e o procedimento repetido por 20 vezes. A espessura foi estimada por gravimetria. Sem o período de descanso, a maior espessura obtida foi inferior a 1 μm .

O período de descanso, provavelmente, permite acomodar a camada mais interna do filme e dá tempo para os íons cobre(I) equilibrarem-se ao longo do sólido. Os detalhes da movimentação do íons cobre(I) são dados na referência 11. As características do cristal desenvolvido dependem das características do cristal no estágio inicial de formação. Isto pode ser verificado de maneira indireta através de uma observação simples. Quando os filmes estão ainda finos (cerca de 600 nm), eles apresentam a coloração cinza. Molhando-se os filmes e procedendo-se com uma secagem a úmido (em ambiente fechado na presença de vapor de água, uma condição em que a secagem do líquido está próxima à condição de equilíbrio com a forma de vapor), a coloração muda para azul. A interpretação da mudança de coloração pode ser procurada no modelo quanto-mecânico da partícula na caixa: a energia de uma partícula numa caixa é inversamente proporcional ao quadrado da dimensão da caixa. Quanto menor for esta dimensão (seja a caixa do modelo, ou o cristal no caso em questão) maior é a energia da

partícula. Logo, o comprimento de onda necessário para excitar a partícula para o próximo estado de energia é maior. Pode-se concluir que quanto maior o cristal maior o deslocamento do pico de absorção para a região do vermelho.

A hipótese é de que a mudança na cor indique a coalescência dos cristais que compõem o filme. Isto causa o aumento no tamanho dos cristais.

Idealmente, o cristal teria de crescer até o ponto de formar uma superfície contínua, que não conteria nenhum tipo de defeito. O filme pode ter esta característica melhorada através do tratamento térmico, também chamado de têmpera. O efeito da têmpera foi investigado com um filme de aproximadamente 12 μm depositado sobre cobre rugoso. Submetido a 250 $^{\circ}\text{C}$ por 40 min, o filme apresentou cristais com um tamanho médio de 2 μm enquanto que filmes não submetidos à têmpera apresentam cristais com um tamanho médio de 1 μm . Não houve evidência de alteração na composição química. O EDX do filme não evidenciou nenhuma alteração significativa na composição, apresentando teores de 69,9 e 30,2 % para cobre e selênio respectivamente, indicando que o filme se trata de $\text{Cu}_{2,3}\text{Se}$. O resultado ligeiramente elevado no teor de cobre é consequência do substrato ser também de cobre. O que influencia nos resultados obtidos por EDX.

4.2. Dissolução do Filme de Seleneto de Cobre Devido à Formação de Complexos com Cobre

Como já foi dito, um grande número de junções p-n utilizadas como células fotovoltaicas e LEDs têm como semicondutor do tipo *n* o sulfeto de cádmio, isto nos motivou a buscar a junção deste semicondutor com o seleneto de cobre.

A Tabela 1 a seguir mostra o resultado de EDX de um filme de seleneto de cobre (aproximadamente 2 μm depositado sobre cobre rugoso) que passou pelo banho de deposição de sulfeto de cádmio. O resultado do EDX feito na região 1 da amostra, cuja fotografia se encontra disposta na Figura 18, mostrou que havia apenas 4% de cádmio no filme analisado, no entanto encontramos 25% de enxofre e 69% de cobre evidenciando que o filme se trata de sulfeto de cobre e não de cádmio. A não formação do filme de sulfeto de cádmio sobre o filme de seleneto de cobre é atribuída à dissolução do filme de seleneto de cobre quando este entra em contato com a solução de preparação do sulfeto de cádmio. Como nesta solução se encontram complexantes, cujas constantes de formação dos respectivos complexos com o cobre, são maiores do que com o cádmio. Os valores das constantes globais estão dispostos na

Tabela 2. A seção 7.2 mostra como foi foram determinados os valores das constantes de complexação. Aparentemente o cobre dissolvido não se difunde pelo corpo da solução, o EDX feito em um filme de sulfeto de cádmio não detectou cobre mesmo que o filme de sulfeto de cádmio tenha sido preparado na presença de um filme de seleneto de cobre também imerso na solução de banho. O substrato de vidro se encontrava a cerca de 4 cm do filme de seleneto de cobre.

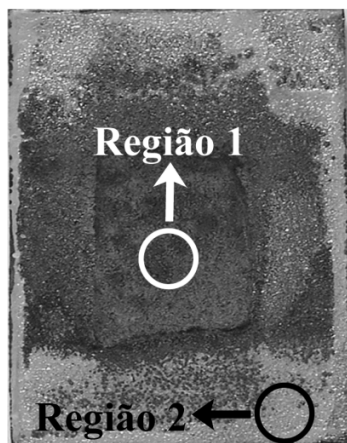


Figura 18. Fotografia da placa de seleneto de cobre submetida ao banho de preparação do filme sulfeto de cádmio. As bordas claras da placa corresponde a parte da superfície do Cu_{2-x}Se que se encontrava coberta por um filme de PVC e onde ocorreu a deposição de CdS .

Tabela 1. Composição do filme preparado pela imersão de um filme de seleneto de cobre na solução de banho para preparação de sulfeto de cádmio.

Espécie	Porcentagem molar
S	$25,0 \pm 0,1$
Cu	$69,4 \pm 0,1$
Se	$1,5 \pm 0,1$
Cd	$4,2 \pm 0,1$
Total	$100,1 \pm 0,4$

Tabela 2. Logaritmo das constantes de estabilidade global em função do cátion e do complexante⁴⁴.

Cátion	Acetato	Citrato	NH_3
Cu^{2+}	5,8	23,5	33,6
Cd^{2+}	5,1	12,3	19,75

Devido a estes resultados uma nova composição da solução de banho para deposição de sulfeto de cádmio que não levasse complexantes com constantes muito maiores para cobre do que para cádmio se fez necessária.

4.3. Síntese de Filmes Finos de Sulfeto de Cádmio

4.3.1. Síntese de Filmes Finos de Sulfeto de Cádmio à Quente e a Frio

A possibilidade de sintetizar os filmes em temperaturas próximas da temperatura ambiente pode aumentar o número de junções possíveis, pois, determinados compostos que podem futuramente servirem de substrato para o filme de sulfeto de cádmio podem não resistir a temperatura de banho do sulfeto de cádmio sugerida na literatura, na faixa de 60 a 80 °C. O filme feito em uma temperatura de 28° C apresentou um grau de recobrimento, σ , (ver Apêndice) aproximadamente igual ao grau de recobrimento do filme que foi feito numa temperatura de 55° C, aproximadamente 40% conforme Tabela 3.

Tabela 3. Densidade superficial e grau de recobrimento de CdS sobre vidro.

T / °C	Cu _{2-x} Se ausente		Cu _{2-x} Se presente	
	σ	$\rho_s/\mu\text{m}^{-2}$	σ	$\rho_s/\mu\text{m}^{-2}$
28	43%	2,8	23%	3,3
55	40%	1,8	>90%	—

4.3.2. Síntese dos Filmes Finos de Sulfeto de Cádmio na Presença de Seleneto de Cobre

Sobre vidro e na ausência de filmes seleneto de cobre (aproximadamente 1 μm sobre cobre rugoso) presente no banho, obteve-se filmes de sulfeto de cádmio com coloração amarelo-ouro, similar à coloração do sulfeto cádmio em pó. Os filmes são homogêneos a olho nu. Ampliados, os filmes mostram-se não tão homogêneos. Ampliando-se cerca de cinquenta vezes (Figura 19) observa-se o material disperso na forma de aglomerados. Abaixo dos aglomerados, a superfície ainda está coberta de sulfeto de cádmio, mas na forma de pequenas esferas, visíveis em maior grau de ampliação (Figura 20). Para quantificar a distribuição dos aglomerados e das esferas, introduziu-se o conceito de densidade superficial e de grau de recobrimento. A densidade superficial é o número de esferas contido por unidade de superfície. O grau de recobrimento é a fração da área ocupada pelas esferas em relação à área total, vista perpendicularmente ao plano do substrato. O ponto de contato entre a esfera e um plano ocupa uma superfície pequena em relação ao seu tamanho. Por isso, é conveniente considerar o grau de recobrimento como a fração da área da sombra da esfera disposta sobre uma superfície plana, quando esta é hipoteticamente iluminada perpendicularmente ao plano do substrato. Este modelo foi usado para facilitar a comparação das imagens obtidas e permitir uma descrição conclusiva.

Na imagem da superfície do filme obtida por microscopia eletrônica de varredura, observam-se pequenas esferas disformes, com diâmetro variando entre $0,4\ \mu\text{m}$ e $0,6\ \mu\text{m}$, pouco amontoadas, distribuídas bidimensionalmente com densidade superficial de $1,8\ \mu\text{m}^{-2}$ a $3,3\ \mu\text{m}^{-2}$. Do plano destas esferas sublevam-se aglomerados desiguais e mais raros, compostos pelas mesmas esferas, ver Figura 19.

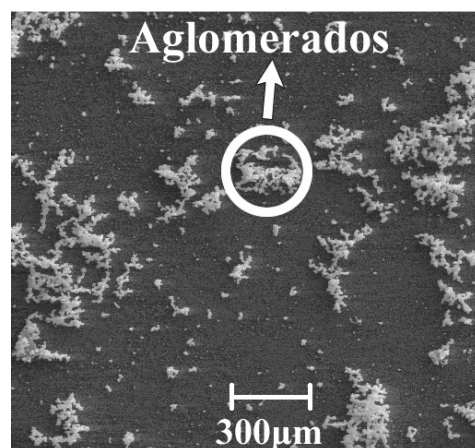


Figura 19. Aglomerados formados na superfície do filme de sulfeto de cádmio.

Quer seja na presença de seleneto de cobre, quer seja na sua ausência, o efeito do aumento da temperatura é de aumentar o tamanho das esferas. A temperatura não influencia no padrão esferóide e não muda a sua composição. A composição do filme obtida pela análise elementar em todos os casos investigados corresponde à fórmula esperada: CdS.

Na ausência de seleneto de cobre, o aumento da temperatura provoca a diminuição da densidade superficial de aglomerados e diminui o tamanho dos aglomerados. Como o aumento da temperatura aumenta o tamanho das esferas, a densidade superficial de esferas necessariamente diminui. Entretanto, esta mudança ocorre de tal maneira que o grau de recobrimento permanece praticamente inalterado. Isto é possível porque o grau de recobrimento é uma função de duas variáveis: densidade superficial e diâmetro das esferas.

A medida do grau de recobrimento permite comparar os resultados. Define-se grau de recobrimento, σ , como sendo a área coberta por determinado material sobre uma unidade de superfície de seu substrato; se multiplicada por cem, é expressa em porcentagem. A rigor, para ajustar-se precisamente à metodologia usada neste trabalho, o grau de recobrimento deve ser definido como a área da sombra do material projetada perpendicularmente no substrato por unidade de superfície do substrato (multiplicada por cem para ser expressa em porcentagem).

Do apêndice 7.1.2, o grau de recobrimento teórico esperado quando uma superfície plana se recobre de circunferências planas (ou quando se recobre com a sombra de esferas projetada perpendicularmente ao plano) é 90,7. Graus de recobrimentos maiores são possíveis quando a geometria do material recobridor desvia-se da geometria esférica.

Na presença de seleneto de cobre, a 55 °C, as esferas coalescem parcialmente. Assim, perdem sua característica esférica. O grau de recobrimento teórico é superior a 90,7%.

A temperatura praticamente não influencia na densidade superficial dos aglomerados. Entretanto, conforme já mencionado, a 28 °C e na ausência de cobre, os aglomerados aglutinam-se formando padrões diferentes dos obtidos a quente ou na presença de seleneto de cobre. A presença de cobre previne a aglutinação dos aglomerados. O filme mais adequado para aplicações em efeitos fotovoltaicos é obtido a quente na presença de cobre. A Figura 20 mostra a superfície de filmes de sulfeto cádmio preparados sob diversas condições.

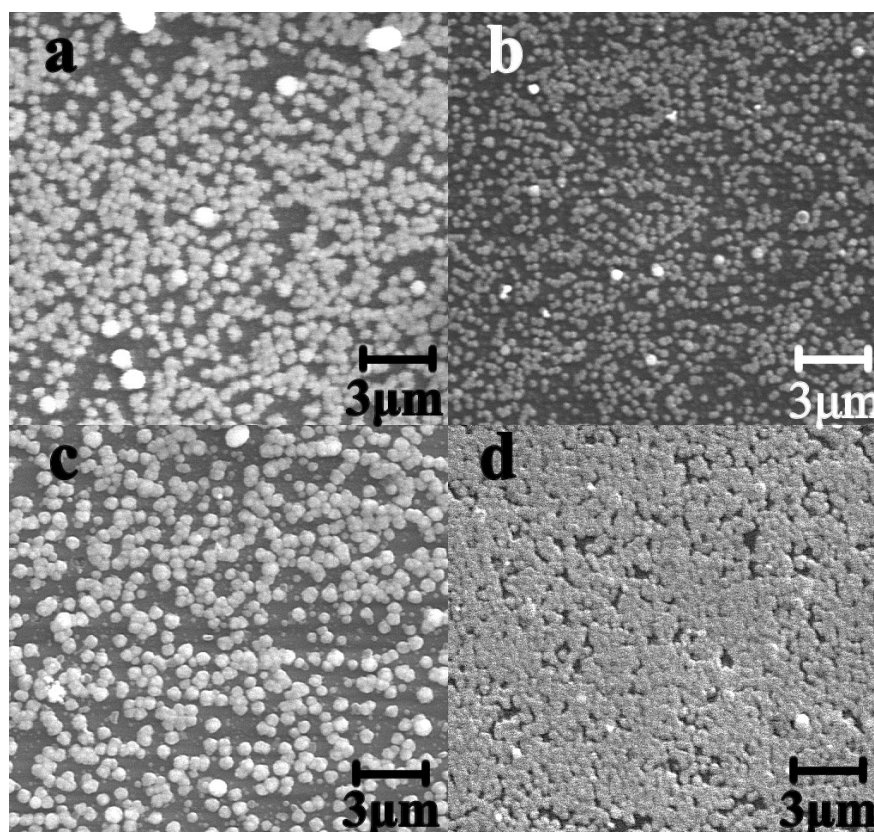


Figura 20. Imagem das superfícies dos filmes de sulfeto de cádmio preparados em diversas condições. a) 28 °C na ausência de Cu_{2-x}Se b) 28 °C na presença de Cu_{2-x}Se c) 55 °C na ausência de Cu_{2-x}Se d) 55 °C na presença de Cu_{2-x}Se .

4.3.3. Síntese de Filmes Finos de Sulfeto de Cádmio Sem Utilizar Amônia e Citrato

Conforme a

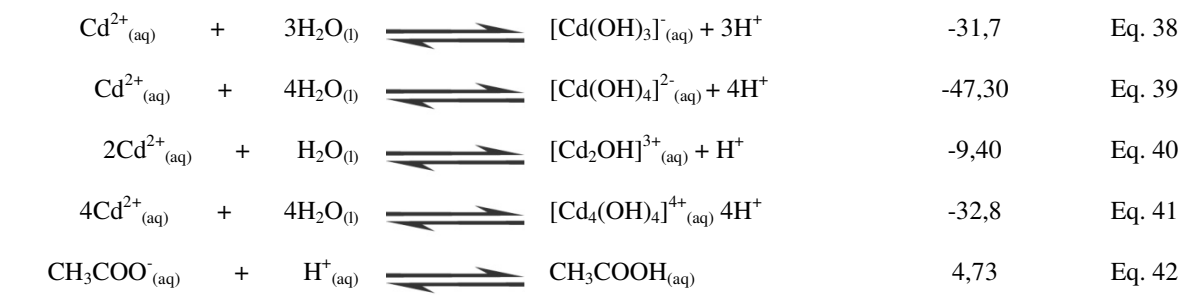
Tabela 2, as constantes de estabilidade dos complexos de cobre (II) com íons citrato e de cobre (II) com amônia é muito maior do que as constantes de estabilidade dos complexos de cádmio (II) com os mesmos ligantes.

Isto incentivou a busca de um complexante que se comportasse de forma inversa, ou seja, cuja constante de complexação com cádmio fosse maior do que a do cobre, ou pelo menos, cujas constantes de complexação tivessem a mesma ordem de grandeza. Um complexante adequado é o íon acetato, cuja constante de complexação com o cádmio é próxima à do cobre. 5,8 para cobre e 5,1 para cádmio (Ver Tabela 2).

As condições experimentais para preparar o sulfeto de cádmio sobre seleneto de cobre devem ser escolhidas de forma extremamente crítica. Por um lado, o pH precisa ser elevado o suficiente para decompor a tiouréia. Por outro lado, o pH elevado leva a precipitação de hidróxido de cádmio. Em princípio, esta situação pode ser facilmente remediada com o uso de complexantes. Entretanto, o uso de complexantes como já foi mencionado é justamente o que leva à destruição do filme de seleneto de cobre. A fim de estabelecer as condições mais favoráveis para formação de um dos filmes sem a dissolução do outro, procurou-se determinar qual é a concentração de acetato necessária para prevenir a precipitação de hidróxido de cádmio no maior pH possível. Resolvido o problema da precipitação, tem-se então liberdade para controlar a cinética de decomposição da tiouréia conforme seja necessário (ver seção 1.2).

Este problema deve ser resolvido através do equilíbrio químico entre todas as espécies presentes em solução: Cd^{2+} , H^+ , OH^- e CH_3COO^- . As equações químicas dos processos considerados são as seguintes:

Equação Química		Log <i>K</i>	
$\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(\text{aq})}$	$\rightleftharpoons$	$[\text{CdCH}_3\text{COO}]^{+}_{(\text{aq})}$	1,9 Eq. 33
$\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(\text{aq})}$	$\rightleftharpoons$	$[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_{(\text{aq})}$	3,20 Eq. 34
$\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\rightleftharpoons$	$[\text{CdOH}]^{+}_{(\text{aq})} + \text{H}^{+}$	-10,10 Eq. 35
$\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{aq})} + 2\text{H}^{+}$	-20,3 Eq. 36
$\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{s})}$	6,65 Eq. 37



O equilíbrio entre hidróxido de cádmio sólido e hidróxido de cádmio aquoso está na tabela, Eq. 37, mas não foi considerado na análise do sistema. A idéia central está em focar as condições experimentais em que a formação de hidróxido de cádmio está na iminência de acontecer. O procedimento usado nesta etapa do trabalho consiste em calcular *in abstracto* a concentração de hidróxido de cádmio supostamente dissolvido para depois rejeitar estas condições, que levariam à precipitação *in concreto*.

É considerável a complexidade da matemática necessária para descrever o equilíbrio do sistema mostrado acima. A resolução do sistema de equações foi feita usando o programa ChemEQL⁴⁵. Este programa contém em seu banco de dados valores das constantes de equilíbrio de diversas reações químicas. Uma vez definidas as concentrações iniciais de cada espécie, o programa resolve o sistema de equações algébricas geradas a partir das constantes de equilíbrio, do balanço de carga e do balanço de massa. O resultado são as concentrações no estado de equilíbrio.

Usando concentração inicial de $0,0030 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de cádmio, $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ de citrato de potássio, $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de amônia e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tiouréia, obtém-se o pH em torno de 11. A Figura 21 mostra a concentração das várias espécies contendo cádmio consideradas solúveis em função do pH. A Figura 22 mostra a concentração de hidróxido de cádmio solúvel em função do pH e da concentração de acetato. O uso de íon acetato na concentração de $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ é suficiente para evitar a formação de hidróxido de cádmio em pH próximo de 10.

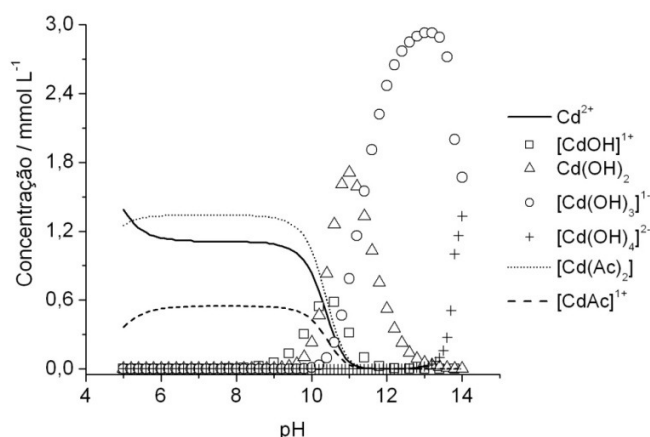


Figura 21. Concentração dos complexos de cádmio em função do pH.

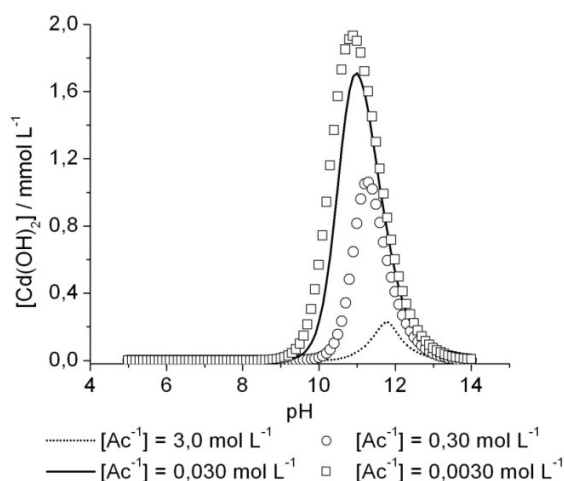


Figura 22. Concentração de Cd(OH)_2 em função do pH em soluções com diferentes concentrações de acetato.

A Figura 23 mostra as curvas de absorção de filmes de sulfeto de cádmio preparados em duas temperaturas (28 °C ou 70 °C) e com diferentes agentes complexantes (acetato ou amônia e citrato) sobre uma lâmina de vidro de 2 mm de espessura. A curva representada por quadrados corresponde a uma lâmina de vidro coberta por um filme de sulfeto de cádmio preparado à 70 °C numa solução contendo acetato de sódio 3,0 mol L⁻¹, de cloreto de cádmio(II) 0,030 mol L⁻¹ e tiouréia 0,10 mol L⁻¹. O pH foi ajustado em 9. O tempo de banho para preparar o filme foi de 24 horas. A concentração de cádmio foi dez vezes maior em relação ao proposto por Nair e Nair. A intenção foi aumentar a taxa de deposição do filme conforme descrito por Niesen et al.³⁰. A curva composta pelos triângulos corresponde a um filme de sulfeto de cádmio sobre vidro preparado à 70 °C numa solução contendo cloreto de cádmio 0,0030 mol L⁻¹, amônia 0,40 mol L⁻¹ e citrato de sódio 0,12 mol L⁻¹. O tempo de

banho foi também 24 horas. A curva composta pelo sinal de adição corresponde a um filme de sulfeto e cádmio numa solução contendo a mesma composição da solução descrito, logo, anterior no entanto a temperatura de foi de 28 °C. O filme de sulfeto de cádmio preparado utilizando acetato como complexante apresenta espessura mais de dez vezes menor (ver Figura 11) que os filmes preparados utilizando amônia e citrato como complexante.

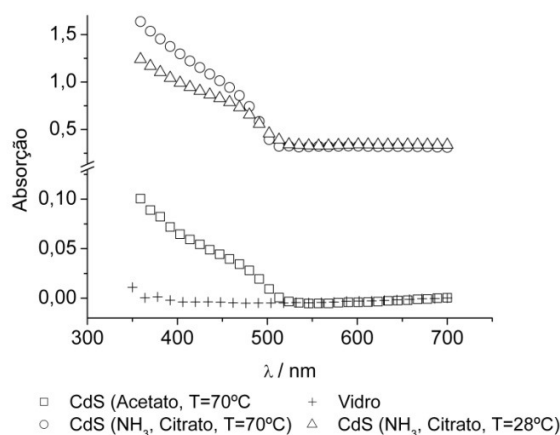


Figura 23. Curvas de absorção da luz de filmes de sulfeto de cádmio preparados sob diversas condições. Para maior clareza, as curvas construídas com triângulos e sinais de adição foram deslocadas 0,2 unidades no eixo da ordenada.

Transformando o eixo da abscissa em energia podemos observar a variação da absorção com o valor de energia dos fótons incidentes no filme (ver Figura 24).

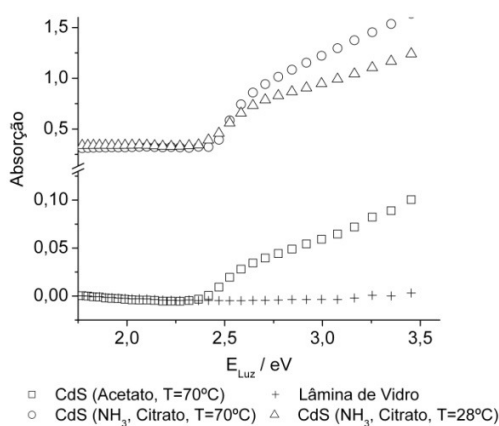


Figura 24. Variação da absorção de com a energia da luz incidida sobre o filme de sulfeto de cádmio.

Conforme mencionado na seção “Princípios Físicos dos Semicondutores”, o primeiro nível possível de ocupação do elétron em um semicondutor é a banda de condução. Na região do ultra-violeta e do visível, a variação de absorção em um semicondutor é máxima quando a

energia do fóton é igual ao *band gap*. Assim, o *band gap* pode ser obtido através da derivada da absorção em função da energia do feixe incidente (Figura 25). A

Tabela 4 mostra o *band gap* obtidos desta forma.

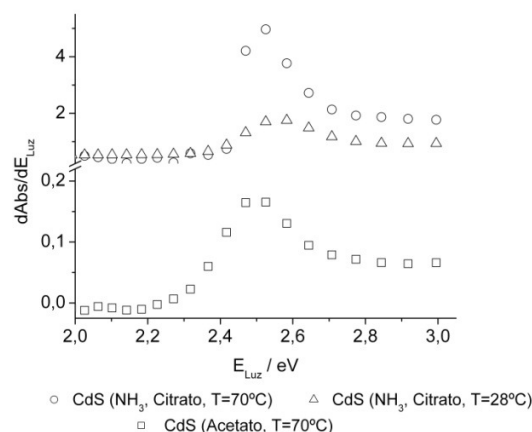


Figura 25. Gráfico da derivada da absorção em função da energia do feixe incidente. A curva construída com triângulos e círculos estão deslocados 0,2 no eixo da ordenada.

Tabela 4. Band gap do sulfeto de cádmio preparado sob diferentes condições.

Detalhes da Preparação	Band gap, eV
CdS (NH ₃ , Citrato, T= 70°C)	2,49
CdS (NH ₃ , Citrato, T= 28°C)	2,54
CdS (Acetato, T= 70°C)	2,48

Quando a temperatura de preparação do filme é 70 °C, o *band gap* do filme é menor comparado com a sua preparação a 28 °C. A variação é *ca.* 60 meV. Este resultado está de acordo com o esperado, pois, como foi visto na Figura 20, filmes de sulfeto de cádmio preparados à 28 °C empregando amônia e citrato como complexantes apresentam-se como esferas menores do que quando preparados a 55 °C. Assim, como já descrito na seção “Síntese e Tratamento de Filmes Finos de Seleneto de Cobre” o *band gap* tende a aumentar conforme diminua a dimensão dos cristais.

Já o fato de o *band gap* do filme preparado a quente e utilizando apenas acetato como complexante ter aproximadamente o mesmo valor que do filme preparado a quente utilizando amônia e citrato como complexantes não era esperado. Apesar de os filmes terem sido preparados na mesma temperatura o espectro de absorção mostra que o filme preparado utilizando acetato apresentou valores de absorção cerca de dez vezes menor, que indica que o filme é mais de dez vezes mais fino. Como os filmes são compostos por uma monocamada de

esferas do material, o raio das esferas deve ser mais de dez vezes menor quando o acetato é empregado como agente complexante.

Duas explicações são possíveis para esta contradição. A primeira hipótese é de que o material preparado, utilizando apenas acetato, possua composição ou arranjo dos átomos diferentes do material preparado utilizando amônia e citrato, pois, tanto a composição quanto o arranjo dos átomos dentro de um material alteram os níveis de energia. A segunda hipótese é que as esferas que compõem o filme tenham coalescido. Pelo modelo da partícula na caixa, a coalescência aumenta o tamanho da caixa. Isto faria que a banda de condução se aproximasse da banda de valência do semiconductor.

4.4. Curvas Corrente - Potencial das Diversas Junções

Os filmes de seleneto de cobre empregados na construção dos dispositivos foram preparados utilizando substratos de cobre liso. Os filmes possuíam espessura de aproximadamente 1 μm .

As curvas corrente-potencial de junção contendo semicondutores apresentam características não lineares. Se a diferença de potencial for pequena, a corrente aumenta exponencialmente. Na medida em que a diferença de potencial aumenta, a queda ôhmica passa a ser significativa e o gráfico resultante passa a ser linear. O aumento exagerado da voltagem provoca curto-circuito e a corrente aumenta abruptamente.

A Figura 26 exhibe as curvas de diversos dispositivos. O curto circuito evidencia-se com o fato de a inclinação da curva do diodo $\text{Cu}/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$ (curva A) ser maior que a inclinação da curva corrente-potencial da resistência que se encontrava em série com este diodo (curva B). Para obter a curva do diodo comercial sem o resistor em série descontou-se o efeito da queda ôhmica do resistor em série com o diodo comercial na curva C, feito isto se obtém a curva D.

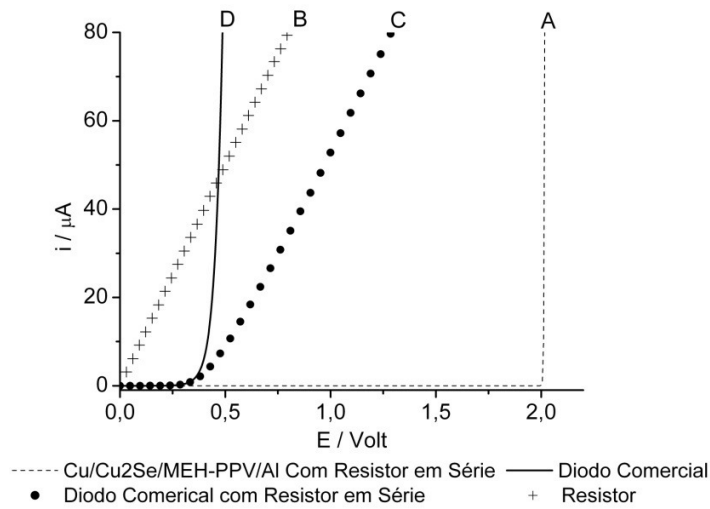


Figura 26. Curvas corrente - tensão de diversos dispositivos.

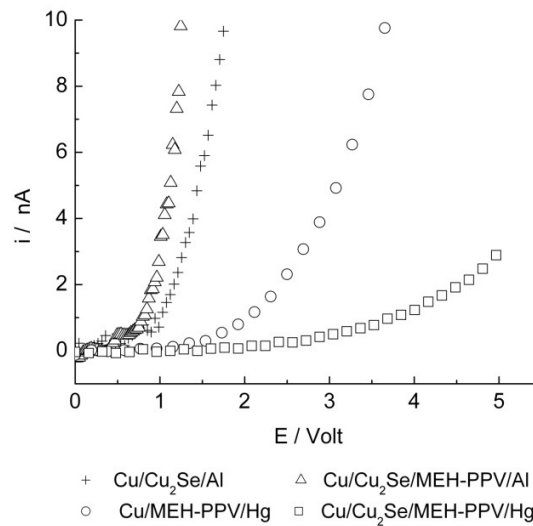


Figura 27. Curvas corrente-tensão na região antes que os diodos entrassem em curto.

A Figura 27 mostra curvas corrente - tensão de diversas heterojunções (ver Figura 6) já descontadas do potencial de queda ôhmica devido a resistência em série. Através das curvas é possível calcular o campo elétrico da junção, F , usando uma estimativa da espessura do filme,

d , $F = \frac{V}{d}$. Através do modelo de Fowler-Nordheim⁴⁰, é possível obter a altura da barreira, a

partir do coeficiente angular (K da equação Eq. 43) na parte linear do gráfico de $\ln \frac{i}{F^2}$ em função do inverso do campo.

$$i = F^2 \exp\left(-\frac{K}{F}\right), \quad \text{Eq. 43}$$

em que i é a corrente, F é o campo elétrico e K é um parâmetro que depende do contato metal semicondutor.

$$k = \frac{4 \times \sqrt{2m_e \cdot \Phi^{3/2}}}{3e\hbar}, \quad \text{Eq. 44}$$

em que Φ , é o valor da barreira de potencial, m_e é a massa efetiva do elétron livre, e é a carga elementar do elétron e $\hbar$ é a constante de Planck.

Os resultados, obtidos deste tratamento são mostrados na Tabela 5. Na tabela estão também dois resultados de sistemas similares encontrados na literatura e a descrição das interfaces presentes nestes dois sistemas.

Tabela 5. Valores das barreiras de energia formadas nas diversas interfaces contidas nos dispositivos preparados e nos dispositivos contendo ITO.

Interfaces Presentes	Valor total das Barreiras em meV
Cu/Cu _{2-x} Se/Al	5.1
Cu/Cu _{2-x} Se/Meh-PPV/Al	7.4
Cu/Meh-PPV/Hg	14,6
Cu/Cu _{2-x} Se/Meh-PPV/Hg	14.6
ITO ² /MEH-PPV/Al	180 ⁴⁶
ITO/POMA ³ /MEH-PPV/Al	90 ⁴⁶

Os resultados obtidos são substancialmente menores (*ca.* de trinta vezes) que a junção ITO/MEH-PPV/Al. Isto mostra a potencialidade de uso de filmes de MEH-PPV sobre seleneto de cobre.

² ITO – do inglês, indium tin oxide (óxido de índio e estanho)

³ POMA – poli(o-metóxi-anilina)

5. Conclusão

A técnica de deposição por banho químico é adequada para preparar um único filme fino. Vários pesquisadores preocuparam-se com este tipo de técnica aplicada ao sulfeto de cádmio e com o objetivo de empregá-los em heterojunções. Os resultados aqui obtidos mostraram que o uso de deposição por banho químico só é adequado na preparação de sulfeto de cádmio sobre seleneto de cobre se as condições do banho forem suaves o suficiente para não alterar suas propriedades.

A metodologia proposta para preparação de filmes finos de sulfeto de cádmio por deposição por banho químico representa um progresso importante na formação da junção seleneto de cobre/sulfeto de cádmio. Os principais avanços nesta direção foram: emprego de agentes complexantes com menor constante de estabilidade com o íon cobre(II), como o acetato de sódio; e a obtenção de filmes de sulfeto de cádmio sobre vidro com alto grau de recobrimento em temperaturas próximas da ambiente (28 °C) na presença de amônia e de íon citrato.

Além do efeito do banho usado na preparação de sulfeto de cádmio sobre o filme de seleneto de cobre, há outro efeito: filmes finos de seleneto de cobre influenciam na qualidade do filme de sulfeto de cádmio. Não está claro o mecanismo como isto acontece, mas os filmes de sulfeto de cádmio apresentam maior grau de recobrimento da superfície quando preparados num mesmo tipo de substrato e na presença de filmes de seleneto de cobre.

A formação da junção seleneto de cobre/sulfeto de cádmio ainda é um desafio. Ainda que neste trabalho se tenham determinado novas condições para a formação de sulfeto de cádmio, os estudos de otimização ainda estão em andamento.

Os inconvenientes encontrados na preparação da junção seleneto de cobre/sulfeto de cádmio inexistem na preparação da junção seleneto de cobre/MEH-PPV. Esta heterojunção apresentou o fenômeno de retificação. Como era de se esperar, o comportamento elétrico destes dispositivos depende do metal, ou mais especificamente, da função-trabalho do metal utilizado como contato. De forma geral, o seleneto de cobre mostrou-se um excelente injetor de buracos em filmes de MEH-PPV. Conforme o modelo de bandas, a barreira é de apenas 7,4 meV. Este valor é *ca. de* trinta vezes abaixo do valor da barreira ITO/MEH-PPV. Isto aponta mais uma vez a potencialidade do emprego do seleneto de cobre no emprego em dispositivos como LEDs e células fotovoltaicas.

Com relação ao seleneto de cobre, o estudo do efeito da têmpera sobre os cristais de seleneto de mostrou que seu tamanho aumenta se os filmes deste material forem mantidos a 250 ° C por 40 min. Este aumento é importante porque a densidade de defeitos diminui com o aumento do tamanho dos cristais.

6. Proposta de Estudos

Depositar filmes de sulfeto de cádmio sobre MEH-PPV na tentativa de obter a seguinte junção Cu/Cu_{2-x}Se/MEH-PPV/CdS/Al, sendo que o alumínio deverá ser depositado na forma de grades metálicas. O MEH-PPV funciona bem como gerador de par elétron-buraco e ainda pode impedir que o filme de seleneto de cobre entre em equilíbrio com a solução de banho do filme de sulfeto de cádmio.

Obter o seleneto de cobre com espessuras mais finas na tentativa de se obter um filme transparente para preparação de LEDs. Durante a preparação do seleneto de cobre reagindo o substrato de cobre com a solução de selenossulfato, 8,0 mmol L⁻¹, o filme passa por uma etapa em que assume uma coloração muito próxima do substrato, isto pode indicar, ou a dissolução do filme, ou que o filme esteja transparente. Se o filme realmente for transparente ele pode servir como contato elétrico para LEDs onde é necessário ter boa condução e permitir a passagem da luz emitida pelo dispositivo.

Otimizar a técnica de deposição de CdS contendo como complexante no banho de preparação apenas o íon acetato. O filme preparado por nós apresentou baixa absorção de luz, no entanto este novo método não passou por nenhum estudo de otimização, logo, se faz necessário alterar as composições de banho e observar propriedades como grau de recobrimento e espessura do filme.

Após otimizar a deposição de filmes do filme de sulfeto de cádmio tentar realizar a deposição tentar realizar a deposição deste material cobre seleneto de cobre, o que não é possível utilizando banhos contendo amônia e íons citrato.

Tentar incorporar índio no filme de seleneto de cobre, através de um procedimento similar a deposição seriada. Filmes de seleneto de índio gálio e cobre combinados com filme de sulfeto de cádmio apresentam as melhores eficiências como células fotovoltaicas, logo, se faz necessário alterar a metodologia de deposição de seleneto de cobre para obter filmes de seleneto de índio gálio e cobre. Uma possível rota para a preparação deste material seria a deposição seriada descrita no presente manuscrito. A alteração desta metodologia seria deixar o filme de seleneto de cobre dentro de uma solução de íons índio e gálio durante do tempo descanso essencial nesta técnica.

7. Apêndices

7.1. Grau de recobrimento de circunferências numa superfície

7.1.1. Relação entre grau de recobrimento e densidade superficial.

Seja n o número de esferas com diâmetro, ϕ , espalhadas sem sobreposição umas com as outras sobre uma superfície de área A . Define-se a densidade superficial por:

$$\rho_s = \frac{n}{A}.$$

A unidade da densidade superficial no sistema internacional é m^{-2} se a contagem for em unidades, ou mol/m^2 se a contagem for em mol.

Observando-se perpendicularmente o plano da superfície que contém as esferas, a área da sombra projetada por uma esfera é $\pi(\phi/2)^2$. A área da sombra projetada por n esferas é $n\pi(\phi/2)^2$. Define-se então o *grau de recobrimento*, termo emprestado da galvanotécnica e de difícil tradução da literatura alemã (*Bestreuung*), σ : é a fração representada pela área da sombra em relação à área total:

$$\sigma = \frac{n\pi(\phi/2)^2}{A}.$$

Substituindo-se a definição de densidade superficial, obtém-se uma relação entre grau de recobrimento e densidade superficial:

$$\sigma = \frac{\pi}{4} \phi \rho_s.$$

Esta última equação mostra que o grau de recobrimento depende tanto do diâmetro quanto da densidade superficial.

Estes dois parâmetros são adequados no presente trabalho como ferramenta matemática para caracterizar filmes similares aos mostrados na figura 1 e não devem ser considerados como um modelo geral de caracterização de filmes finos.

O grau de recobrimento depende do número de círculos e do raio. O grau de recobrimento máximo pode ser determinado tal como mostrado a seguir e estão resumidos na tabela abaixo.

Número de fileiras	Grau de recobrimento exato	Percentagem da área ocupada
1	$\pi/4$	78,5%
2	$\pi/(2 + \sqrt{3})$	84,2%
3	$\sigma = \frac{3}{4} \times \pi/(1 + \sqrt{3})$	86,2%
Infinitas	$\sqrt{3}\pi/6$	90,7%

7.1.2. Grau de recobrimento máximo de n círculos:

O grau de recobrimento será considerado em graus crescentes de complexidade. O primeiro caso refere-se a uma única fileira de círculos não sobrepostos e dispostos um imediatamente após o outro. Os demais casos são similares: referem-se a duas e três fileiras contíguas. O último caso aqui colocado é o mais genérico e refere-se a k fileiras contíguas; subdivide-se em dois, dependendo de k ser par ou de k ser ímpar. A figura abaixo mostra algumas situações.

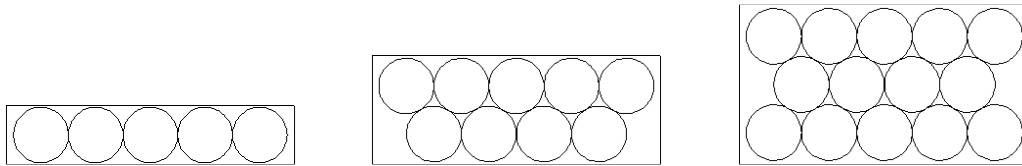


Figura 1: Círculos alinhados consecutivamente em uma, duas e três fileiras sobre uma superfície plana, representando um sólido recobrindo um substrato.

A idéia central é a mesma em todos os casos: determinar a área da totalidade dos círculos e dividir pela área do retângulo que os inscreve.

7.1.2.1. Uma fileira

A área de n círculos de raio r é $n\pi r^2$. A área do retângulo que inscreve os círculos é $(2nr)2r$. Segue-se então,

$$\sigma = \frac{n\pi r^2}{(2nr)2r}, \quad \sigma = \frac{\pi}{4}.$$

Assim, o grau de recobrimento máximo é *ca.* 78,5%. Este resultado é válido tanto se o comprimento quanto se o comprimento for finito ou infinito.

7.1.2.2. Duas fileiras

A primeira fileira contém n círculos. A segunda fileira contém $n-1$ círculos. A área dos círculos é então $\frac{[n + (n-1)]\pi r^2}{2}$.

O tamanho de um dos lados do retângulo que inscreve os círculos é simplesmente o comprimento dos n círculos, $n \times 2r$. Como os círculos acomodam-se nas reentrâncias da primeira fileira, o outro lado do retângulo é ligeiramente menor que o dobro do diâmetro. É possível mostrar, com argumentos de geometria, que o tamanho do lado acresce-se de apenas $\sqrt{3}$ vezes o raio. Assim, a área do retângulo que inscreve os círculos é $(2nr)(2r + r\sqrt{3})$. Segue-se então,

$$\sigma = \frac{[n + (n-1)]\pi r^2}{(2nr)(2r + r\sqrt{3})},$$

$$\sigma = \frac{[n + (n-1)]\pi}{2n(2 + \sqrt{3})},$$

$$\sigma = \left[\frac{(2n-1)}{2n} \right] \frac{\pi}{(2 + \sqrt{3})}.$$

Se o comprimento for infinito, o termo entre colchetes da equação anterior simplifica-se devido ao seguinte limite ser finito: $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{2n-1}{2n} = 1$:

$$\sigma = \frac{\pi}{(2 + \sqrt{3})}.$$

Assim, o grau de recobrimento máximo é *ca.* de 84,2%.

7.1.2.3. Três fileiras

Têm-se duas fileiras com n círculos e outra fileira central com $n-1$ círculos, totalizando $2n+(n-1)$ círculos proporcionalmente a πr^2 .

Tal como no caso II, o tamanho de um dos lados do retângulo que inscreve os círculos é simplesmente o comprimento dos n círculos, $n \times 2r$. A acomodação dos círculos nas reentrâncias das fileiras vizinhas aumenta faz com que o outro lado do retângulo seja menor que o triplo do diâmetro. O comprimento é um diâmetro ($2r$) mais o dobro de $r\sqrt{3}$.

$$\sigma = \frac{[2n + (n-1)]\pi r^2}{2nr(2r + 2r\sqrt{3})},$$

$$\sigma = \frac{[3n-1]\pi}{2n(2 + 2\sqrt{3})},$$

$$\sigma = \left[\frac{3n-1}{4n} \right] \frac{\pi}{(1 + \sqrt{3})},$$

Novamente, se o comprimento for infinito, o termo entre colchetes da equação anterior simplifica-se devido ao seguinte limite ser finito: $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{3n-1}{4n} = \frac{3}{4}$.

$$\sigma = \frac{3}{4} \frac{\pi}{(1 + \sqrt{3})}.$$

Assim, o grau de recobrimento máximo é *ca.* de 86,2%.

7.1.2.4. Muitas fileiras

Este é o caso em que há uma fileira com n círculos sobre outra fileira com $n-1$ círculos alternadamente, num total de k fileiras.

Se k for ímpar, a fileira menor está sempre entre as fileiras maiores. O total de fileiras com n círculos é $\frac{k-1}{2} + 1$, enquanto que o total de fileiras com $n-1$ círculos é $\frac{k-1}{2}$. A área dos círculos é a soma de ambos os termos, proporcional a πr^2 .

Tal como no caso II e III, o tamanho de um dos lados do retângulo que inscreve os círculos é simplesmente o comprimento dos n círculos, $n \times 2r$. O comprimento do outro lado é um diâmetro ($2r$) acrescido de $(k-1)r\sqrt{3}$. Então:

$$\sigma = \frac{\left[n \times \left(\frac{k-1}{2} + 1 \right) + (n-1) \left(\frac{k-1}{2} \right) \right] \pi r^2}{2nr(2r + (k-1)r\sqrt{3})}.$$

$$\sigma = \frac{\left(\frac{nk-2n}{2} + n\right) + \left(\frac{nk-n}{2}\right) - \left(\frac{k-1}{2}\right)}{2n(2+(k-1)\sqrt{3})} \pi,$$

$$\sigma = \frac{\left(\frac{nk-2n+2n}{2}\right) + \left(\frac{nk-n-k+1}{2}\right)}{2n(2+\sqrt{3}k-\sqrt{3})} \pi,$$

$$\sigma = \frac{\left(\frac{nk-2n+2n+nk-n-k+1}{2}\right)}{2n(2+\sqrt{3}k-\sqrt{3})} \pi,$$

$$\sigma = \frac{nk-2n+2n+nk-n-k+1}{4n(2+\sqrt{3}k-\sqrt{3})} \pi,$$

$$\sigma = \frac{2nk-n-k+1}{4n(2+\sqrt{3}k-\sqrt{3})} \pi,$$

$$\sigma = \frac{2nk-n-k+1}{4(2-\sqrt{3})n+4\sqrt{3}nk} \pi.$$

Se o k for infinito, pode-se fazer simplificar a equação anterior:

$$\sigma = \frac{2n-1}{4\sqrt{3}n} \pi.$$

Se n tende a infinito, a equação torna-se:

$$\sigma = \frac{2}{4\sqrt{3}} \pi, \quad \sigma = \frac{1}{2\sqrt{3}} \pi,$$

$$\sigma = \frac{\sqrt{3}}{6} \pi.$$

Assim, o grau de recobrimento máximo é *ca.* de 90,7%.

Se k for par, a primeira fileira é diferente da k-ésima fileira. Haverá $\frac{k}{2}$ fileiras com n círculos e $\frac{k}{2}$ fileiras com n-1 círculos. A área dos círculos é a soma de ambos os termos, proporcional a $\pi \times r^2$.

Tal como no caso IV, o tamanho de um dos lados do retângulo que inscreve os círculos é simplesmente o comprimento dos n círculos, $n \times 2r$. $n \times 2r$ e o comprimento do outro lado é um diâmetro ($2r$) acrescido de $(k-1)r\sqrt{3}$. Então:

$$\sigma = \frac{\frac{k}{2}|n+(n-1)|\pi r^2}{2nr(2r+(k-1)r\sqrt{3})},$$

$$\sigma = \frac{\frac{k}{2}|n+(n-1)|\pi}{2n(2+(k-1)\sqrt{3})},$$

$$\sigma = \frac{k|2n-1|}{4n(2+\sqrt{3}k-\sqrt{3})}\pi,$$

$$\sigma = \frac{k|2n-1|}{4n(2-\sqrt{3}+\sqrt{3}k)}\pi.$$

Se k tende a infinito:

$$\sigma = \frac{|2n-1|}{4\sqrt{3}n}\pi.$$

Se n tende a infinito:

$$\sigma = \frac{2}{4\sqrt{3}}\pi.$$

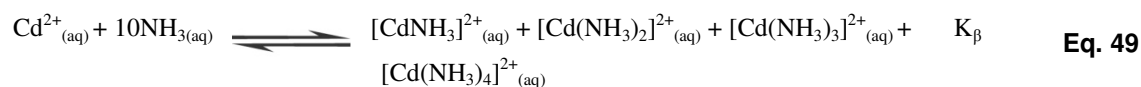
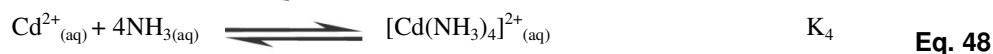
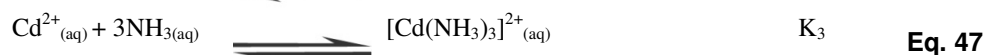
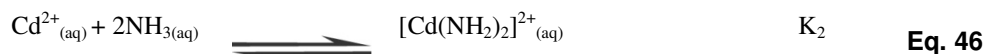
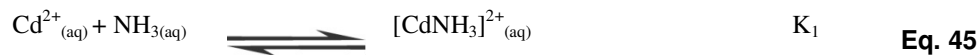
$$\sigma = \frac{1}{2\sqrt{3}}\pi,$$

$$\sigma = \frac{\sqrt{3}}{6}\pi.$$

Assim, como era de se esperar intuitivamente apesar de não ser óbvio matematicamente, o grau de recobrimento máximo é *ca.* de 90,7% tal como na hipótese de k ser par.

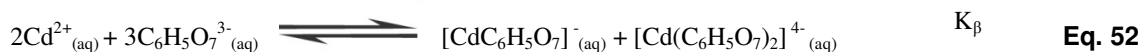
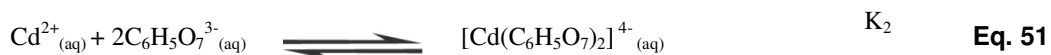
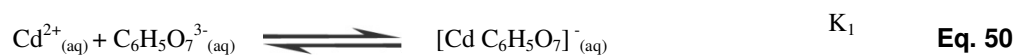
7.2. Equações químicas de complexação e constantes de complexação global, K_β .

7.2.1. Cálculo de K_β dos complexos entre cádmio e amônia.



$$K_\beta = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$$

7.2.2. Cálculo de K_β dos complexos entre cádmio e citrato.



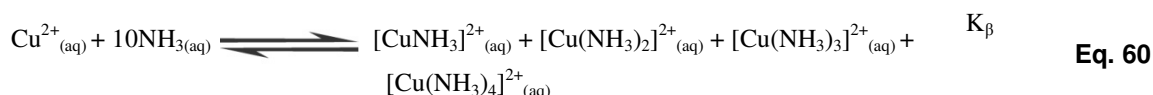
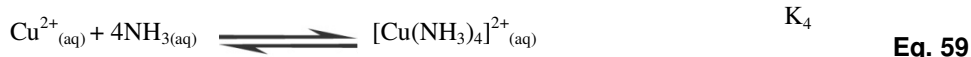
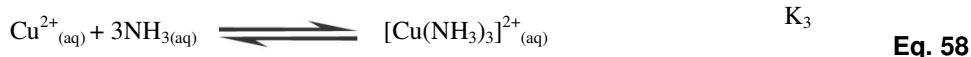
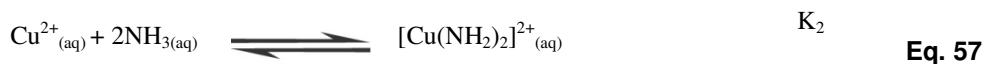
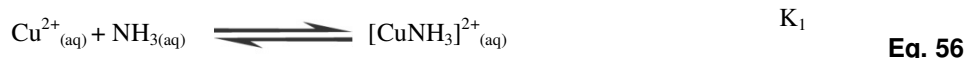
$$K_\beta = K_1 \cdot K_2$$

7.2.3. Cálculo de K_β dos complexos entre cádmio e acetato.



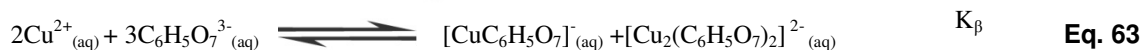
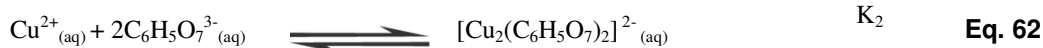
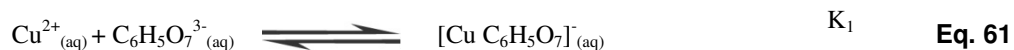
$$K_\beta = K_1 \cdot K_2$$

7.2.4. Cálculo de K_β dos complexos entre cobre e amônia.



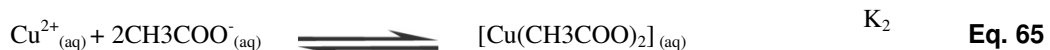
$$K_\beta = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$$

7.2.5. Cálculo de K_β dos complexos entre cobre e citrato.



$$K_\beta = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$$

7.2.6. Cálculo de K_β dos complexos entre cobre e acetato.



$$K_\beta = K_1 \cdot K_2$$

7.3. Nomenclatura: Uso dos termos *Concentração* e *Densidade*

O emprego do idioma de forma clara com nomenclatura correta é fundamental em qualquer meio de expressão. Em uma dissertação não haveria de ser diferente. Inexistem regras rígidas de composição, mas algumas diretrizes podem ser traçadas. Uma dessas regras é o uso de termos específicos em detrimento de termos mais gerais. Entretanto, a linguagem é viva e os termos adquirem matizes diferentes quando empregados em uma ou outra área do conhecimento. Em textos multidisciplinares, como o presente, essas matizes podem dificultar

a compreensão ou até mesmo causar alguma confusão. Para evitar isto, pretende-se salientar aqui dois conceitos: São eles: “concentração” e “densidade”. Foram eleitos porque são encontrados freqüentemente tanto nos textos da Química quanto nos textos da Física.

“Concentração” e “densidade” são conceitos básicos com uso amplamente disseminado. “Concentração” refere-se à relação entre soluto e solução ou ainda soluto e solvente, nas mais variadas formas. A concentração molal, como exemplo do primeiro caso, estabelece uma relação entre a quantidade de soluto expressa em mols e a quantidade de solvente expressa em kilogramas. A concentração simples, como exemplo do segundo caso, estabelece uma relação entre a quantidade de soluto expressa em gramas e o volume de solução.

Por outro lado, a densidade refere-se à relação entre a massa de uma entidade e o volume da mesma entidade.

Como qualquer outra grandeza, múltiplos como kilo, centi, deci, mili, nano, mega etc. são aplicáveis. No sistema internacional, a quantidade é medida em quilograma ou em mol; o volume, em metros cúbicos. Outras unidades podem ser elegíveis. O uso de mol é conveniente, mas não obrigatório. Ao invés de usar o mol, pode-se usar a quantidade numérica daquilo cuja quantidade se deseja expressar.

Há vezes em que o contexto exige o uso do termo “concentração”; noutras vezes, ao contrário exige-se “densidade”. Estes são casos típicos e dispensam explicação detalhada, como os dois exemplos a seguir.

“A concentração do ligante usada foi 0,100 mol/L”.

“A densidade do seleneto de cobre puro é 7,5 g/cm³”.

Mas há também uma gama de situações em que o contexto fica difuso e é possível usar um ou outro conceito. O primeiro exemplo a seguir trata de uma mistura; o segundo, de um sólido puro. Entretanto, são legítimos os seguintes empregos:

“A densidade de gálio no silício é 10¹⁷ cm⁻³”.

“A densidade de portadores minoritários no telureto de chumbo é 10¹⁷ cm⁻³”.

O significado é tão objetivo quanto claro. O primeiro exemplo trata de uma mistura e afirma que em cada centímetro cúbico de silício há 10^{17} átomos de gálio. O segundo exemplo trata de uma substância pura e afirma que em cada centímetro cúbico de telureto de chumbo há 10^{17} portadores minoritários. O termo “densidade” está sendo empregado em uma mistura (silício e gálio) e também quanto em substância pura (telureto de chumbo). Os portadores (podem ser elétrons) não se enquadram nem como soluto nem como solvente e isso tampouco importa. O que importa é a quantificação objetiva de modo a caracterizar a grandeza. Assim, pelo mesmo motivo, são também legítimos os empregos:

“A concentração de gálio no silício é 10^{17} cm^{-3} ”.

“A concentração de portadores minoritários é 10^{17} cm^{-3} ”.

“A concentração de gálio no silício é $2 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ ”.

“A concentração de portadores minoritários é $2 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ ”.

Em outros termos, os portadores estão sendo descritos como sendo um soluto, embora eles não o sejam.

Para compreensão dos casos presente nesta dissertação há pouco a acrescentar. Entretanto, o assunto está longe de estar esgotado. O conceito de volume molar parcial é tema obrigatório na maioria dos cursos de Química. Assim, em uma mistura de água com etanol, é possível definir a densidade da água na água pura e também a densidade da água na mistura:

$$d_{\text{água pura}} = \frac{m_{\text{água pura}}}{V_{\text{água pura}}} \text{ e } d_{\text{água na mistura}} = \frac{m_{\text{água na mistura}}}{V_{\text{água na mistura}}}.$$

Numérica e conceitualmente uma é diferente da outra. A diferença fica clara com um experimento muito simples: constata-se que ao misturar 10,0 mL de água com 10,0 mL de propanona obtém-se cerca de 17,0 mL de mistura. Não é possível, somente a partir destas informações descobrir quanto de volume é ocupado com a água ou com a propanona. Mas é patente que houve uma contração de pelo menos um dos componentes, portanto o aumento de densidade desse componente. Matematicamente, isso decorre que, embora $m_{\text{água pura}} = m_{\text{água na mistura}}$, está claro que $V_{\text{água pura}} \neq V_{\text{água na mistura}}$. Por consequência, $d_{\text{água pura}} \neq d_{\text{água na mistura}}$.

Um erro comum entre os neófitos é o emprego de porcentagem volume/volume. Porcentagem é o número de unidades em cem unidades. Uma solução de ácido sulfúrico 20% em peso (ou 20% em massa) significa que em cada 100 g de mistura há 20 g de ácido sulfúrico puro. Analogamente, uma solução de ácido sulfúrico 20% em volume significa que em cada 100 mL de mistura há 20 mL de ácido sulfúrico puro na mistura. O desavisado pode sentir-se tentado a preparar uma solução 20% em volume pela mistura de 80 mL de água pura com 20 mL de ácido sulfúrico puro, o que naturalmente está errado pelo fato das densidades antes da mistura e depois da mistura serem diferentes. Na prática, isto acaba por ser pouco importante porque as diferenças só se fazem perceber quando se trabalha com medidas muito precisas. Via de regra, a porcentagem em volume é usada em situações menos exigentes quanto à precisão e o erro passa despercebido.

Assim, não é à toa que se expressam resultados de análise elementar ou em porcentagem em peso ou em porcentagem molar. Estes têm íntima relação com a fórmula mínima. A porcentagem em volume apresenta uma relação comparativamente muito mais complexa com a fórmula mínima (ver início dos *Resultados e Discussão*).

É importante notar e acompanhar o desenvolvimento de conceitos (aparentemente) simples nas diversas especialidades através do emprego multidisciplinar. O emprego de “concentração” ou “densidade” é tema em andamento, pois é resultado do processo vivo da evolução da linguagem científica.

Referências Bibliográficas

- ¹ A. Marletta, "*Propriedades Ópticas de Semicondutores Orgânicos à Base de Polímeros Emissores de Luz*", Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2001.
- ² E. S. Muller, T. I. Kamins, and M. Chan, *Device Electronics For Intergrated Circuits*, 3^a ed. (John Wiley & Sons, New York, 2002).
- ³ C. Hu and R. M. White, *Solar Cells – From Basics to Advanced Systems*. (McGraw-Hill Book Company, New York, 1983).
- ⁴ O. Ka, H. Alves, I. Dirnstorfer et al., "Investigation of post-growth Cu-diffusion in In-rich CuInSe₂ films," *Thin Solid Films* **361**, 263-267 (2000).
- ⁵ D. J. Chakrabarti and D. E. Laughlin, "CRITICAL-EVALUATION AND THERMODYNAMIC MODELING OF SELECTED COPPER BASED BINARY-ALLOYS," *Journal of Metals* **36** (12), 57-57 (1984).
- ⁶ V. M. Garcia, P. K. Nair, and M. T. S. Nair, "Copper selenide thin films by chemical bath deposition," *Journal of Crystal Growth* **203** (1-2), 113-124 (1999).
- ⁷ M. Lakshmi, K. Bindu, S. Bini et al., "Chemical bath deposition of different phases of copper selenide thin films by controlling bath parameters," *Thin Solid Films* **370** (1-2), 89-95 (2000).
- ⁸ D. Lippkow and H. H. Strehblow, "Structural investigations of thin films of copper-selenide electrodeposited at elevated temperatures," *Electrochimica Acta* **43** (14-15), 2131-2140 (1998).
- ⁹ M. Lakshmi, K. Bindu, S. Bini et al., "Reversible Cu_{2-x}Se <-> Cu₃Se₂ phase transformation in copper selenide thin films prepared by chemical bath deposition," *Thin Solid Films* **386** (1), 127-132 (2001).
- ¹⁰ M. Kemell, H. Saloniemi, M. Ritala et al., "Electrochemical quartz crystal microbalance study of the electrodeposition mechanisms of Cu_{2-x}Se thin films," *Electrochimica Acta* **45** (22-23), 3737-3748 (2000).
- ¹¹ O. L. Bottecchia, "A model of the growth of copper selenide thin films controlled by diffusion and chemical reaction," *Journal of the Brazilian Chemical Society* **9** (6), 515-520 (1998).
- ¹² N. D. Kumar, M. P. Joshi, C. S. Friend et al., "Organic-inorganic heterojunction light emitting diodes based on poly(p-phenylene vinylene)/cadmium sulfide thin films," *Applied Physics Letters* **71** (10), 1388-1390 (1997).
- ¹³ V. L. Colvin, M. C. Schlamp, and A. P. Alivisatos, "Light-Emitting-DIODES Made From Cadmium Selenide Nanocrystals And a Semiconducting Polymer," *Nature* **370** (6488), 354-357 (1994).
- ¹⁴ Rafael Di Falco Cossello, "*ELETROLUMINESCÊNCIA E MORFOLOGIA DE BLENDS POLIMÉRICAS: COPOLÍMEROS IÔNICOS DE SAA E BLENDS COM MEH-PPV*", Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- ¹⁵ S. M. Rezende, *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, 2^a ed. (Livraria da Física, São Paulo, 2004).
- ¹⁶ Kleber Wellington Tolezani, (São Paulo, 2005), Vol. 2008.
- ¹⁷ A. M. Vallêra and M. C. Brito, "Meio Século de História Fotovoltaica," *Gazeta de Física* **1-2** (2006).
- ¹⁸ E. Becquerel, "Memoires sur les effets electriques produits sous l'influence des rayons," *Comptes Rendues* **9** (1839).
- ¹⁹ W. G. Adams and R. E. Day, "The action of light on selenium," *Proceedings of the Royal Society* **A25** (1877).
- ²⁰ D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, "A NEW SILICON P-N JUNCTION PHOTOCELL FOR CONVERTING SOLAR RADIATION INTO ELECTRICAL POWER," *Journal of Applied Physics* **25** (5), 676-677 (1954).
- ²¹ M. M. Koltun, "History of solar cell development in the Soviet space program and the terrestrial potential for this technology (Reprinted from Proceedings of the Fifth Sede Boquer Symposium on Solar Electricity Production, pg 101-135, 1993)," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **44** (4), 293-317 (1996).
- ²² I. Zanesco, "*Redução No Custo De Sistemas Fotovoltaicos Autônomos*", Faculdade de Física - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2007.
- ²³ E. Van Kerschaver and G. Beaucarne, "Back-contact solar cells: A review," *Progress in Photovoltaics* **14** (2), 107-123 (2006).
- ²⁴ M. Viaud, W. Hoffman, and H. Aulich, "European PV Industry roadmap," *Proceedings 19th EPVSEC* (2004).

- 25 W. Hoffmann and S. Teske, "Solar Generation Solar Electricity For Over One Billion People And Two
Million Jobs By 2020," EPIA Publications (2006).
- 26 R. Xie and N. Hirosaki, "Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs—A review,"
Science and Technology of Advanced Materials **8**, 12 (2007).
- 27 A. F. Lavorante, A. Morales-Rubio, M. de la Guardia et al., "A multicommutated stop-flow system
employing LEDs-based photometer for the sequential determination of anionic and cationic surfactants
in water," Analytica Chimica Acta **600** (1-2), 58-65 (2007).
- 28 J. M. Moran-Mirabal, J. D. Slinker, J. A. DeFranco et al., "Electrospun light-emitting nanofibers," Nano
Letters **7** (2), 458-463 (2007).
- 29 A. R. Duggal, J. J. Shiang, C. M. Heller et al., "Organic light-emitting devices for illumination quality
white light," Applied Physics Letters **80** (19), 3470-3472 (2002).
- 30 T. P. Niesen and M. R. De Guire, "Review: deposition of ceramic thin films at low temperatures from
aqueous solutions," Solid State Ionics **151** (1-4), 61-68 (2002).
- 31 R. Todorovska, N. Petrova, D. Todorovsky et al., "Spray-pyrolysis deposition of LaMnO₃ and La_{1-x}CaxMnO₃ thin films," Applied Surface Science **252** (10), 3441-3448 (2006).
- 32 A. J. Heeger, United State Patents (1999).
- 33 N. Myung, N. R. de Tacconi, and K. Rajeshwar, "Electrosynthesis of cadmium selenide films on a
selenium-modified gold surface," Electrochemistry Communications **1** (1), 42-45 (1999).
- 34 O. L. Bottecchia, "*Eletrossíntese de Filmes Finos de Seleneto de Cobre para Uso em Células Solares*",
Technische Hochschule Darmstadt, 1996.
- 35 J. Herrero, M. T. Gutierrez, C. Guillen et al., "Photovoltaic windows by chemical bath deposition," Thin
Solid Films **361**, 28-33 (2000).
- 36 G. Hodes, *Electrodeposition of II-VI Semiconductors*. (Marcel Dekker Inc., New York, 1995).
- 37 Mamun Al and Abmo Islam, "Characterization of copper selenide thin films deposited by chemical bath
deposition technique," Applied Surface Science **238** (1-4), 184-188 (2004).
- 38 M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro et al., "Conversion of Chemically Deposited Photosensitive CdS
Thin-Films Ton-Type by Air Annealing and Ion-Exchange Reaction," Journal of Applied Physics **75** (3),
1557-1564 (1994).
- 39 J. M. Dona and J. Herrero, "Chemical bath deposition of CdS thin films: An approach to the chemical
mechanism through Study of the film microstructure," Journal of the Electrochemical Society **144** (11),
4081-4091 (1997).
- 40 S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. (Wiley, New York, 1981).
- 41 B. Breyer and H. H. Bauer, *Alternating Current Polarography and Tensammetry*, 1^a ed. (John Wiley &
Sons, New York, 1963).
- 42 A. S. Grove, *Physics and Technology Of Semiconductor Devices*, 1^a ed. (John Wiley & Sons, New York,
1967).
- 43 A. C. Rabelo, T. M. Arantes, and O. L. Bottecchia, "Obtaining copper selenide thick films on vitreous
carbon, gold, titanium and copper," Química Nova **30** (2), 287-291 (2007).
- 44 F. F. F. Morel, *Principles of Aquatic Chemistry*. (Wiley, New York, 1983); R. M. Smith, *Critical Stability
Constants, Inorganic Complexes*. (Plenum Press, New York and London, 1976).
- 45 J. Westall, ChemEQL (Switzerland, 2005).
- 46 A. Marletta, E. Piovesan, N. O. Dantas et al., "Enhanced optical and electrical properties of layer-by-
layer luminescent films," Journal of Applied Physics **94** (9), 5592-5598 (2003).

8. Produções Técnicas

8.1. Apresentação de Painel em Congresso

- Rodrigo A. B. da Silva ; Rabelo, A. C. ; Bottecchia, Otávio Luíz ; Eduardo M. Richter. *Construção e Caracterização de um Microdispositivo que Contém os Três Eletrodos que Compõem uma Célula Eletroquímica*. In: 14ª Encontro Nacional de Química Analítica, 2007, João Pessoa-PB. 14ª Encontro Nacional de Química Analítica, 2007.
- Rabelo, A. C. ; H. E. A. Ferreira ; Edmar G. N. de Almeida ; Rodrigo A. B. da Silva ; Eduardo M. Richter. *Construção de uma Microcélula Voltamétrica em Fluxo Com a Inserção dos Três Eletrodos no Interior do Micro-Canal*. In: XXI Encontro Regional da SBQ-MG, 2007, Uberlândia. Integrando os pesquisadores em química do estado de Minas Gerais, 2007.
- Rabelo, A. C. ; Bottecchia, O. L. *Preparação de filmes finos de sulfeto de cádmio puro na presença de seleneto de cobre*. In: XXI Encontro Regional da SBQ-MG, 2007, Uberlândia. Integrando os pesquisadores em química do estado de Minas Gerais, 2007.
- Rabelo, A. C. ; Bottecchia, O. L., *Uso de Filmes de PVC Como Revestimento Inerte de Substrato Química e Eletricamente Ativos*. In: XXI Encontro Regional da SBQ-MG, 2007, Uberlândia. Integrando os pesquisadores em química do estado de Minas Gerais, 2007.
- Rabelo, A. C. ; Alexandre Marletta ; Raigna A. Silva ; Bottecchia, O. L.; *Use of copper selenide as hole injector electrode in MEH-PPV polymer light emission diodes*. In: International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, 2008, Porto de Galinhas. International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, 2008.

8.2. Apresentação Oral em Congresso

- Rabelo, A. C. ; Bottecchia, O. L. *Uso de filmes de PVC como revestimento inerte de substratos química e eletricamente ativos*. 2007. 21ª Reunião annual da SBQ.

8.3. Artigo Submetido

- Rabelo, A. C. ; Alexandre Marletta ; Raigna A. Silva ; Newton M. Barbosa Neto; Bottecchia, O. L. . *Using the Copper Selenide as hole injector electrode in MEH-PPV polymer light emission diodes*. Synthetic Metal - Elsevier, 2008 (Artigo Submetido em Periódico Internacional).