



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

WELLINGTON DE QUEIROZ NEVES

CARACTERIZAÇÃO ÓTICA E ESTRUTURAL DE FILMES DE CdS
DEPOSITADOS POR BANHO QUÍMICO

FORTALEZA – CE

2013

WELLINGTON DE QUEIROZ NEVES

**CARACTERIZAÇÃO ÓTICA E ESTRUTURAL DE FILMES DE CdS
DEPOSITADOS POR BANHO QUÍMICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antônio Araújo Silva.

FORTALEZA – CE

2013


WELLINGTON DE QUEIROZ NEVES

**CARACTERIZAÇÃO ÓTICA E ESTRUTURAL DE FILMES DE CdS
DEPOSITADOS POR BANHO QUÍMICO**

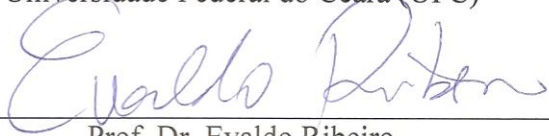
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Física.

Aprovada em 15 /03/2013

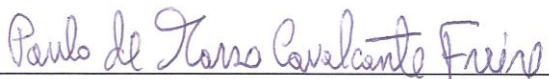
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marcos Antônio Araújo Silva (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Evaldo Ribeiro
Universidade Federal do Paraná (UFPR)



Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.
A minha Mãe, Edinelda.

AGRADECIMENTOS

A DEUS porque sem ele nada podemos fazer; Por Ele ser a única razão para esse mundo conturbado.

A minha Mãe, por sempre ter acreditado nos meus objetivos, obrigado pela força, amor e pelas lições que jamais poderia ter encontrado em livros;

*Aos meus Familiares: **Edinelda**, Erivaldo, Israel, Cristina, Cristiane, Whashington, Deborah Kaynan, Letícia e a pequenina Isabela por serem minha fonte de força motivadora/inspiração, na qual sempre pude me saciar;*

A Jacqueline (minha namorada) pelo o amor, força e por compreender o tempo que tive que me ausentar devido às horas destinadas aos estudos;

Ao meu orientador professor Dr. Marcos Antônio Araújo Silva, pela disponibilidade, correções, discussões a respeito deste trabalho e ensinamentos ao longo dos anos finais de graduação e de todo mestrado;

Ao Prof. José Alves de Lima Júnior, pelo apoio na realização das medidas Raman;

Ao Prof. Igor de Brito Alencar pelos crescimentos das amostras iniciais;

A Nádia Ferreira Andrade pelas medidas repetidas inúmeras vezes;

A Emanuela, Tereza e ao Rafael pelo tempo dedicado as medidas; Ao Junior pelas sugestões;

A todos os professores do Departamento de Física da UFC, pelas lições que levarei por toda minha carreira;

A Todos os Funcionários que se dedicam à limpeza e organização do Departamento de Física, pelo zelo e por tonar o Departamento um ambiente de trabalho agradável;

*A Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico – **FUNCAP** pelo apoio financeiro;*

*A todos do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará - Campus Tianguá – **IFCE**. Obrigado pela torcida;*

*A Universidade Federal do Ceará – **UFC** pelo parcial suporte;*

A todos meus colegas de graduação e mestrado que fiz ao longo de todos esses anos, não citarei nomes por correr o risco de esquecer alguém.

*“Não há linguagem, nem há palavras, e
deles não se ouve nenhum som;
no entanto, por toda a terra se faz ouvir
a sua voz, e as suas palavras, até aos
confins do mundo...”. (SL. 19:3-4)*

LISTA DE ABREVIACÕES

BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CBD	Deposição por Banho Químico
CdS	sulfeto de cádmio
LEV-UFC	Laboratório de Espectroscopia Vibracional da UFC
LFF-UFC	Laboratório de Filmes Finos da UFC
UFC	Universidade Federal do Ceará
Edta	<i>Ethylene diamine tetraacetic acid</i>
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i>
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 – Estruturas do CdS. a) <i>zinc-blend</i> ; b) <i>wurtzita</i>	14
Figura 02 – Irradiação solar na superfície da Terra.	15
Figura 03 – Esquema das bandas de energias na temperatura de 300 K dos: Isolantes, condutores e semicondutores.	20
Figura 04 – Esquema de um tubo de raios-X.	22
Figura 05 – Difração dos raios-X devido a uma rede cristalina.	22
Figura 06 – Difração de raio X por planos cristalográficos.	24
Figura 07 – Largura angular à meia altura da intensidade.	24
Figura 08 – Evolução temporal da Interação entre a luz e um material. Em (a) espalhamento Raman anti-Stokes, em (b) espalhamento Rayleigh e em (c) espalhamento Raman Stokes. ...	30
Figura 09 – Espectro Raman do (excitação de 488,0 nm).	30
Figura 10 – Esquema da transmitância em filmes.	32
Figura 11 – Esquema de crescimento do filme de CdS usando Edta na solução.	38
Figura 12 – Fluxograma resumido da sequência de reações para obtenção de CdS.	39
Figura 13 – Esquema do preparo para o banho químico.	42
Figura 14 – Fotografias de algumas amostras de filmes finos CdS usadas nesse trabalho. ...	42
Figura 15 – Equipamento de raios-X do Departamento de Física da UFC (LRX).	46
Figura 16 – Esquema da geometria Bragg-Brentano.	47
Figura 17 – Difratorômetro de raios-X do Departamento de Física da UFC, Marca: Panalytical X’Pert PRO MPD.	47
Figura 18 – Espectrômetro de UV e VIS do Departamento de Física da UFC.	48
Figura 19 – Esquema do equipamento usado para as medidas de transmitância e absorvância.	49

Figura 20 – Espectrômetro T64000 (fabricante Horiba Jobin Yvon) do L. E. R. – UFC.	50
Figura 21 – Amostras WI 004, 005, 006 e 007; filmes de CdS crescidos a 80 °C com diferentes concentrações de Edta, não tratados termicamente.	51
Figura 22 – Filmes crescidos por dois banhos sucessivos com diferentes concentrações de Edta (WE004, WE005, WE006, WE007).	52
Figura 23 – Planos (111) da estrutura cúbica preferenciais de crescimento dos filmes.	53
Figura 24 – Tamanho dos grãos dos filmes crescidos em diferentes concentrações de Edta, com/sem tratamento térmico, obtidos pela equação de Scherrer.	54
Figura 25 – Transmitância dos filmes de CdS obtidos com diferentes concentrações de Edta, não tratados termicamente.	55
Figura 26 – Transmitância dos filmes de CdS obtidos com diferentes concentrações de Edta, tratados termicamente a 300 °C no ar.	56
Figura 27 – Filmes de CdS obtidos com diferentes concentrações de Edta tratados termicamente. No inset, uma ampliação da região de crescimento da transmitância.	57
Figura 28 – Comparação entre os filmes crescidos sob a mesma concentração de $3,0 \times 10^{-5}$ M em (a), 12×10^{-5} M em (b), 21×10^{-5} M em (c) e 30×10^{-5} M (Edta) em (d).	58
Figura 29 – Derivada primeira da curva da absorvância do filme de CdS, amostra WE024.	59
Figura 30 – Valores do gap das amostras de filmes de CdS obtidos com diferentes concentrações de Edta, tratadas e não tratadas termicamente.	60
Figura 31 – Espectros Raman de filmes de CdS crescidos a diferentes temperaturas com concentração de Edta (veja texto), submetidos a tratamento térmico de 300 °C por uma hora no ar.	62
Figura 32 – Espectros Raman de filmes de CdS não tratadas termicamente, crescidas em diferentes concentrações de Edta.	63
Figura 33 – Espectros Raman de filmes obtidos com a mesma concentração de 27×10^{-5} M (Edta) e com tratamento térmico em 300 °C no ar em diferentes tempos: 15 min. em (a), 30 min. em (b), 45 min. em (c) e 60 min. em (d).	64

Figura 34 – Amplificação das regiões dos modos 1 LO em (a) e 2 LO em (b) para as amostras da Figura 31 com diferentes tempos de tratamento térmico.	64
Figura 35 – Espectros Raman de filmes de CdS crescidos por CBD com diferentes concentrações de Edta.	66
Figura 36 – Amplificação da região do modo 1LO para as amostras da Figura 33 com diferentes concentrações de Edta.	66
Figura 37 – Espectros Raman das filmes crescidos com diferentes concentrações de Edta, submetidos a um tratamento térmico de 400 °C por uma hora no ar.	67
Figura 38 – Espectros Raman de filmes de CdS crescidos por CBD com concentrações de 27×10^{-5} M de Edta, submetidos a tratamento térmico de uma hora em diferentes temperaturas.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores possíveis de m	34
Tabela 2 – Concentração e massa dos reagentes para o crescimento dos filmes.	41
Tabela 3 – Identificação das amostras crescidas em banhos com diferentes temperaturas. ..	43
Tabela 4 – Identificação das amostras crescidas em diferentes concentrações de Edta.	44
Tabela 5 – Identificação das amostras/crescimento 2.	45
Tabela 6 – Identificação da estrutura por difração de raios-X.	53
Tabela 7 – Valores do gap para as diferentes amostras de filmes de CdS.	59
Tabela 8 – Posição dos picos dos espectros Raman e largura à meia altura (FWHM).	67
Tabela 9 – Identificação de todas as amostras.	74

SUMÁRIO

RESUMO	12
ABSTRACT	13
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	14
CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
2.2 O EFEITO RAMAN	26
2.2.1 EFEITO RAMAN CLÁSSICO.....	27
2.3 TRANSMITÂNCIA/ABSORBÂNCIA	32
2.4 SOBRE O <i>GAP</i>	34
CAPÍTULO 3: METODOLOGIA	36
3.1 CdS POR CBD.....	36
3.1.1. CRESCIMENTO DAS AMOSTRAS DE FILMES DE CdS.....	38
3.1.2 PREPARO DA SOLUÇÃO PARA O BANHO QUÍMICO	39
3.2. EQUIPAMENTOS USADOS PARA AS MEDIDAS.....	45
3.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	45
3.2.2. TRANSMITÂNCIA/ABSORBÂNCIA	47
3.2.3. MEDIDAS DE ESPALHAMENTO RAMAN.....	49
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1. RESULTADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	51
4.2. RESULTADO DE TRANSMITÂNCIA/ABSORBÂNCIA	55
4.3. RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN	61
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	68
TRABALHOS FUTUROS.....	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
ANEXOS	74
ANEXO 1	74
ANEXO 2	75

RESUMO

Neste trabalho estudamos as propriedades óticas de filmes de sulfeto de cádmio (CdS) crescidos sobre um substrato de vidro. Os filmes foram obtidos por meio da técnica de deposição por banho químico (*Chemical Bath Deposition*, CBD). Os filmes de CdS são preparados numa solução aquosa, sob agitação, a uma temperatura de 80 °C durante 60 minutos sobre substrato de vidro. Alguns dos filmes foram obtidos com duplo depósito em dois banhos sucessivos iguais. Como fonte de íons de cádmio é usado sulfato de cádmio (CdSO₄) como fonte de íons de enxofre é usado a tiouréia, como tampão é usado cloreto de amônia, e como agente complexante o *Ethylene diamine tetraacetic acid* (Edta) em várias concentrações. Após o crescimento, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico no ar nas temperaturas de 300 ou 400 °C por uma hora. Foram realizadas medidas experimentais usando a técnicas de difração de raios-X, fototransmissão ótica UV-VIS e espectroscopia Raman. Os filmes de CdS obtidos possuem estrutura cúbica e são de coloração amarelada, homogêneos e muito aderentes ao substrato de vidro. São analisados os efeitos da concentração de Edta, tratamento térmico no ar, tempo de deposição e temperatura de crescimento dos filmes de CdS. Nossos resultados mostram que, sob as condições estudadas, os filmes de CdS não possuem fase hexagonal em sua estrutura. O *gap* dos filmes de CdS está em torno de 2,45 eV, com pequenas variações (2,40 – 2,51 eV) devido às condições experimentais de crescimento ou tratamento térmico após o crescimento. Observamos o modo LO, de simetria A₁, em torno de 300 cm⁻¹ e até três sobremodos (*overtones*) desse fônon. Em alguns casos, os espectros Raman aparecem sobrepostos a uma larga fotoemissão, dependendo das condições experimentais.

Palavras-chaves: Filmes de CdS, CBD, Edta, propriedades óticas.

ABSTRACT

In this work we study the optical properties of films of Cadmium Sulfide (CdS) grown on a glass substrate. The films were obtained by the technique of chemical bath deposition (CBD). The CdS films are prepared in an aqueous solution under stirring, at a temperature of 80 °C for 60 minutes on the glass substrate. Some of the films were obtained with a double deposit on two successive equal baths. Cadmium Ion source was using cadmium sulfide (CdSO₄), the sulfur ion source was thiourea, ammonium chloride is used as buffer, and *Ethylenediamine tetra acetic acid* (Edta) as a complexing agent at various concentrations. After growth, were subjected to a heat treatment in air at temperatures of 300 to 400 °C for one hour. Measurements were performed using the experimental techniques of X-ray diffraction, UV-VIS optical fototransmission and Raman spectroscopy. The obtained CdS films have cubic structure and are yellowish, homogeneous and very adherent to the glass substrate. We analyzed the effects of the Edta concentration, heat treatment in air, time of deposition and temperature for growth of CdS films. Our results show that under the studied conditions, the films of CdS have no hexagonal phase in its structure. The band gap of CdS films are around 2,45 eV, with small variations (2,40 – 2,51 eV) due to the experimental growth conditions or heat treatment after growth. We observed LO mode of A₁ symmetry, around 300 cm⁻¹ and up to three overtones this phonon. In some cases, the Raman spectra appear superimposed on a wide photoemission, depending on the experimental conditions.

Keywords: CdS films, CBD, Edta, optical properties.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

O sulfeto de cádmio (CdS) objeto desta dissertação, é um composto semiconductor binário, pertencente às famílias II B e VI A e pode ser cristalizado de duas formas alotrópicas, uma delas como a estrutura tipo *zinc-blend* e a outra *wurtzita*; as respectivas estruturas estão esquematizadas nas Figuras 1(a) e (b) respectivamente (SAVELLI, 1979). As esferas amarelas representam os átomos de cádmio e as azuis/brancas os átomos de Enxofre.



Figura 1 - Estruturas do CdS. a) *zinc-blend*; b) *wurtzita*. Fonte: (WIKIPÉDIA, 2012).

A estrutura *zinc-blend* é composta por duas espécies de átomos: a espécie mais eletronegativa representada pelo ânion e a outra pelo cátion. Podemos considerar esta estrutura como uma interpenetração de duas células cúbicas de face centrada; cada cátion Cd^{2+} tem quatro vizinhos S^{2-} a uma distância de $a\sqrt{3}/4$ onde o parâmetro de rede a vale 5,832 Å.

A *wurtzita* é a estrutura mais estável termodinamicamente; esta estrutura consiste de uma combinação de cristais hexagonais, conforme mostra a Figura 1(b), em sítios tetraédricos. Ela é composta pelo empacotamento de duas estruturas hexagonais interpenetradas com um deslocamento ao longo do eixo-c do hexagonal (eixo vertical da Figura 1(b)). No caso ideal desse empacotamento onde os tetraédricos são regulares, a distância entre os primeiros vizinhos vale: $3/8c$ ou $\sqrt{3}/8a$, onde a razão $c/a = \sqrt{3}/8 = 1,632$. Este tipo de estrutura tem sido observado em compostos BeO, ZnO, ZnS, CdS, ZnSe, CdSe e MgTe.

O CdS possui a faixa de absorção entre a região onde há maior incidência da energia solar na superfície da Terra (ver Figura 2). Por isso, esse material é bastante utilizado em dispositivos que envolvem a transformação de energia solar em elétrica, através do efeito fotovoltaico, descoberto em 1839 pelo Físico Edmond Becquerel, quando observou uma

pequena diferença de potencial (ddp) entre as extremidades de uma estrutura semicondutora, quando estava exposta a radiação solar (RENEWABLE, 2012). Para serem aplicados em células solares é necessário que a camada de CdS seja suficientemente fina, possua alta transmitância ótica e baixa resistência elétrica. Nas células solares, toda radiação necessária para o procedimento de transformação da energia solar em elétrica entra pela camada de CdS, por isso, esta camada é chamada de “janela da célula fotovoltaica”.

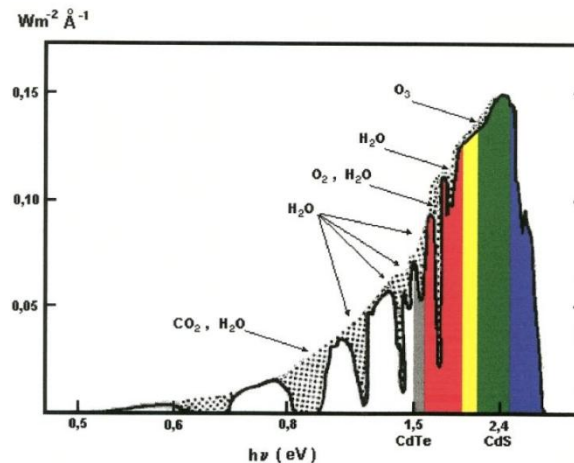


Figura 2 – Irradiação solar na superfície da Terra. Fonte: (CARNEIRO, L. C. C., 1996).

As células solares de filmes finos baseado na junção dos semicondutores CdS/CdTe vem ganhando destaque, tanto em potência como no custo da produção dos módulos. Por exemplo, em 2011 a empresa *First Solar* produziu 2 GWp (Watt-pico) de potência baseada em células de filmes finos, enquanto que na mesma época a *Suntech Power* produziu 1,96 GWp baseado em cristais de silício (SUSTENTABLE, 2012; OPTICS, 2012). Quando se refere ao custo da produção, os módulos baseados em filmes finos de CdS/CdTe ficaram, naquele ano, em torno de US\$ 0,75 /Wp enquanto que os módulos de silício em US\$ 1,25 /Wp que corresponde atualmente a 85% - 90% da produção mundial (SOLARBUZZ, 2012). Atualmente os módulos da *First Solar* têm o recorde mundial da eficiência das células de CdTe que é superior a 17%. Dessa forma os painéis solares baseados em filmes finos de CdS/CdTe são fortes candidatos na disputa do mercado fotovoltaico. E merece destaque devido a essas suas potencialidades (PÉREZ G. *et al.*, 2012).

OS FILMES FINOS DE CdS

Os semicondutores compostos das famílias II e VI da tabela periódica, com exceção dos compostos HgSe e HgTe (que são semimetais) possuem o mínimo da banda de

condução acima do máximo da banda de valência, ou seja, são materiais de *gap* direto (FALCÃO, 2005), possuem alta absorção ótica além de apresentar alto valor na probabilidade de que as transições ocorram. Segundo Lade S. J, *et al.* (1997) o sulfeto de cádmio possui coeficiente de absorção entre 10^5 e 10^4 cm^{-1} . O alto valor do coeficiente de absorção para além da faixa do comprimento de onda do *gap*, é responsável por absorver 99% dos fótons incidentes no semicondutor, isso numa espessura de apenas 1 μm do material VI - II. Isso explica o fato de que os filmes finos com estes materiais são amplamente utilizados em dispositivos ópticos, por exemplo: fotodetectores e células solares. Os filmes de CdS, quando junto com os compostos CdTe ou CuIn(S/Se)_2 formam as partes essenciais dos painéis fotovoltaicos.

Neste trabalho nós depositamos filmes de CdS através de uma técnica bastante simples, a deposição por banho químico (do inglês *Chemical Bath Deposition*, CBD). Apesar da simplicidade da técnica conseguimos produzir filmes com boa aderência e com crescimento uniforme. Quando se leva em conta a qualidade dos filmes crescidos pela técnica CBD, percebe-se que ela é comparável com as que são produzidos por outras técnicas mais sofisticadas e que exigem um maior gasto de energia.

Desde a primeira vez que a técnica de CBD foi utilizada para se obter filmes finos de CdS em 1961 (RODRIGO S. A, 2009), muitos autores vêm relatando banhos químicos onde são modificados os “ingredientes” dessa técnica. Para a obtenção de filmes finos de boa qualidade, e que seja eficaz quando aplicado em sistemas úteis, tem se investigado as propriedades óticas, elétricas, e estruturais dos filmes de CdS crescido por CBD. As condições nas quais os filmes são crescidos modificam as suas propriedades óticas, elétricas, estruturais e morfológicas. Abaixo descrevemos algumas delas.

Conforme Vigil O. G.(2007) há uma relação “inversa” entre o tamanho dos nanocristais que compõem o filme e o valor do *gap*, ou seja, segundo o autor o aumento do valor do *gap* está associado a uma diminuição no tamanho dos nanocristais. As deposições onde a temperatura do banho é alta crescem nanocristais pequenos com valores de *gap* alto. Dessa forma, a temperatura é um parâmetro essencial na técnica CBD. Em banho com temperatura alta o processo de difusão é facilitado, levando a formação de cristais grandes e como dito anteriormente, valores de *gap* baixo. A temperatura de crescimento de filme de CdS é limitada pela temperatura de evaporação dos reagentes, dessa forma normalmente se

utiliza temperatura abaixo de 100 °C, o que produz filmes com cristais muito pequeno (HODES, 2007).

Recentemente vários trabalhos têm sido publicados analisando a influência do pH da solução do banho nas propriedades dos filmes de CdS. Kariper A. *et al.* (2011) pesquisou as propriedades óticas, elétricas e estruturais de filmes crescidos em 30 °C em banho químico por 36 h, em seu trabalho foi usado como fonte de Cd^{+2} o $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. O autor investigou a variação da espessura do filme variando o pH da solução, entre 10 - 12. Verificou-se que quando o pH vai de 12 para 10 a espessura passa de 393 para 710 nm.

As análises dos filmes de CdS depositados por CBD em diferentes valores de pH da solução entre 9-12, Utilizando como fonte de cádmio o nitrato de cádmio e de enxofre o CH_3CSNH_2 (trioacetamide) e tempo total do banho químico de 3 h em 70 °C. Mostraram que os filmes crescidos em pH = 11 tiveram a menor espessura, aproximadamente 100 nm; com o pH = 12 nenhum pico ficou evidente na Difração de Raios-X (DRX) caracterizando que nesse meio as características do filme eram amorfas. Exceto este último valor de pH, em todas os outros a estrutura cristalina cúbica ficou evidente (KARIPER A. *et al.*, 2012).

A grande dificuldade devido ao controle do pH da solução se dá em função de que o agente que o regula, ser a amônia, como muitos autores têm relatado, que é altamente volátil e evapora no decorrer do banho químico diminuindo o valor do pH da solução, sendo difícil manter o valor deste constante durante todo o banho. Além disso, o aumento da concentração de amônia diminui a taxa de crescimento do filme, por isso ela é uma opção de agente complexante. No presente trabalho nós usamos o Edta ao invés de amônia, para atuar como agente controlador dos íons de cádmio na solução.

O tempo de deposição contribui apenas para a espessura do filme, conforme o trabalho de Liu *et al.* (2010) mostrou que a espessura do filme cresce com o tempo mas atinge um patamar constante (LIU, *et al.*, 2010). Dong W. P. (2010) produziu filmes nanocristalinos de CdS pelo método de CDB, usando CdSO_4 como fonte de cádmio e como fonte de enxofre a tiouréia, os mesmos reagentes usados neste presente trabalho. O autor observou uma variação da espessura dos filmes com o tempo de deposição, tendo atingido espessura máxima de 3000 Å em 60 min de banho, após esse tempo houve uma diminuição da espessura.

Da mesma forma que o pH da solução, a concentração dos reagentes também modifica as propriedades dos filmes crescido por CBD. Por exemplo, uma redução na

concentração de tiouréia, ou fracionamento desta na solução diminui a resistividade elétrica do filme. O aumento da concentração de íons de cádmio na solução diminui a taxa de crescimento do filme, devido às reações homogênea (SOUNDESWARAN *et al.*, 2004).

Conforme Hani K. *et al.* (2008) é possível crescer filmes usando diferentes fontes de Cd^{+2} como: sulfato de cádmio, cloreto de cádmio, iodeto de cádmio e acetato de cádmio; observou-se em todos os filmes uma estrutura cristalina cúbica, independente da fonte de cádmio usada. Porém, Mahdi M. A., *et al.* (2009) obtiveram filmes por CBD de CdS policristalinos com fase hexagonal, usando como fonte de Cd^{+2} o acetato de cádmio e tiouréia como fonte de S^{-2} .

Caboclo *et al.* (2011) observaram que tratamentos térmicos em temperaturas acima de 400 °C favorecem a cristalização dos filmes de CdS. Os filmes foram crescidos em banhos com temperatura de 90 °C, pH = 9, como fonte de S^{-2} foi usada a tiouréia (fracionada em quatro partes) e com tempo total do banho de 40 min. Não se observou mudança na morfologia dos filmes quando foram tratamento termicamente em atmosfera de dicloreto de cádmio (CdCl_2). Observou-se que em 400 °C aparece a fase hexagonal juntamente com a cúbica, e como consequência da coexistência dessas duas fases houve uma diminuição da *gap* dos filmes.

Preda N. *et al.* (2012) conseguiram sintetizar micro e nanoestruturas de CdS por CBD. As nano esferas e nano tubos com diâmetro de 300 nm foi crescida ajustando a amônia no banho químico. A estrutura dos tubos sintetizados possuía fase hexagonal com valor do *gap* na região de 2,5 – 2,6 eV (PREDA N. *et al.*, 2012).

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo nós faremos um pequeno histórico sobre os efeitos que este presente trabalho utiliza. Iniciaremos com uma breve introdução sobre o que caracteriza um semicondutor; após falaremos sobre a descoberta dos raios-X; abordagem teórica do método de medida das distâncias entre os planos de um cristal pelo método de difração dos raios-X; a descoberta do efeito Raman; uma abordagem clássica desse efeito; um tratamento sobre a transmitância e absorbância de películas finas e finalmente um tratamento sobre o *gap* de um material.

Conforme sabemos os estados quânticos dos elétrons em uma rede cristalina se agrupam em bandas de energia (KITTEL, C., 2006; NUSSENZVEIG, H. M., 1998). Dessa forma não existe um contínuo de estados permitidos como ocorre na mecânica clássica, mas as bandas de energias estão separadas por faixas proibidas. Com este modelo podemos entender as diferenças entre os materiais (isolantes, condutores e semicondutores), no que se refere à capacidade deles conduzirem corrente elétrica, por exemplo.

Em um material isolante, o nível de mais baixa energia (banda de valência, BV) está totalmente ocupado e o nível mais alto (banda de condução, BC) encontra-se totalmente desocupado; sendo que este está separado daquele por uma faixa não permitida, chamada de *gap* do material. Nos isolantes, mesmo na temperatura ambiente (300 K) a energia recebida pelos elétrons é insuficiente para levar os elétrons da BV para a BC. Como não há nenhum elétron livre na última banda então o material não conduz eletricidade. Ver Figura 3(a). Comparando as resistividades, em um bom isolante pode chegar até 10^{30} vezes maior que a de um bom condutor.

Nos condutores, a BC está parcialmente cheia, onde se encontram os elétrons livres sendo limitado pela energia de Fermi. Uma pequena perturbação, por exemplo, a ação de um campo elétrico, é suficiente para movimentar os portadores de corrente elétrica. Ver Figura 3(b).

Os materiais semicondutores também possuem duas bandas de estados de energia bem definidas, uma BC e uma BV da mesma forma que nos isolantes e condutores, e entre estas existem as faixas proibidas. Porém, nos condutores, a “largura” do *gap* é maior que a dos materiais condutores e menor que a dos isolantes. Na temperatura ambiente, 300 K, a BC

está parcialmente cheia, e a BV encontra-se parcialmente vazia. Ver Figura 3(c). Nesta condição os semicondutores conduzem corrente elétrica, devidos aos portadores livres na BC. Quando a temperatura está próxima de 0 K (zero absoluto), os portadores que se encontravam na BC tendem a retornar para a BV, pois perdem energia; transformando-se em um material isolante como visto inicialmente. Dessa forma os semicondutores carregam as duas propriedades, tanto as dos condutores como as dos isolantes; e as suas características dependem das condições as quais o material está submetido.

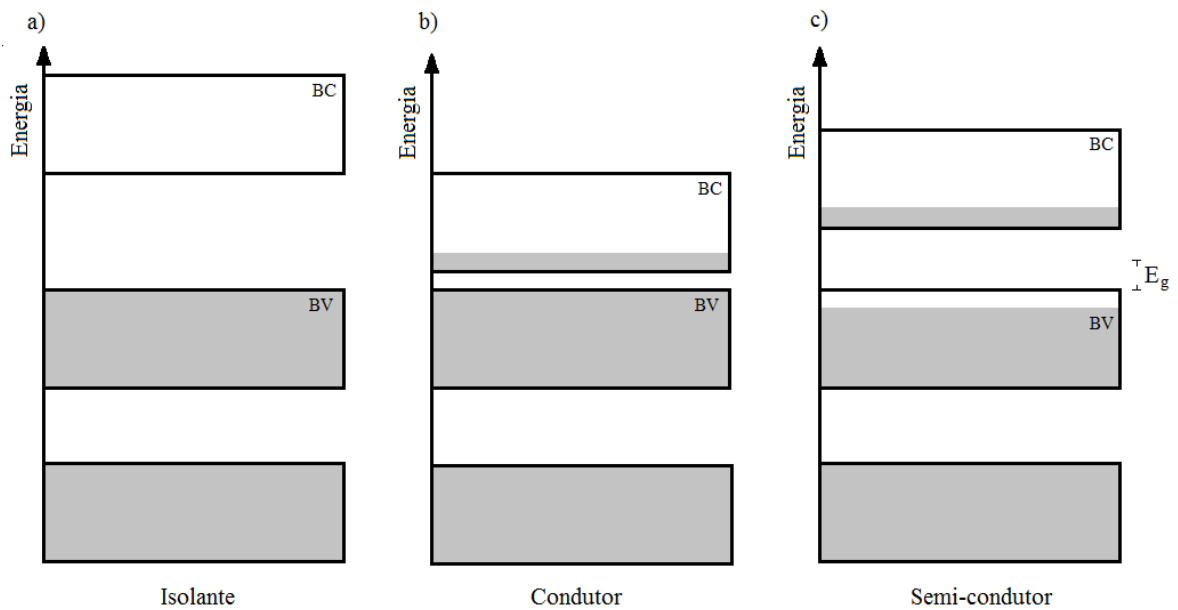


Figura 3 – Esquema das bandas de energias na temperatura de 300 K dos: Isolantes, condutores e semicondutores.

1.1 A DESCOBERTA DOS RAIOS-X

A existência dos raios-X foi evidenciada pelos experimentos do físico alemão Wilhelm Röntgen com tubos evacuados, semelhante aos tubos de raios catódicos. No final de 1895, Röntgen publicou seu primeiro artigo descrevendo os procedimentos que tornaram possível ver os efeitos dos raios-X, além de diferenciá-los dos raios catódicos. Em 1901, recebeu por esta descoberta o primeiro prêmio Nobel de Física da história da premiação (NOBEL, 2012). A existência de uma radiação que podia penetrar vários materiais, sendo possível formar imagens com detalhes minuciosos, espalhou-se rapidamente, obtendo muitas aplicações; entre elas na radiografia por hospitais.

Os raios-X se encontram no espectro eletromagnético, entre os comprimentos de onda de 0,0001 e 0,01 nm, ou seja, entre os raios ultravioletas e os gamas; esta faixa tem ordem de grandeza comparada às distâncias moleculares e das redes cristalinas. Isso explica o fato de os raios-X serem muito utilizados na análise das estruturas cristalinas. Conforme sabemos, as ondas são difratadas quando a abertura da fenda é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda. A diferença entre os raios-X e os gamas é a forma como estes raios são produzidos. Os raios gama são produzidos devido a transições no núcleo atômico. Já os raios-X são produzidos em uma ampola com vácuo e dois circuitos elétricos independentes; um destes é usado como fonte de elétrons livres devido ao aquecimento de um filamento por efeito Joule, e o outro circuito aberto, com a finalidade de acelerá-los devido a uma diferença de potencial; quando estes elétrons acelerados são barrados pelo metal posicionado no ânodo, os elétrons mais internos recebem parcela da energia dos elétrons incidente, “saltando” para um novo nível mais energético, deixando um buraco na camada onde estava inicialmente. Rapidamente estes elétrons voltam a decair para o buraco, pois energeticamente é mais favorável, e ao fazerem isso eles emitem uma radiação, chamada de raios-X. Geralmente os tubos de raios-X têm uma forma como mostra a Figura 4.

O primeiro diagrama de difração de raios-X em cristais foi obtido em 1912 por Max von Laue, utilizando o sulfato de cobre. Sua formulação da teoria da difração dos raios-X em cristais tridimensionais lhe rendeu o prêmio Nobel de Física de 1914. Desde então a difração tornou-se útil para a determinação das estruturas cristalinas.

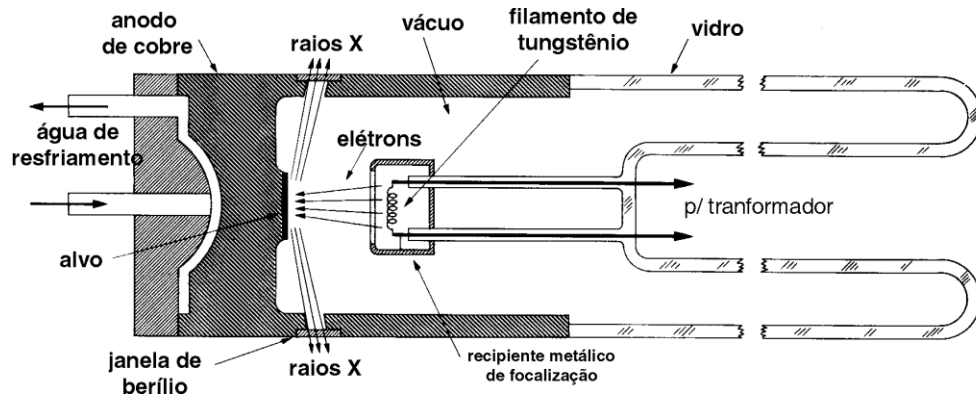


Figura 4 – Esquema de um tubo de raios-X.

DIFRAÇÃO DOS RAIOS-X

Na Figura 5 temos um esquema de uma radiação eletromagnética (raios-X) incidindo sobre uma estrutura cristalina. Por simplicidade, mostramos a radiação espalhada apenas devido aos centros espalhadores pertencentes aos dois primeiros planos, que estão a uma distância d_{hkl} .

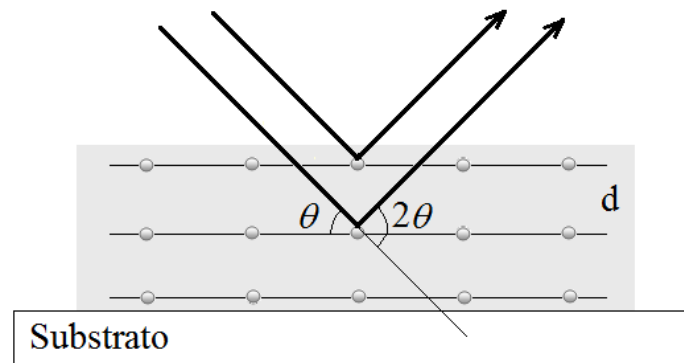


Figura 5 – Difração dos raios-X devido a uma rede cristalina.

Vemos pela figura que há uma diferença de caminho óptico entre os raios espalhados pelos átomos do primeiro e do segundo plano. Quando esta diferença é igual a um número inteiro do comprimento de onda λ haverá interferência construtiva, o detector registrará um pico. A condição para interferência construtiva é dada pela fórmula (01), equação de difração de Bragg:

$$2d_{hkl} \text{ sen } \theta = n\lambda, \quad (01)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios-X, n é a ordem de difração, θ é o ângulo de incidência que é igual ao ângulo de reflexão e d_{hkl} é a distância entre os planos atômicos com

os índices Miller. Os índices de Miller são símbolos que representam a orientação dos planos atômicos em uma célula cristalina (KITTEL C., 2006). Eles são definidos em termos dos valores que certos planos interseccionam os eixos cristalográficos. A distância entre os planos atômicos em um cristal é calculada como:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2} . \quad (02)$$

A Figura 6 mostra um cristal de espessura t com m planos refletos. Os raios A, D e M incidem nos planos do cristal em ângulos iguais. O raio refletido D' está fora de fase com A', com diferença de caminho óptico de um comprimento inteiro de onda. O raio refletido M' tem diferença de m comprimentos de onda. Quando olhamos no ângulo de $2\theta_B$, todos estes raios contribuem construtivamente para a máxima amplitude do raio resultante. Para os raios incidentes em ângulos ligeiramente maiores que θ_B , por exemplo, o raio B que tem como o raio refletido B', está fora de fase com L' no m -ésimo plano, porém com uma diferença de caminho óptico de $(m + 1)\lambda$. Vemos, portanto que para estes raios existem raios que são refletidos na metade do cristal $m/2$ que está fora de fase de $(m/2 + 1)\lambda$. Eles interferem destrutivamente com os raios B'. Dessa forma, quando o ângulo de incidência é ligeiramente maior que θ_B , cada raio refletido na metade superior do cristal interferirá destrutivamente com aqueles refletidos na metade inferior. De maneira análoga ocorre para os raios com incidências ligeiramente menores que θ_B , mas à diferença de caminho óptico de $(m - 1)\lambda$. Estes dois casos analisados são os ângulos extremos θ_1 e θ_2 , para ângulos dentro deste intervalo a intensidade da radiação é diferente de zero, como é ilustrado na Figura 7.

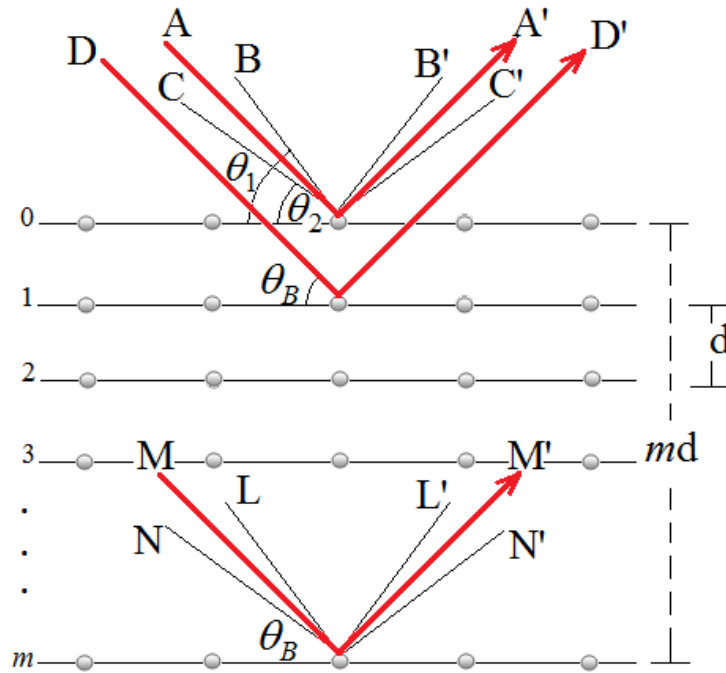


Figura 6 – Difração de raio-X por planos cristalográficos.

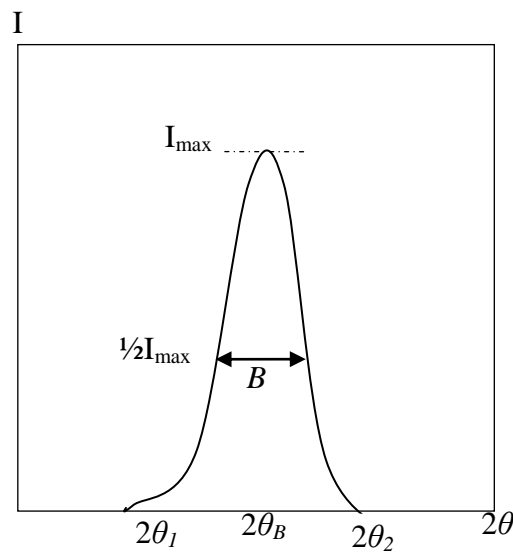


Figura 7 – Largura angular à meia altura da intensidade.

Chamando de B a largura angular, em radianos, correspondente à meia altura da intensidade do pico, calculamos seu valor aproximado como: $B = \frac{1}{2}(2\theta_2 - 2\theta_1) = \theta_2 - \theta_1$. A relação entre estes ângulos e a espessura do cristal é:

$$2t \sin \theta_1 = (m+1)\lambda, \quad (03)$$

$$2t \sin \theta_2 = (m-1)\lambda, \quad (04)$$

subtraindo estas duas equações obtemos:

$$t(\operatorname{sen}\theta_1 - \operatorname{sen}\theta_2) = \lambda. \quad (05)$$

Usando a relação trigonométrica $\operatorname{sen}(A) - \operatorname{sen}(B) = 2\operatorname{sen}[(A + B)/2]\cos[(A - B)/2]$, ficamos com:

$$\operatorname{sen}\theta_1 - \operatorname{sen}\theta_2 = \operatorname{sen}[(\theta_1 + \theta_2)/2]\cos[(\theta_1 - \theta_2)/2].$$

Dessa forma a Equação (05) torna-se:

$$2t\operatorname{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)\cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) = \lambda.$$

Para ângulos muito pequenos temos a seguinte aproximação:

$$\operatorname{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \approx \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right).$$

Como tínhamos definido anteriormente: $B = \theta_2 - \theta_1$, a equação fica:

$$tB\cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \approx \lambda,$$

$$t \approx \frac{\lambda}{B\cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right)},$$

$$t \approx \frac{\lambda}{B\cos\theta_B}. \quad (06)$$

Podemos adicionar um fator K na expressão (06), para torná-la uma igualdade; Ficamos então com:

$$t = \frac{K\lambda}{B\cos\theta_B}. \quad (07)$$

Esta equação é conhecida como equação de Debye-Scherrer. K é uma constante adimensional com valor entre 0,89 e 1,39 dependendo da geometria do objeto espalhador. Para um cristal cúbico o valor da constante que melhor o descreve é $K = 0,94$ (SENTHIL, K. *et al.*, 2001). B corresponde à largura da meia altura em radianos.

2.2 O EFEITO RAMAN

Alguns efeitos podem ocorrer quando uma radiação eletromagnética interage com a matéria. Poucos destes efeitos podem ser explicados utilizando o conceito de colisões da física clássica, outros apenas utilizando os da mecânica quântica. A seguir descrevemos brevemente alguns destes efeitos.

Em 1887 Hertz observou que quando a luz ultravioleta (frequência da ordem de 10^{16} Hz) incidia sobre uma superfície de metal, esta emitia elétrons causando uma corrente elétrica, por isso foi chamado de efeito fotoelétrico; a explicação para este efeito só foi possível utilizando conceitos da mecânica quântica, feito por A. Einstein em 1905. Esta explicação lhe rendeu o prêmio Nobel de 1921.

Como foi abordado anteriormente, Roentgen em 1895 quando estudava descargas em gases, descobriu raios até em tão desconhecidos, por isso foi chamado de raios-X. A origem dos raios-X se dá de maneira inversa ao do efeito fotoelétrico; é criado quando se faz frear um feixe de elétrons por uma chapa de metal, devido a isso emitem raios-X.

Arthur H. Compton, descobriu em 1922 ao bombardear um feixe de raios-X sobre cristais que a radiação incidente, ao chocar-se elasticamente com a matéria, transfere uma parcela do momento aos elétrons do material. Como consequência parte da radiação era espalhada com energia diferente daquela incidente, este fenômeno é conhecido como o efeito Compton. Por essa descoberta Compton ganhou em 1927 o prêmio Nobel de física.

Em 1923 o Físico Adolf Smekal, ao estudar o espalhamento da luz por um sistema de dois níveis previu que deveriam existir bandas laterais no espalhamento da luz monocromática. De uma maneira análoga a descoberta de Compton, Chandrasekhara Venkata Raman pensou na possibilidade de a radiação eletromagnética interagir inelasticamente com a matéria, na região do espectro visível. Raman publicou na revista *Nature* em 31 de março de 1928 (RAMAN, C. V, 1928) um arranjo experimental, bastante simples, para detectar o espalhamento da luz devido a um líquido cuidadosamente purificado. Este trabalho rendeu-lhe o prêmio Nobel de física de 1930 (NOBEL, 1930). Neste artigo, Raman e Krishnan usaram um feixe de luz solar, utilizando um telescópio e lentes para convergir os raios sobre a amostra. Ele observou que uma pequena parte da luz monocromática espalhada mudava de

cor, demonstrando assim o efeito, que fora batizado de efeito Raman por um dos estudantes colaborador do pesquisador indiano.

2.2.1 EFEITO RAMAN CLÁSSICO

Podemos considerar, segundo o tratamento clássico, que o campo elétrico de uma onda eletromagnética (laser) ao incidir sobre uma molécula, produzirá uma deformação na sua nuvem eletrônica afastando as cargas positivas das negativas (as positivas no mesmo sentido do campo elétrico e as negativas no sentido contrário), criando uma polarização na molécula. Como o campo elétrico de uma radiação eletromagnética oscila perpendicularmente a direção de propagação da onda, dessa forma ao incidir sobre as moléculas de um material poderá fazê-la oscilar aquela separação de cargas, ou seja, oscilar a polarização da molécula.

Vamos considerar que o campo elétrico oscilante de uma radiação que incide sobre um material tenha a sua dependência temporal do tipo mostrado na Eq.08.

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (08)$$

onde, \vec{E}_0 é a amplitude da vibração do campo elétrico e ν_0 é a frequência do laser incidente.

O momento de dipolo induzido pela radiação incidente pode ser escrito como:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}. \quad (09)$$

Para simplificar, consideraremos que a vibração da molécula diatômica é independente da direção, ou seja, vibrações isotrópicas; isso justifica o porquê usamos a constante de proporcionalidade α ao invés de um tensor de segunda ordem. Além disso, a molécula executa movimento harmônico simples. A grandeza física α quantifica a maneira como a molécula responde a uma perturbação devida ao campo elétrico. Chamamos esta grandeza de polarizabilidade.

Devido ao campo elétrico oscilante a molécula irá vibrar com uma frequência ν_m , assim é conveniente escrever a distância interatômica q_m como:

$$q_m = q_0 \cos(2\pi\nu_m t), \quad (10)$$

onde q_0 é a amplitude de oscilação.

No caso em que a molécula executa pequenas oscilações, podemos escrever que α é uma função linear em q_m . Expandindo em série de Taylor a polarizabilidade em termos das coordenadas q_m ficamos com:

$$\alpha \approx \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_m} \right)_0 q_m + \dots, \quad (11)$$

Podemos desprezar os termos de segunda ordem em diante da equação (11). Substituindo a equação (10) em (11) teremos:

$$\alpha \approx \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_m} \right)_0 q_0 \cos(2\pi\nu_m t), \quad (12)$$

Substituindo a perturbação na molécula eq. (08) e a polarizabilidade eq. (12) na equação do momento de dipolo eq. (09), obteremos:

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \left\{ \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_m} \right)_0 q_0 \cos(2\pi\nu_m t) \right\} \cdot [\vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)], \\ \vec{P} &= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + q_0 \vec{E}_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_m} \right)_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) \cdot \cos(2\pi\nu_m t), \end{aligned} \quad (13)$$

recorrendo à relação trigonométrica $2\cos(A)\cos(B) = \cos(A-B) + \cos(A+B)$, em (13) ficaremos com:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{q_0 \vec{E}_0}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_m} \right)_0 \cos(2\pi[\nu_0 + \nu_m]t) + \frac{q_0 \vec{E}_0}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_m} \right)_0 \cos(2\pi[\nu_0 - \nu_m]t). \quad (14)$$

Vemos claramente desta expressão que o momento de dipolo oscila em três diferentes frequências. Como sabemos, se uma carga elétrica estiver acelerada ela irá irradiar; assim a Equação (14) nos diz que haverá radiação emitida em três diferentes frequências. O primeiro termo indica que o dipolo oscila com a mesma frequência ν_0 do laser, assim irá irradiar uma onda eletromagnética com a frequência ν_0 (espalhamento Rayleigh), responsável, por exemplo, pela cor azul do céu. Observamos que na eq. (14) aparecem dois termos que oscilam com frequências diferentes de ν_0 do laser; no segundo termo há uma frequência deslocada para cima ($+\nu_m$) e o terceiro termo deslocado para baixo ($-\nu_m$). O termo com $\nu_0 + \nu_m$ corresponde ao espalhamento Raman anti-Stokes e o termo $\nu_0 - \nu_m$ ao Raman Stokes (JOHN R. F. *et al.*, 2003). Porém, é evidente da eq. (14), que só é possível observar o efeito Raman quando houver uma variação da polarizabilidade em relação à

distância interatômica na posição de equilíbrio, ou seja, se a grandeza $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q_m}\right)_0 \neq 0$, caso contrário não há espalhamento Raman, apenas Rayleigh.

As Figura 8(a), 8(b) e 8(c) mostram um esquema das possíveis transições entre os estados eletrônicos e vibracionais de uma molécula (setas vermelhas). O conjunto de retângulos inferiores representam os estados vibracionais de mais baixas energias e o conjunto superior os estados eletrônicos excitados. No primeiro processo Figura 8(a), temos as moléculas do material inicialmente em um estado vibracional excitado, elas ao interagirem com os fótons da radiação incidente passam para um estado virtual (não existente) para em logo seguida decaírem para o estado fundamental, ao fazerem isso espalham uma radiação com frequência maior que aquela incidente. Chamamos este tipo de espalhamento Raman de anti-Stokes. Na Figura 8(b) representamos as moléculas de um material inicialmente em um estado vibracional fundamental e ao receberem fótons da luz incidente passam para um estado virtual, logo após retornam ao estado fundamental; ao fazerem isso as moléculas emitem uma radiação com a mesma frequência da luz incidente. Este processo corresponde ao espalhamento Rayleigh. Finalmente na Figura 8(c), as moléculas estão inicialmente no nível fundamental e ao receberem energia dos fótons do laser são elevadas para um estado virtual, logo depois decaem, por exemplo, para um estado com maior energia que o estado fundamental; ao fazerem isto espalham uma radiação com frequência menor que a da radiação incidente. Chamamos este processo de espalhamento Raman Stokes.

Nos processos mostrados nas Figuras 8(a) e 8(c) as radiações espalhadas têm frequências diferentes da radiação incidente. Na Figura 8(a), como a radiação espalhada tem maior frequência que a do laser incidente, portanto maior energia que a do laser, pois parte da energia dos fótons emitidos foi tirada das vibrações das moléculas; nesse caso houve uma destruição de quanta de energia no material, ou seja, aniquilação de fônons. Na Figura 8(c) a energia da radiação emitida tem energia menor que a do laser, já que parte da energia foi cedida ao material para elevar os estados vibracionais, nesse caso houve criação de fônons.

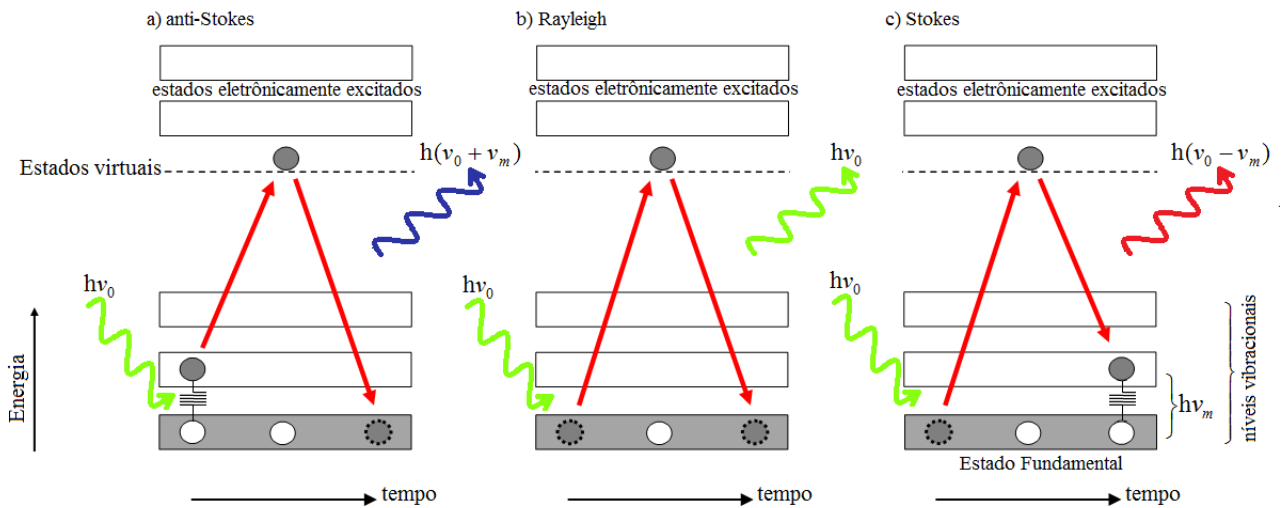


Figura 8 – Evolução temporal da Interação entre a luz e um material. Em (a) espalhamento Raman anti-Stokes, em (b) espalhamento Rayleigh e em (c) espalhamento Raman Stokes.

Nos três fenômenos mostrados na Figura 8 a energia fornecida pelo laser às moléculas tem energia inferior àquela necessária para “levar” aos estados eletrônicos excitados, característica do efeito Raman não ressonante. Por esse motivo dizemos que o sistema ao absorver a energia do laser passa para um estado intermediário (não permitido) entre dos estados vibracionais e os estados eletrônicos excitados.

A Figura 9 abaixo mostra o espectro Raman do CCl_4 ; os picos da figura são devido aos três tipos de espalhamentos. Observa-se que o pico devido ao espalhamento Rayleigh (pico central) é muito mais intenso que os demais, à esquerda do pico central encontram-se os picos devido ao espalhamento Stokes e à direita os relacionados ao espalhamento anti-Stokes.

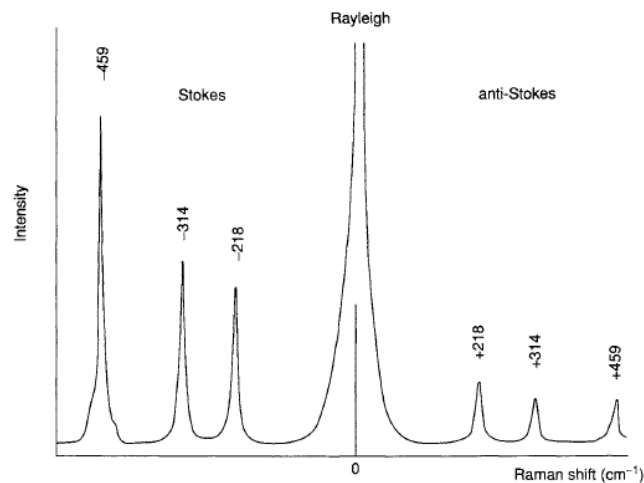


Figura 9 - Espectro Raman do (excitação de 488,0 nm). Fonte: (JOHN R. F. *et al.*, 2003)

Os picos devido ao espalhamento Raman estão em posições simétricas com relação à linha Rayleigh localizada no zero, porém, os picos anti-Stokes são menos intensos que os picos devido ao espalhamento Stokes. A explicação para tal diferença só é justificada considerando um tratamento quântico e levando em consideração que a população dos estados excitados obedece à lei da distribuição de Boltzmann. Diante disso chega-se que:

$$\frac{I_a}{I_s} = \frac{(v_0 + v_m)^4}{(v_0 - v_m)^4} \exp\left(\frac{-hv_0}{kT}\right). \quad (15)$$

Vê-se que desta equação a intensidade do espalhamento anti-Stokes decai exponencialmente em relação aos picos Stokes. Pode-se usar esse fato para inferir a temperatura da amostra sob investigação.

Na temperatura ambiente 300 K o número de moléculas no estado fundamental excede, e muito, aquelas que estão excitadas devido à temperatura. Portanto, o efeito Raman Stokes é muito mais evidente que o anti-Stokes (SEARA, 2012). Em outras palavras; na temperatura ambiente a probabilidade de se criar um fônon pela incidência de um laser é maior que destruí-los. Isto justifica o fato de analisarmos apenas o espectro Stokes em nossas medidas Raman.

2.3 TRANSMITÂNCIA/ABSORBÂNCIA

O cálculo da transmitância em filmes finos pode ser simplificado através do esquema da Figura 10. O filme crescido sobre o substrato foi esquematizado separado deste apenas para simplificar a demonstração.

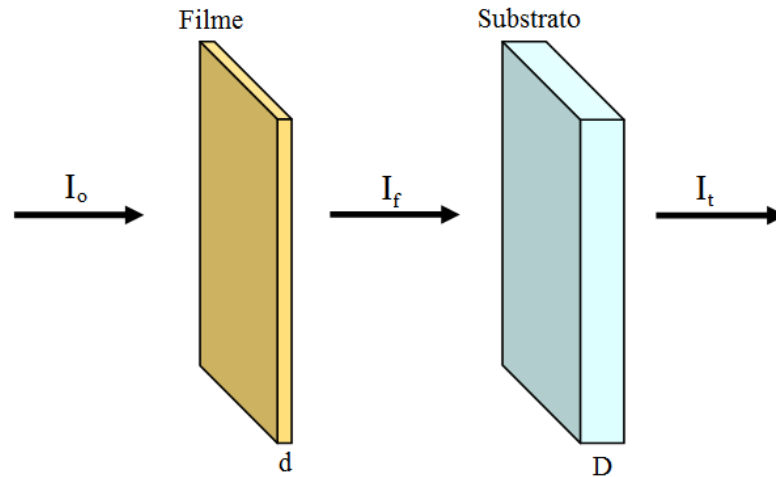


Figura 10 – Esquema da transmitância em filmes.

Antes de iniciar as medidas de transmitância do filme fino é necessário primeiramente calcular a transmitância apenas devido ao substrato, isso é feito fazendo incidir uma radiação com intensidade I_0 e coletando a radiação transmitida quando apenas o substrato se encontra entre a fonte de luz e o detector. Chamaremos esta intensidade de I'_t . Esta intensidade decai exponencialmente com a largura do substrato e pode ser calculada pela Eq. (16) (HANI, K. *et al.*, 2008):

$$I'_t = I_0 \exp(-\alpha_s D). \quad (16)$$

onde α_s é o coeficiente de absorção do substrato e D a sua espessura.

Quando o substrato é colocado juntamente com o filme entre a fonte e o detector, a nova intensidade transmitida pode ser separada em duas, uma é a contribuição devido ao filme e outra devido ao substrato. A radiação incidente sobre o substrato é aquela que foi transmitida pelo filme. Portanto, a intensidade da radiação transmitida total pode ser escrita como:

$$I_t = I_f \exp(-\alpha_s D), \quad (17)$$

onde I_t e I_f são a transmitância total com a presença de filme mais substrato e transmitância devido ao filme respectivamente.

Porém, a transmitância devida ao filme pode ser escrita, como:

$$I_f = I_0 \exp(-\alpha_f d), \quad (18)$$

em que I_0 é a mesma intensidade que foi usada quando tínhamos apenas o substrato, α_f é o coeficiente de absorção do filme fino e (d) a sua espessura.

Combinando a Eq. (18) com a Eq. (17) teremos:

$$I_t = I_0 \exp(-\alpha_f d - \alpha_s D). \quad (19)$$

Esta é a intensidade transmitida quando temos o filme fino mais o substrato. Como desejamos estudar apenas o efeito devido ao filme fino, podemos dividir a Eq. (16) da (19). Ficamos com:

$$\frac{I_t}{I'_t} = \frac{I_0 \exp(-\alpha_f d - \alpha_s D)}{I_0 \exp(-\alpha_s D)} = \exp(-\alpha_f d).$$

Chamamos a razão $\frac{I_t}{I'_t} = T(\%)$ de T transmitância devido ao filme fino e é

calculada em porcentagem como:

$$T(\%) = \exp(-\alpha_f d). \quad (20)$$

Aplicando \ln em ambos os lados da Eq. (20).

$$\ln [T] = \ln [\exp(-\alpha_f d)],$$

$$-\alpha_f d = \ln [T]. \quad (21)$$

2.4 SOBRE O GAP

Os materiais que apresentam as duas características elétricas, condutores e isolantes são chamados de semicondutores, estes apresentam à temperatura ambiente (300 K) uma resistividade entre 10^{-2} e 10^9 Ohm.cm (KITTEL C, 2006). Mostramos anteriormente na Figura 3 um desenho esquemático das bandas de energia de um semicondutor. Conforme foi dito anteriormente, nos materiais semicondutores também existem regiões proibidas. Estas faixas proibidas separam a BV da BC. Sua largura é dado pela diferença entre a energia mínima da BC e o máximo da BV e é chamada de *gap* do material. Portanto, a energia do *gap* é a mínima energia que é necessária ser fornecida ao elétron, que inicialmente esteja na BV, para que seja promovido para a BC, tornando condutor o material que inicialmente era isolante. Caso seja fornecida ao material uma energia menor que a do seu *gap*, nada acontece com o material.

Quando uma radiação eletromagnética incide sobre um material parte dela pode ser absorvida, podemos mensurar o quanto da energia incidente é capturada pelo material, através do coeficiente de absorção α . De uma forma geral α pode ser escrito como função da energia do fóton incidente e dependente do *gap* do material (HEAVES, O. S., 1991), uma vez que o *gap* está relacionado com a energia “roubada” da radiação incidente e transferida aos elétrons. Podemos escrever:

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^m, \quad (22)$$

onde A é uma constante relacionada às diferentes transições; m é uma constante que indica a natureza da transição óptica ocorrida; h é a constante de Planck, ν é a frequência e E_g é a energia do *gap*. Dependendo do tipo de transição eletrônica do material, o valor da constante m pode assumir os valores conforme a tabela 1 (BHATTACHARYYA, 1992).

Tabela 1 - Valores possíveis de m .

m	1/2	2	3/2	3
Tipo de Transição	Direta permitida	Indireta permitida	Direta proibida	Indireta Proibida

Fonte: (BHATTACHARYYA, 1992).

Aplicando o logaritmo natural em ambos os membros da Equação (22) ficamos com:

$$\ln(\alpha) = \ln\left\{\frac{A}{h\nu}(h\nu - E_g)^m\right\},$$

$$\ln(\alpha) = \ln A - \ln(h\nu) + m \cdot \ln(h\nu - E_g). \quad (23)$$

Derivando a Eq. (23) em relação a $h\nu$ teremos:

$$\frac{d}{d(h\nu)}[\ln(\alpha)] = \frac{-1}{h\nu} + \frac{m}{(h\nu - E_g)} \quad (24)$$

De (24) vemos que quando a energia do fóton é igual à energia do *gap*, ou seja, em $h\nu = E_g$ há uma descontinuidade no gráfico ($\ln\alpha$ versus $h\nu$). Dessa forma podemos obter o valor do *gap* do material através do prolongamento e intersecção da reta que é tangente ao gráfico ($\ln\alpha$ versus $h\nu$) com o eixo da energia (abscissas); o valor onde há a intersecção será o valor de E_g .

Do gráfico $\ln(\alpha \cdot h\nu)$ versus $\ln(h\nu - E_g)$ podemos encontrar o valor de m para um dado material, e assim determinar o tipo de transição eletrônica do material, se é de *gap* direto ou indireto.

De acordo com a literatura (FALCÃO, 2005), o CdS é um semiconductor de *gap* direto, então $m = 1/2$. Assim, o coeficiente de absorção está relacionado com o seu *gap* da forma:

$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}, \quad (25)$$

Geralmente se utiliza do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ onde é possível calcular o valor do *gap* do material extrapolando a parte em linha reta da curva até que intercepte o eixo da energia.

Mesmo que não se conheça a espessura do filme é possível calcular o valor do seu *gap*, pois de acordo com a equação 22 podemos acrescentar uma constante, a espessura do filme, por exemplo, a derivada do logaritmo neperiano de (αd) dará exatamente o mesmo valor da equação (24). Este foi o procedimento usado para calcular o *gap* dos filmes de CdS deste presente trabalho.

CAPÍTULO 2: METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo nós descrevemos a técnica utilizada para o crescimento dos filmes de CdS do presente trabalho; apresentamos os reagentes, bem como suas concentrações, que usamos para a deposição dos filmes de CdS; um pequeno esquema das possíveis reações que ocorrem na solução é apresentado.

Desde a construção da primeira célula solar surgiram muitas técnicas de deposição de filmes de CdTe e de CdS, com a finalidade de torná-las cada vez mais eficiente. Entre elas estão: evaporação resistiva a vácuo, ablação a laser, pulverização catódica (*sputtering*), eletrodeposição, pirólise com *spray*, APCVD (deposição química a vapor à pressão atmosférica), MOCVD (deposição química a vapor de organometálicos), CSS (sublimação em espaço reduzido) e filme espesso (*screen printing*), têm sido utilizadas. Entre estas, destaca-se a técnica de deposição por banho químico CBD, do inglês (*Chemical Bath Deposition*) (PRADHAN, *et. al*, 2007) que tem evoluído ao longo do tempo devido à simplicidade dos equipamentos que se utiliza para o crescimento dos filmes. Basicamente consiste de um recipiente que contém uma solução, onde são mergulhados os substratos nos quais se deseja crescer a amostra. O crescimento por CBD exige pouco gasto com reagentes, consumo de energia e equipamentos laboratoriais; além disso, permite o crescimento de filme de boa qualidade e aplicáveis a células solares. Outra vantagem da técnica CBD é o curto tempo em que se dá o crescimento dos filmes, dessa forma é possível obter muitas amostras em um tempo relativamente curto.

Alguns reagentes químicos são nocivos ao ser humano e requerem uma manipulação cuidadosa. Listamos no Anexo 2 as propriedades e perigos dos reagentes usados na obtenção de filmes de CdS através da técnica CBD usados no presente trabalho. Essas informações foram coletadas no sítio do fabricante (LABSYNTH, 2012).

3.1 CdS POR CBD

Em 1884 J. E. Reynolds utilizou pela primeira vez a técnica CBD para depositar sulfeto de chumbo (PbS), para produzir fotodetectores de infravermelho. Apenas em 1961 que a deposição de CdS por CBD foi relatada em trabalhos pela primeira vez (SÁEZ, R. V. A., 2009). A partir de então, muitos outros materiais têm sido depositados utilizando esta técnica

(REYNOLDS J. E. J, 1884). Filmes finos de CdS crescidos pelo processo de CBD são bastante estudados ultimamente (RODRIGO V., 2009). Atualmente a técnica de CBD tem atraído a atenção de diversas pesquisas, por ser uma técnica de crescimento muito promissora quando se quer obter filmes finos de CdS de boa qualidade. Esta técnica é utilizada quando se deseja crescer filmes de CdS sobre a camada de CdTe, para construção de células fotovoltaicas dentre outras aplicações.

A técnica de CBD é baseada na manipulação da precipitação e concentração de íons disponíveis na solução que eventualmente reagem entre si. O crescimento dos filmes de CdS por CBD consiste de reações entre cádmio Cd^{2+} e enxofre S^{2-} . A fonte de cádmio pode ser originada de um sal de cádmio, por exemplo, acetato de cádmio, cloreto de cádmio ($CdCl_2$) ou sulfato de cádmio (SOUNDERSWARAN, 2004); Em nosso trabalho usamos como fonte Cd^{2+} o sulfato de cádmio e tiouréia como fonte de S^{2-} ; para controlar o pH usamos o cloreto de amônia. A técnica de CBD para crescer filmes de CdS é aparentemente simples quando se refere aos materiais utilizados, porém quando se refere ao controle da precipitação dos reagentes, esta é a tarefa mais difícil da técnica. Caso a solução tenha grandes concentrações de íons de cádmio disponíveis para reagirem, isso irá favorecer o aumento das reações homogêneas, estas reações podem ser identificadas pela formação de precipitados coloidais de CdS na solução. Estas reações não contribuem para a formação do filme, ou seja, devem ser evitadas ao máximo quando se deseja crescer filmes de CdS. Para que isto não ocorra muitos autores têm descrito trabalhos em que usam um agente complexante para evitar as reações homogêneas, a maioria deles usam a amônia como complexante e, além disso, esta age para fornecer uma solução alcalina.

Em nosso trabalho controlamos e evitamos as reações homogêneas utilizando o reagente *Ethylene diamine tetraacetic acid* (Edta). Um agente complexante é usado para formar complexos com os íons Cd^{2+} e S^{2-} e, assim, ficam disponíveis na solução. No caso do Edta, ele forma complexo com o cádmio e evita que grandes quantidades de íons de cádmio estejam disponíveis para fazerem ligações.

Um modelo das reações de crescimento do filme de CdS usando Edta no banho químico é apresentado na Figura 11. Conforme foi dito acima o Edta complexa com o íon metálico, diminuindo a disponibilidade de íons de cádmio na solução, evitando que o CdS se precipite no fundo do recipiente; além disso, o Edta evita que reações desnecessárias ocorram, como $Cd(OH)_2$, uma vez que a solução do banho é altamente alcalina, ou seja, tem uma grande quantidade de hidroxila OH^{-1} disponíveis na solução. O complexo de cádmio ao se

encontrar com um íon de enxofre na superfície do substrato poderá trocar o Edta por este íon, formando o CdS. As reações posteriores contribuirão para o crescimento do grão, até que não tenha mais íons disponíveis na solução.

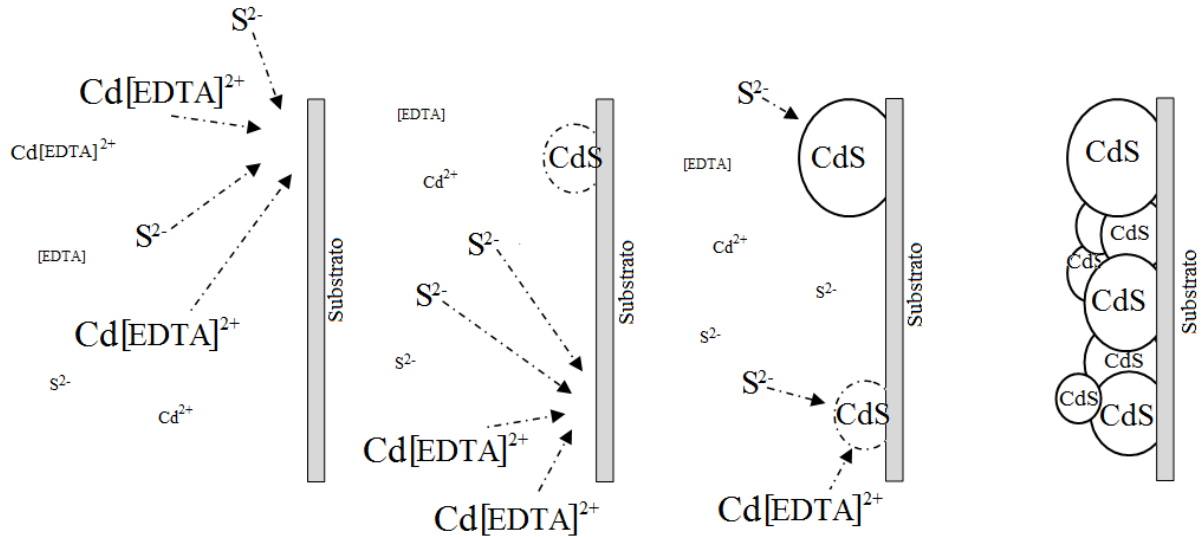


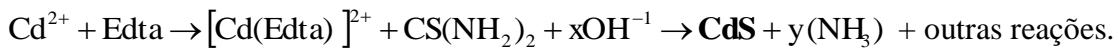
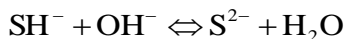
Figura 11 – Esquema de crescimento do filme de CdS usando Edta na solução.

O modelo de reações envolvidas durante o crescimento de filmes de CdS por CBD é proposto em (SOUNDESWARAN, 2004), conforme pode ser visto nas equações abaixo.

Fonte de cádmio:



Fonte de enxofre:



Esta última equação mostra as reações que são favoráveis à formação do filme de CdS.

As propriedades ópticas, elétricas e estruturais dos filmes depositados por banho químico dependem de vários fatores. Entre os parâmetros de controle de deposição na técnica de CBD encontra-se a velocidade de agitação, a concentração dos reagentes, a temperatura do banho, a forma de introdução de tiouréia no banho, o pH da solução, tempo de deposição, campo magnético ao qual o banho está submetido. Vários autores descrevem a influência desses fatores nas propriedades dos filmes obtidos.

A seguir mostramos resumidamente em um fluxograma da sequência de reações envolvidas na obtenção do CdS.

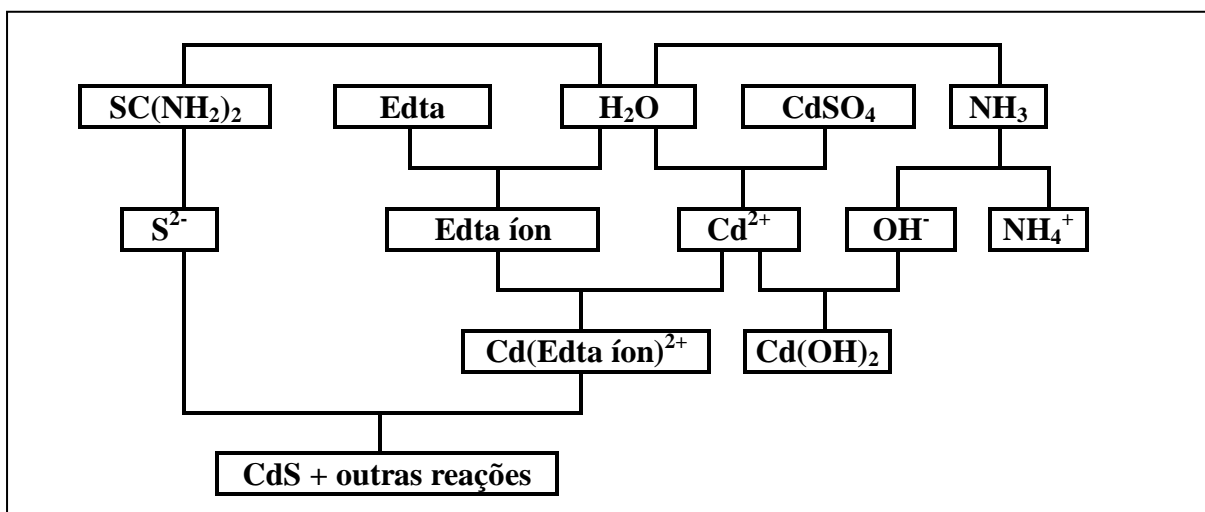


Figura 12 – Fluxograma resumido da sequência de reações para obtenção de CdS.

Apenas as reações do lado esquerdo do fluxograma da Figura 12 contribuem para a formação do filme de CdS, o lado direito como foi dito anteriormente favorece reações desfavoráveis e indesejadas na técnica de crescimento de filmes de CdS por CBD.

3.1.1. CRESCIMENTO DAS AMOSTRAS DE FILMES DE CdS

Abaixo listamos os materiais e reagentes utilizados em nosso trabalho e descrevemos os procedimentos usados para a limpeza do substrato e crescimento dos filmes finos de CdS.

MATERIAIS UTILIZADOS:

Vidraçaria e materiais de manuseio:

- Lâminas de vidro;
- Termômetro com precisão (± 1 °C);
- Béqueres de 50 e 100 mL;
- Forno com agitador magnético;
- Estufa;
- Balões volumétricos de 100 mL, 200 mL e 400 mL.

A pesagem dos reagentes foi feita em uma balança de precisão digital e o tratamento térmico foi realizado em um forno mufla Quimis[®] do laboratório de filmes finos da UFC.

Preparação da solução de deposição:

- Sulfato de cádmio P.A. ACS hidratado (PM 76,12) - $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$;
- Tiouréia P.A (PM 76,12) - NH_2CSNH_2 ;
- Triton X-100 (PM 646,86) - $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{O}_{11}$;
- Edta - (PM 372,24) - $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- Cloreto de amônia P.A. (PM 53,49) - NH_4Cl ;
- Hidróxido de amônia P.A NH_3 .

Limpeza das Lâminas:

As lâminas foram limpas antes de iniciar o procedimento de crescimento dos filmes. Para isso, adotamos o seguinte procedimento, nesta sequência: primeiramente elas foram lavadas com detergente; lavadas em um jato de água deionizada; mergulhadas durante 5 min em uma solução contendo ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio na proporção de (1:1), após lavamos novamente em água deionizada.

3.1.2 PREPARO DA SOLUÇÃO PARA O BANHO QUÍMICO

De posse das concentrações de cada reagente (FEITOSA, A. *et al.*, 2004) como mostra a Tabela 2, obtivemos a massa em gramas de cada reagente, através da Equação (20):

$$M = \frac{m}{\text{mol} \cdot V}, \quad (20)$$

onde, M é a molaridade da solução em (moles/L), m a massa em gramas, mol massa molar em gramas e V é o volume da solução em litros.

Após aferir as massas do sulfato de cádmio, cloreto de amônia e tiouréia; todos foram dissolvidos em um mesmo balão volumétrico contendo 400 mL de água deionizada. Acrescentamos 0,2 mL de triton X-100 e 17,2 mL de amônia. Separamos a solução em quatro balões volumétricos iguais, obtivemos quatro soluções de 100 mL. Conforme mostra a tabela abaixo medimos quatro diferentes concentrações de Edta, e dissolvemos cada uma em um único balão volumétrico, obtendo finalmente quatro diferentes soluções com quatro diferentes concentrações de Edta. A Tabela 2 apresenta todos os reagentes utilizados para o crescimento do filme de CdS, com as respectivas concentrações molares e as quantidade em grama desses reagentes para uma solução final de 100 mL.

Tabela 2 – Concentração e massa dos reagentes para o crescimento dos filmes.

ELEMENTO	FÓRMULA QUÍMICA	CONCENTRAÇÃO (M)	MASSA (g) para 100 mL de Solução
amônia	NH ₃	2,3	3,9169
cloreto de amônio	NH ₄ Cl	0,02	0,1070
Edta	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₈ Na ₂ · 2H ₂ O	C ₁ = 9,0 × 10 ⁻⁵	0,0033
		C ₂ = 15 × 10 ⁻⁵	0,0056
		C ₃ = 21 × 10 ⁻⁵	0,0078
		C ₄ = 27 × 10 ⁻⁵	0,0101
tiouréia	NH ₂ CSNH ₂	0,06	0,4567
triton X-100	C ₃₄ H ₆₂ O ₁₁	0,025 p/ 50 mL de banho	0,05 mL
sulfato de cádmio	CdSO ₄ · 8/3H ₂ O	0,003	0,0770

Os substratos onde são crescidos os filmes podem ser tanto inorgânicos (por exemplo: vidro) como orgânicos (por exemplo: vidro revestido de carbono). Neste trabalho nós usamos os substratos inorgânicos, lâminas de vidro comumente utilizada em microscópio, pois de acordo com (SIMURDA *et al.*, 2006), substratos que sejam revestidos por carbono não apresentam uma boa aderência do filme ao substrato.

Para obter o crescimento dos filmes pela técnica Deposição por Banho Químico mergulhamos o substrato (2) em um becker contendo 50 ml da solução preparada como descrevemos anteriormente. A solução (1) foi aquecida por uma fonte de calor, forno AGITADOR-AQUECEDOR Mod. 258 da fabricante FANEM[®] (4), que contém um magneto girante, na qual é possível selecionar tanto a velocidade (6) de agitação da solução como a temperatura (3 e 5); assim nossa solução foi agitada constantemente através de um pequeno imã (7) imerso na solução, enquanto era aquecida gradativamente. Detalhes são apresentados na Figura 13.

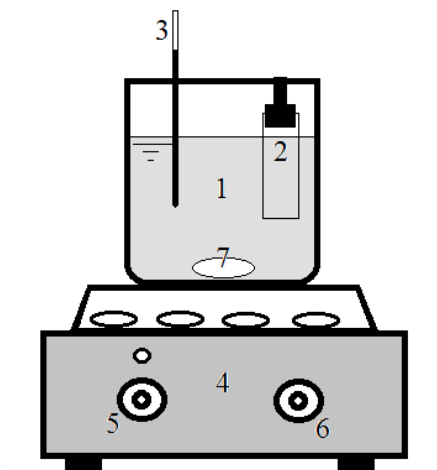


Figura 13 – Esquema do preparo para o banho químico.

Após a temperatura de $(80 \pm 1) ^\circ\text{C}$ ser atingida, o substrato foi retirado e lavado com água destilada para retirar o excesso de substâncias não fixadas ao substrato. Com os 50 mL restante da solução repetimos o procedimento com o mesmo substrato. Após repetir o procedimento por duas vezes, retiramos a lâmina já com o filme crescido e lavamos com água destilada, com o cuidado de não pegar na lâmina com os dedos; as amostras foram identificadas e guardadas em embalagens plásticas.

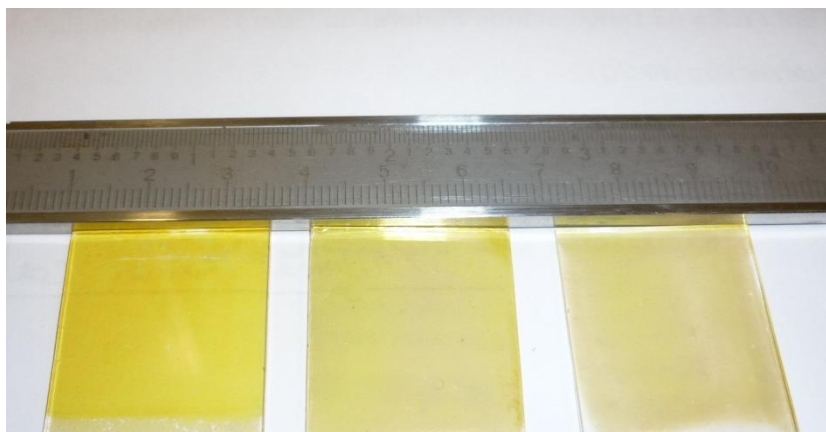


Figura 14 – Fotografias de algumas amostras de filmes finos CdS usadas nesse trabalho.

O mesmo procedimento foi usado para as outras soluções com concentração de Edta diferentes.

CRESCIMENTO 1 (amostras crescidas em banho com temperaturas diferentes)

As amostras de filmes crescidas em diferentes temperaturas foram obtidas ao realizarmos o seguinte procedimento: primeiramente nós escolhemos a temperatura de 30 °C como sendo a temperatura inicial e um incremento de 10 °C entre uma amostra e outra. Cortamos 5 (cinco) lâminas, pois este número é o total de intervalos desde a nossa temperatura inicial até 80 °C. Mergulhamos estas na solução contendo os reagentes mostrados na Tabela 2, porém usamos a concentração 27×10^{-5} M (Edta). Assim, todas foram aquecidas e agitadas sobre as mesmas condições. Quando o termômetro indicou a temperatura de 40 °C retiramos uma lâmina, 50 °C outra e assim sucessivamente até quando a temperatura atingiu 80 °C e retiramos a última lâmina. Assim obtivemos uma amostra para cada temperatura do banho químico desde 30 °C até 80 °C. As amostras foram indicadas conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Identificação das amostras crescidas em banhos com diferentes temperaturas.

Amostra em banho com 27×10^{-5} M (Edta)	Temperatura do banho (°C)
WI 008	40
WI 009	50
WI 010	60
WI 011	70
WI 012	80

Após o crescimento dos filmes fizemos um tratamento térmico em cada amostra. As amostras foram colocadas simultaneamente no forno ainda na temperatura ambiente 26 °C e ligado o forno selecionando a temperatura de 300 °C; quando o forno estabilizou nesta temperatura, deixamos por mais um intervalo de 60 minutos. Feito o tratamento as amostras foram retiradas do forno, tomamos o cuidado em identificar o lado da superfície que foi feito o tratamento térmico. As amostras foram lavadas com um jato de água deionizada e guardadas em sacos plásticos para serem realizadas as futuras medidas.

CRESCIMENTO 2 (amostras crescidas em banho com diferentes concentrações de Edta tratadas ou não a 300 °C)

A identificação das amostras crescidas em banhos com diferentes concentrações de Edta tratadas ou não, encontra-se na tabela 4.

Tabela 4 – Identificação das amostras crescidas em diferentes concentrações de Edta.

Amostra	Concentração de Edta ($\times 10^{-5}$) M	Tratamento térmico
WE 013	3,0	
WE 015	12	Não
WE 017	21	
WE 019	30	
WE 014	3,0	300 °C por
WE 016	12	1 hora no
WE 018	21	ar
WE 020	30	

Após crescidos os filmes, fizemos um tratamento térmico procedendo da seguinte forma: ligamos a estufa selecionando a temperatura de 300 °C. Quando o forno atingiu tal temperatura colocamos as amostras as quais permaneceram durante uma hora. Após esse tempo retiramos, lavamos com água deionizada e identificamos as amostras em que foram feitas o tratamento térmico, para que não fossem confundidas com as amostras que não tiveram esse procedimento.

CRESCIMENTO 3 (amostras crescidas em diferentes concentrações de Edta e tratadas a 400 °C)

As amostras, conforme a descrição da Tabela 5, foram crescidas da seguinte forma: preparamos 400 mL de solução com as massas dos reagentes, tiouréia, sulfeto de cádmio, amônia cloreto de amônia, triton-X100 (conforme indica a tabela de concentrações) todas dissolvidas em um balão volumétrico de 400 mL e completado com água deionizada até que atingisse 400 mL. Dividimos a solução em quatro partes, a qual foi dissolvida em cada parte uma concentração de Edta. As soluções foram colocadas no forno e sujeitas à agitação constante. Os substratos de vidro foram colocados na vertical e esperamos que a temperatura atingisse 80 °C. Quando isso ocorreu, tiramos os filmes e lavamos com água em um jato de água deionizada, colocados em seguida para secar ao ar. Repetimos o procedimento por mais uma vez, assim os filmes foram depositados duas vezes.

Tabela 5 – Identificação das amostras/crescimento 2.

Amostra	Concentração de Edta
WE 004	9×10^{-5}
WE 005	15×10^{-5}
WE 006	21×10^{-5}
WE 007	27×10^{-5}

Após crescidos os filmes todos foram tratados sob as mesmas condições. Eles foram levados ao forno em temperatura de 400 °C por 1 hora. Ao término foram lavadas e guardadas em sacos plásticos com identificação.

3.2. EQUIPAMENTOS USADOS PARA AS MEDIDAS

3.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As medidas de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Raios-X (LRX) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. Essas medidas foram realizadas através da geometria Bragg-Brentano usando o difratômetro de raios-X da Marca *Panalytical*, modelo: *Xpert Pro MPD*, operação: 40 kV x 40 mA com radiação devido ao Tubo de Cobalto (Co) (comprimento de onda $1,789\text{\AA}$) na configuração de $\theta - 2\theta$.



Figura 15 - Equipamento de raios-X do (LRX) do Departamento de Física da UFC.

Na geometria Bragg-Brentano a fonte de raios-X e o detector permanecem no mesmo círculo e a superfície da amostra é fixa em uma posição tangente ao centro deste. O vetor difração (S) é sempre perpendicular à superfície da amostra, sendo a bissetriz do ângulo entre a radiação incidente e “refletida”. Esta é a principal característica dessa geometria. Ver Figura 16.

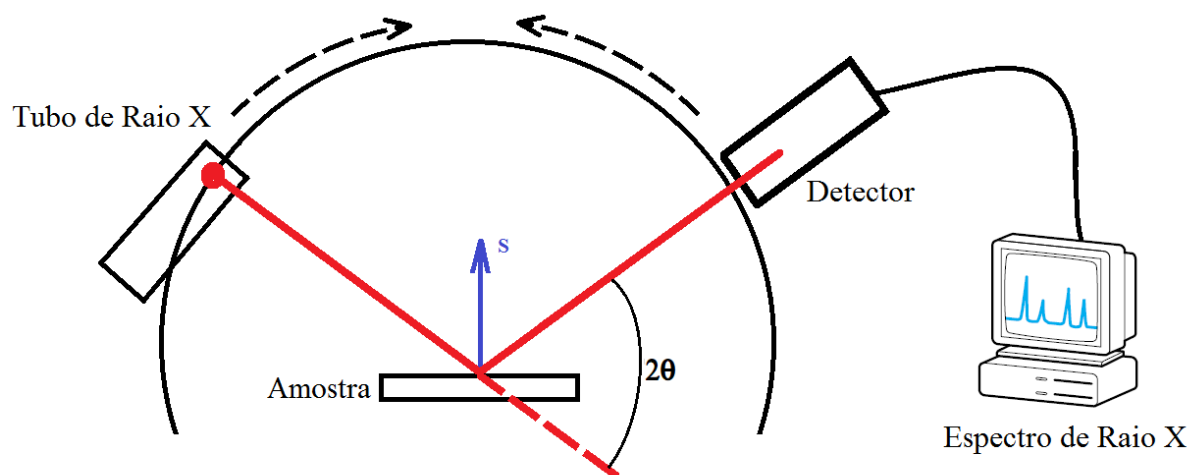


Figura 16 – Esquema da geometria Bragg-Brentano.

Os difratômetros usuais consistem de um tubo onde uma radiação com comprimento de onda específico é produzido, os raios-X. Esta radiação é manipulada até que atinja a amostra que se quer analisar, é difratada pela amostra e coletada pelo detector (ver Figura 17). Com a amostra fixa no suporte, tanto a fonte de radiação quanto o detector movimentam-se para que possa varrer a faixa de ângulo escolhida pelo operador. Dessa forma um espectro de intensidade e ângulo da amostra é construído. Os difratogramas de raios-X foram analisados através do programa *X'Pert HighScore Plus*.



Figura 17 – Difratômetro de raios-X do Departamento de Física da UFC, Marca: *Panalytical X'Pert PRO MPD*.

3.2.2. TRANSMITÂNCIA/ABSORBÂNCIA

As medidas de transmitância e absorbância foram realizadas no Departamento de Física da UFC, usando o espectrômetro de Ultravioleta (UV) e Visível (VIS) da marca *Analytikjena specord*[®] (ver Figura 18). A região de excitação das amostras, em comprimentos de onda, utilizada nas medidas de transmitância e absorbância foram desde 200 a 1100 nm, com passo de 1 nm a cada segundo.



Figura 18 – Espectrômetro de UV e VIS do Departamento de Física da UFC.

Conforme pode ser visto na Figura 19, este equipamento consiste de duas lâmpadas: uma halogênea para o VIS e outra de deutério para o UV. A radiação policromática é filtrada por uma roda de filtros controlada por um computador; o operador pode selecionar a faixa de comprimento e o tempo do passo. A radiação filtrada passa por uma fenda (fenda de saída) e é dividida em dois feixes, um será direcionado para a amostra e o outro para referência. O feixe de luz após atravessar a amostra é coletado por um detector posicionado atrás da amostra. Em nossos experimentos de transmitância e de absorbância nós utilizamos apenas um desses dois feixes ver Figura 19.

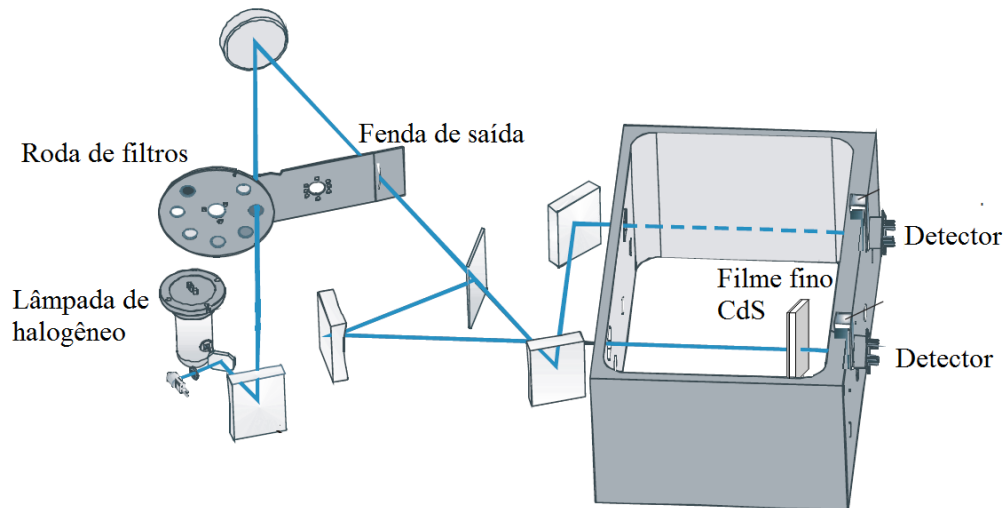


Figura 19 – Esquema do equipamento usado para as medidas de transmitância e absorbância.
Fonte: Adaptada do manual de instrução.

Primeiramente nós colocamos apenas o substrato no compartimento de amostras e obtemos o padrão de transmitância do substrato, que foi usado em todas as outras medidas. Logo após colocamos uma amostra com o filme fino de CdS e varremos novamente com o mesmo número de pontos. Selecionamos no *software* a opção de subtrair dos sinais das amostras com o filme, aqueles devidos apenas ao substrato. Assim o sinal de saída é apenas devido à película fina de CdS.

3.2.3. MEDIDAS DE ESPALHAMENTO RAMAN

As medidas de espalhamento Raman dos filmes finos de CdS nas condições ambiente foram realizadas no Laboratório de Espalhamento Raman no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. Os espectros Raman foram obtidos em uma geometria de retro-espalhamento, cujo aparato experimental consiste de um espectrômetro triplo T64000 da *Jobin Yvon* juntamente com um sistema de detecção triplo CCD (*Charge Coupled Device*), resfriado a nitrogênio (N_2) líquido. Para fonte de luz utilizamos um laser de argônio (Ar), da marca *Coherent Inc* modelo *Innova 70*, operando na linha 514,5 nm com potência de saída de 156 mW (ver Figura 20). Entretanto, a potência efetiva incidente sobre a amostra correspondia a 11,6 mW, pois grande parte da potência era perdida nos dispositivos óticos utilizados entre o laser e a amostra. Espelhos, lentes, prismas, polarizadores e diafragmas foram utilizados para adequar o caminho óptico do laser até que atingisse a amostra.

Na focalização do laser sobre a amostra utilizamos um microscópio *OLYMPUS* (BX40) com uma lente de aumento de 50X adaptado a ele uma câmera de vídeo e um monitor. Após obter os dados experimentais foram submetidos a um tratamento utilizando o *software Originpro 8.0*.

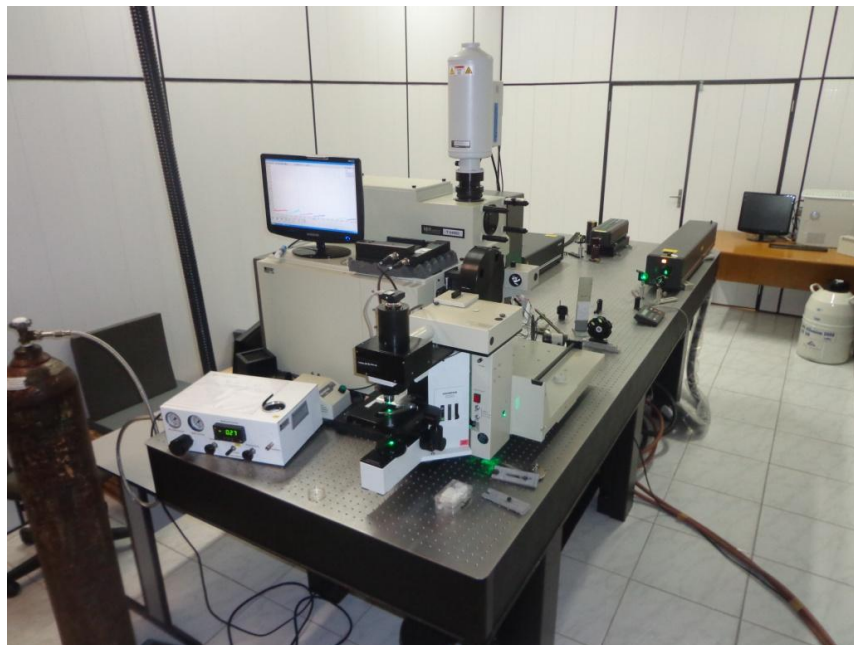


Figura 20 – Espectrômetro T64000 (fabricante *Horiba Jobin Yvon*) do L. E. R. – UFC.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Iniciaremos este capítulo analisando as medidas de difração de raios-x das várias amostras obtidas. Em seguida faremos uma análise dos resultados das medidas de transmissão/absorbância ótica e, finalmente, analisaremos as medidas de espalhamento Raman.

4.1. RESULTADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 21 apresenta os difratogramas de raios-X de quatro filmes finos de CdS crescidos por CBD em uma temperatura de 80 °C. Cada amostra foi depositada em banhos com diferentes concentrações de Edta na solução, como é descrito na figura. Em cada difratograma é evidente um pico na posição 31,2 graus, indicando que o crescimento dos filmes de CdS nestas condições favoreceu o crescimento na orientação [111] da estrutura cúbica, de acordo com o banco de dados *International Center for Diffraction Data (ICDD)*, (*Inorganic Crystal Structure Database ICSD*) 01-080-0019. Ficou evidente que com o aumento da concentração de Edta o pico ficou cada vez menos intenso, uma vez que essas medidas foram realizadas sob mesmas condições experimentais de tempo e passo de aquisição.

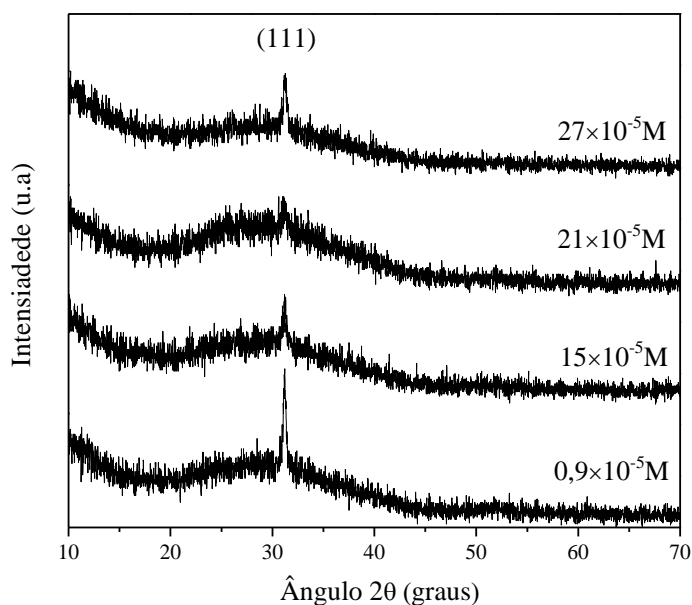


Figura 21 – Amostras WI 004, 005, 006 e 007; filmes de CdS crescidos a 80 °C com diferentes concentrações de Edta, não tratados termicamente.

Os difratogramas mostrados na Figura 22 são dos filmes de CdS crescidos nas mesmas condições que as dos filmes descritos acima na Figura 21, porém, o processo diferentemente daqueles, foi duplicado. Além disso, estes filmes passaram por um tratamento térmico ao ar de 400 °C por 1 h após o crescimento. Essas medidas foram realizadas sob mesmas condições experimentais de tempo e passo de aquisição.

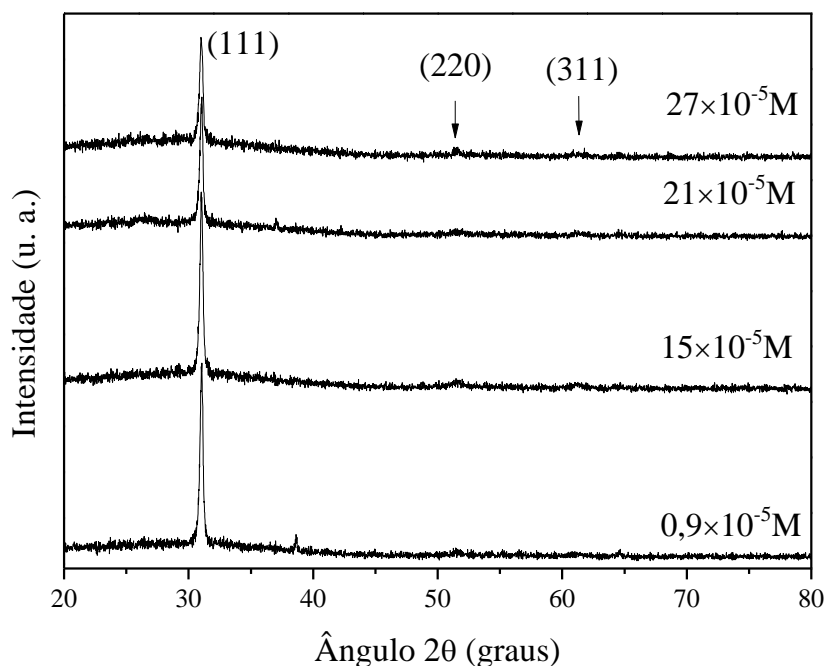


Figura 22 – Filmes crescidos por dois banhos sucessivos com diferentes concentrações de Edta (WE004, WE005, WE006, WE007).

Os difratogramas que são mostrados nas Figura 22 foram comparados com os códigos de referências/PDF: ICSD 01-080-0019, ICSD 29278; PDF 75-581, ICSD 029278 ; PDF 10-454 e ICSD 067789 do programa *X'Pert HighScore Plus*, para que os índices de Miller dos respectivos picos de difração fossem identificados. Os resultados das análises mostraram que os filmes realmente eram compostos de CdS; todos os filmes apresentaram estrutura cristalina cúbica com os parâmetros de rede aproximadamente $a = b = c = 5,8110 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$. Conforme pode ser visto na Figura 22 os difratogramas de raios-X apresentaram 3 (três) picos: o primeiro apareceu em $31,0^\circ$ um segundo em $51,6^\circ$ e o terceiro em $61,3^\circ$, estes picos correspondem aos três picos mais intensos (100%, 1,04% e 0,26% respectivamente). O primeiro pico observado deve-se ao plano difrator (111), o segundo ao plano (220) e o terceiro pico é devido ao plano difrator (311). As intensidades dos picos observados quando comparado aos da amostra tomada como referência: ICSD 01-080-0019,

ICSD 29278 (PDF 75-581), ICSD 029278 (PDF 10-454) e ICSD 067789 são bem inferiores. Isso é devido ao fato de que os filmes de CdS crescidos por CBD têm espessura bem inferior comparada com o sólido que originou os picos usados aqui como referência. A Tabela 6 mostra em detalhes nossos resultados: a posição dos picos, a distância entre os planos difratados, sua orientação e a intensidade relativa referente a cada pico observado.

Tabela 6 – Identificação da estrutura por difração de raios-X.

Filme	2θ (graus)	d (nm)	Plano (<i>hkl</i>)	I (%)
WE 004	31,0	0,335	(111)	100,0
	51,6	0,205	(220)	1,04
	61,3	0,175	(311)	0,26
WE 005	31,0	0,336	(111)	100,0
	51,5	0,206	(220)	2,66
	61,3	0,175	(311)	2,21
WE 006	31,0	0,335	(111)	100
	51,6	0,205	(220)	0,39
	61,3	0,175	(311)	1,17
WE 007	31,0	0,335	(111)	100
	51,6	0,205	(220)	3,17
	61,3	0,175	(311)	0,45

As intensidades relativas implicam que todos os filmes (amostras WE004 – WE007) são policristalinos. A direção preferencial de crescimento é a [111], independente da concentração de Edta usada neste trabalho, conforme a Figura 23.

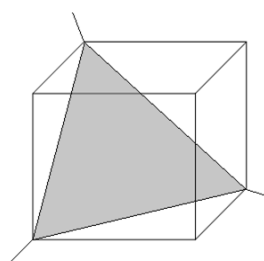


Figura 23 – Planos (111) da estrutura cúbica preferenciais de crescimento dos filmes.

Na Figura 24 apresentamos os tamanhos dos grãos para os filmes crescidos em banhos com diferentes concentrações de Edta, relativos aos filmes das Figuras 21 e 22. Os tamanhos dos grãos foram calculados pela fórmula de Scherrer (Eq. 04), conforme foi explicado no capítulo 2.

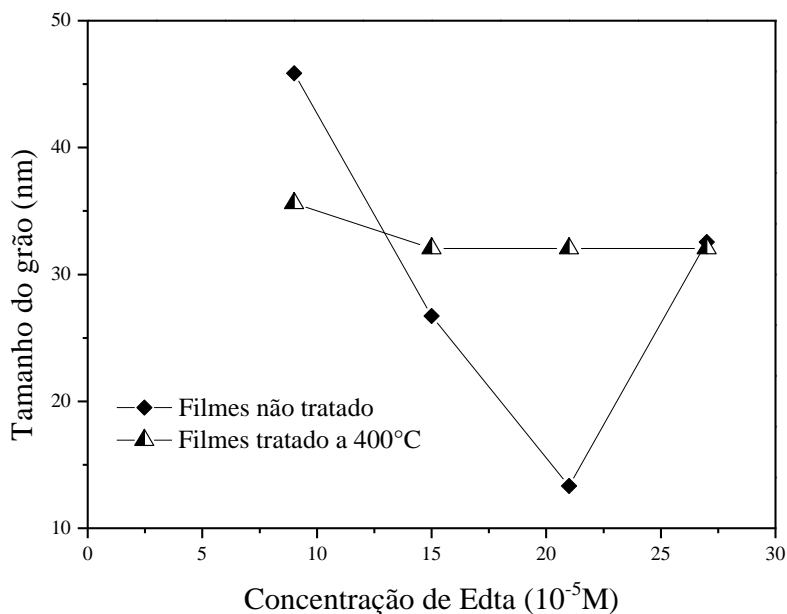


Figura 24 – Tamanho dos grãos dos filmes crescidos em diferentes concentrações de Edta, com/sem tratamento térmico, obtidos pela equação de Scherrer.

Os grãos dos filmes não tratados termicamente apresentaram redução gradativa no tamanho com o incremento da concentração de Edta. Os filmes crescidos em banhos com concentração de $9,0 \times 10^{-5} M$ (Edta) apresentaram grãos de maiores tamanhos (aproximadamente 45 nm). Quando os filmes foram tratados termicamente a 400 °C, o tamanho dos grãos permaneceu praticamente constante com o incremento da concentração de Edta.

O *background* visto nos resultados de difração de raios-X da Figura 21 provém do substrato de vidro (não mostrado), pois as amostras são mais finas do que aquelas cujos difratogramas são mostradas na Figura 22, que foram obtidas em dois ciclos de deposição.

4.2. RESULTADO DE TRANSMITÂNCIA/ABSORBÂNCIA

A Figura 25 mostra os espectros de transmitância dos filmes de CdS crescidos em diferentes concentrações de Edta variando de $3,0 \times 10^{-5}$ M, 12×10^{-5} M, 21×10^{-5} M e 30×10^{-5} M, respectivamente, WE013, WE015, WE017, WE019. Essas amostras que já foram descritas anteriormente não foram submetidas a tratamentos térmicos. Para a região de 525 a 700 nm, a transmitância nos filmes obtidos com menor concentração de Edta (12×10^{-5} M) supera a dos filmes obtidos com concentrações maiores. Por exemplo, para comprimentos de onda de 576 nm, há uma redução de 18% na transmitância nos filmes obtidos com concentração de 21×10^{-5} M (Edta) em relação ao de 12×10^{-5} M. Para comprimentos de onda maiores que 705 nm a transmitância dos filmes obtidos com menor concentração (12×10^{-5} M) é superada pelo filme obtido com maior concentração de 30×10^{-5} M (Edta); a partir de 807 nm a transmitância de todos os filmes são maiores que a do filme obtido com concentração de 12×10^{-5} M (Edta). No *inset* desta figura, apresentamos uma ampliação de parte da própria figura, a região onde há o aumento da transmitância de todas as amostras. A taxa de crescimento da transmitância da amostra obtida com menor concentração de $3,0 \times 10^{-5}$ M (Edta) é maior que as demais, embora tenha um valor menor na transmitância. Entretanto, a partir de 525 nm, a transmitância dessa amostra atinge um patamar maior que as demais, vindo a ficar inferior às demais a partir de 807 nm.

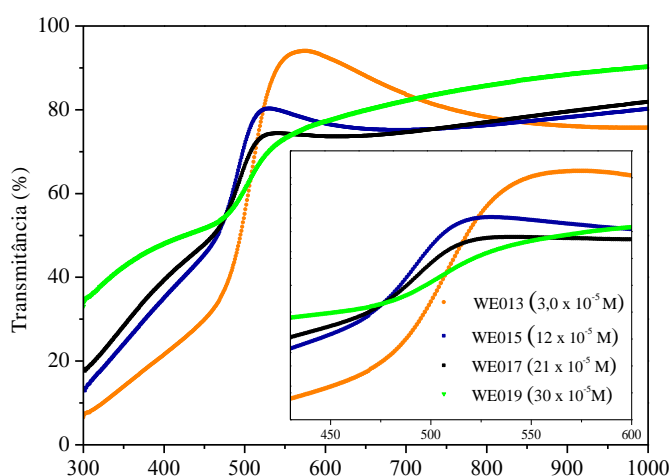


Figura 25 – Transmitância dos filmes de CdS obtidos com diferentes concentrações de Edta não tratados termicamente.

A Figura 26 apresenta a transmitância nos filmes de CdS (amostras WE014, WE016, WE018, WE020) crescidos com diferentes concentrações de Edta (respectivamente, $3,0 \times 10^{-5}$ M, 12×10^{-5} M, 21×10^{-5} M e 30×10^{-5} M) que foram sujeitos a um tratamento térmico de 300°C por 1 h no ar. A figura mostra a região de 300 nm a 1000 nm, que engloba a região do visível (400 a 700 nm). Os resultados mostram que o aumento da concentração de Edta diminuiu gradativamente a transmitância do filme em torno de 500 nm. Além disso, os filmes obtidos com concentrações de Edta superiores a $3,0 \times 10^{-5}$ M, apresentaram na região de 517 a 750 nm, transmitâncias inferiores aos filmes com esta concentração. Por exemplo, houve uma redução de aproximadamente 21% na transmitância, para o comprimento de onda de 582 nm, quando se aumenta a concentração de Edta para a obtenção de filmes de CdS com as demais concentrações usadas. No *inset* desta figura, mostramos uma ampliação da região 450 a 600 nm para melhor visualizarmos que a amostra obtida com menor concentração de Edta apresenta maior taxa de aumento da transmitância que as demais amostras.

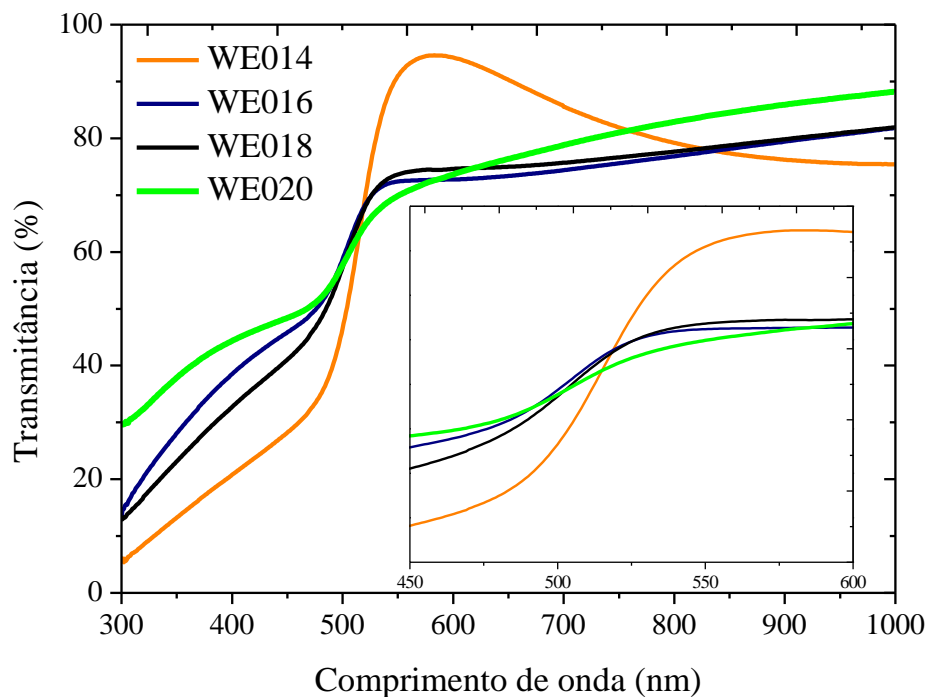


Figura 26 – Transmitância dos filmes de CdS obtidos com diferentes concentrações de Edta tratados termicamente a 300°C no ar.

A Figura 27 mostra o espectro de transmitância ótica, de 300 a 1000 nanômetros, dos filmes crescidos com diferentes concentrações de Edta que foram sujeitos a um tratamento térmico de 400 °C por uma hora no ar, após o crescimento. Os espectros mostram um aumento da transmitância suave em torno de 500 nm, ou seja, uma diminuição da absorção a partir deste comprimento de onda, atingindo um patamar praticamente uniforme a partir de 550 nm. Com o aumento da concentração de Edta, indo de 12×10^{-5} M para 30×10^{-5} M, observamos (veja no *inset*, a ampliação da região de crescimento da transmitância) que esse aumento na transmitância é menos rápido, embora o de maior concentração (30×10^{-5} M) atinja um patamar mais alto em relação ao menos concentrado (12×10^{-5} M).

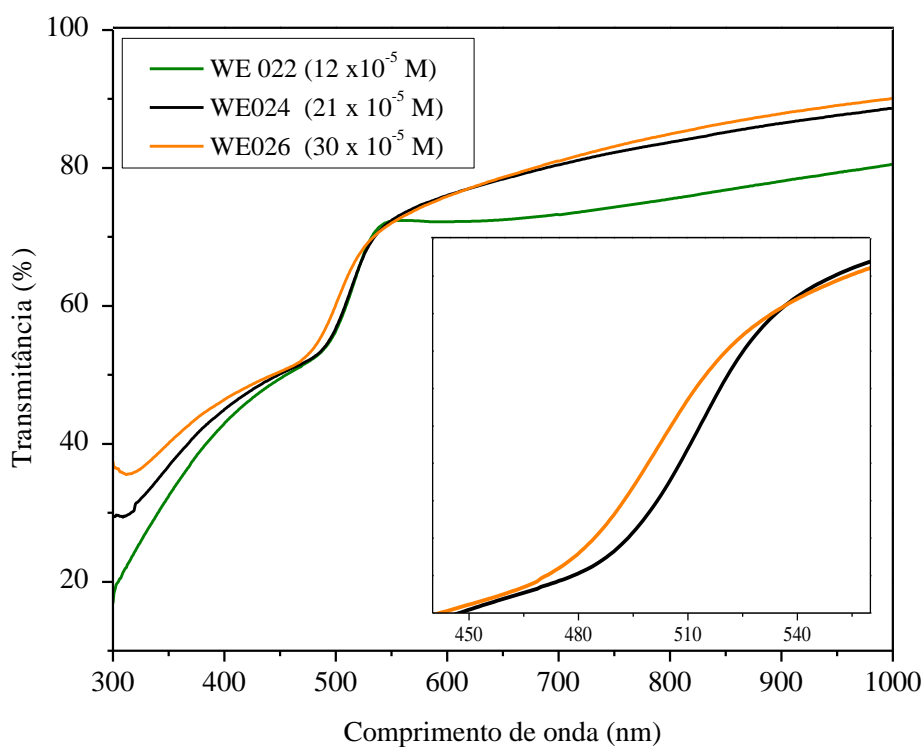


Figura 27 - Filmes de CdS obtidos com diferentes concentrações de Edta tratados termicamente, conforme o texto. No inset, uma ampliação da região de crescimento da transmitância.

Conforme pode ser visto nas curvas de transmitância das Figuras 25, 26 e 27, os filmes de CdS apresentaram boa transmitância na faixa visível do espectro eletromagnético de 400 a 700 nm, cerca de 70 – 95% de transmitância. Estes valores são bastante significativos e satisfatórios para aplicações em células fotovoltaicas. Estes resultados ultrapassaram a transmitância dos filmes obtidos por Pérez-Hernández usando a mesma técnica de crescimento para os filmes de CdS (PÉREZ, G. Hernández et al., 2012). Os referidos autores

compararam a transmitância de filmes de CdS obtidos por CBD com outras diferentes técnicas (*spray pyrolysis* e sublimação por espaço reduzido, CSS), e observaram essa transição gradual na transmitância em torno de 500 nm apenas com CBD (PÉREZ G. *et al.*, 2012).

Na Figura 28, mostramos uma comparação das transmitâncias dos filmes de CdS para cada concentração de Edta no banho de preparação do filme das amostras não tratadas termicamente; tratadas a 300 °C e a 400 °C por uma hora no ar. Na Figura 28 (a) apresentamos duas medidas, tratada a 300 °C e não tratada, para a concentração de $3,0 \times 10^{-5}$ M (Edta) na obtenção do filme de CdS. Como podemos observar, o tratamento térmico desloca a absorção para menores energias. Como podemos observar nas Figuras 28(b), 28(c) e 28(d), esse deslocamento é um comportamento geral para todas as concentrações de Edta usados para obtenção dos filmes de CdS neste trabalho.

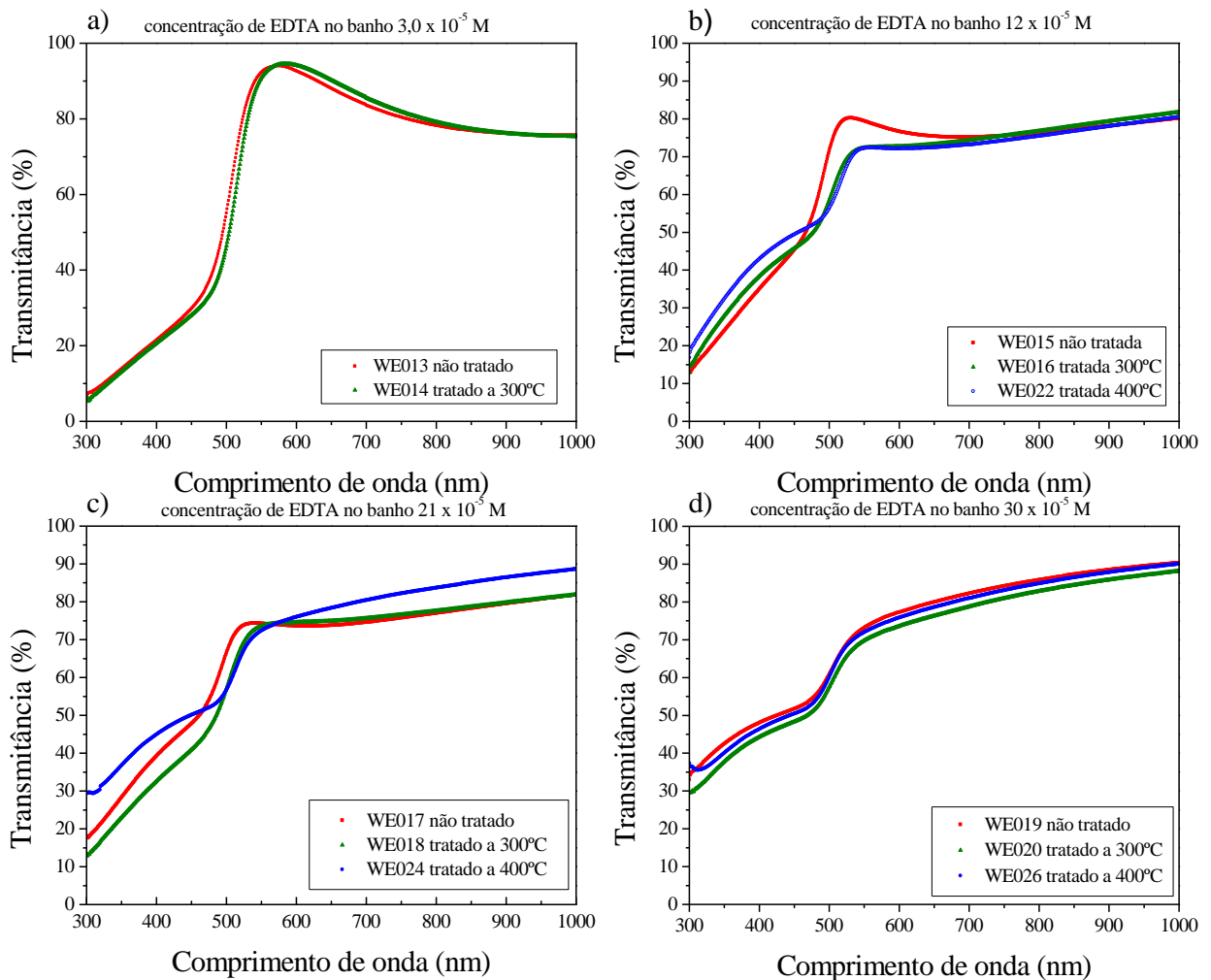


Figura 28 – Comparação entres os filmes crescidos sob a mesma concentração de $3,0 \times 10^{-5}$ M (Edta) em (a), 12×10^{-5} M em (b), 21×10^{-5} M em (c) e 30×10^{-5} M em (d).

Para analisar o efeito da absorção dos filmes de CdS, podemos transformar o gráfico de transmitância de comprimento de onda para energia (elétron-volt) como descrito no capítulo 2. A seguir analisamos uma curva de transmitância como exemplo da metodologia usada para obter o valor do *gap* do filme de CdS. Na Figura 29 mostramos a análise do resultado da transmitância da amostra WE024, onde usamos o *software Originpro (8.0)* para trabalhar os dados, incluindo a derivada do logaritmo neperiano do inverso da transmitância em relação à energia do fóton, $h\nu$, em acordo com a análise da seção 2.4. O *gap* do filme é obtido do ponto de inflexão dessa curva, ou do ponto máximo/mínimo de sua derivada. Os resultados para as outras amostras estão na Tabela 7.

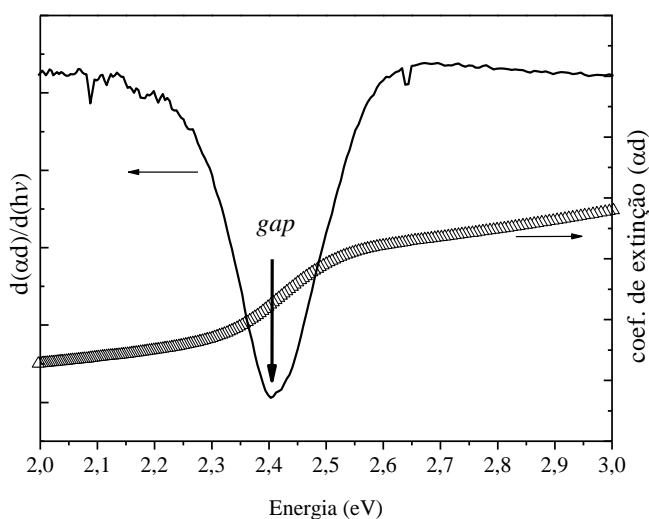


Figura 29 – Derivada primeira da curva da absorbância do filme de CdS, amostra WE024.

Tabela 7 – Valores do *gap* para as diferentes amostras de filmes de CdS

	Amostras	E_g (eV)
não tratada termicamente	WE 013 ($3,0 \times 10^{-5}$ M)	2,44
	WE 015 (12×10^{-5} M)	2,51
	WE017 (21×10^{-5} M)	2,51
	WE019 (30×10^{-5} M)	2,45
tratadas termicamente	WE014 ($3,0 \times 10^{-5}$ M)	2,40
	WE016 (12×10^{-5} M)	2,45
	WE018 (21×10^{-5} M)	2,46
	WE020 (30×10^{-5} M)	2,46
	WE022 (12×10^{-5} M)	2,40
	WE024 (21×10^{-5} M)	2,40
	WE026 (30×10^{-5} M)	2,47

Na Figura 30 agrupamos os valores dos *gaps* em um único gráfico para as diversas concentrações de Edta usadas na obtenção de todos os filmes, com e sem tratamento térmico. As linhas ligando esses pontos são apenas para efeito de guia para a vista. Entre as amostras que não foram tratadas, a amostra WE013 com concentração de $3,0 \times 10^{-5}$ M (Edta) foi a que mais se aproximou do valor encontrado na literatura (2,42 eV). Observamos pela figura que houve uma redução nos valores do *gap* quando as amostras foram submetidas ao tratamento térmico. Esta redução é ainda maior com o aumento da temperatura do tratamento; por exemplo, os filmes crescidos com 12×10^{-5} M (Edta) sofreram um redução na energia do *gap* de 0,11 eV quando foram tratados a 400 °C durante uma hora. De acordo com o trabalho de Carneiro (CARNEIRO, 1996) uma redução no valor do *gap* devido ao tratamento térmico deve-se a modificações estruturais do material. Ele observou uma transição da estrutura cúbica para hexagonal. Entretanto, no presente trabalho nós não observamos mudanças estruturais nos filmes crescidos nas condições aqui descritas.

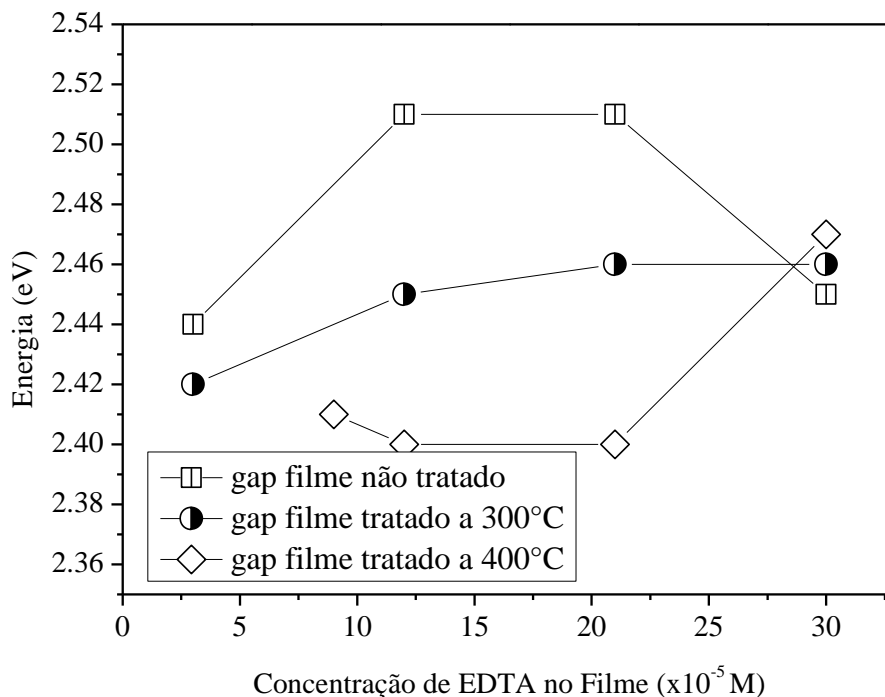


Figura 30 –Valores do *gap* das amostras de filmes de CdS obtidos com diferentes concentrações de Edta, tratadas e não tratadas termicamente.

4.3. RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é utilizada para obter informações dos modos normais de vibração do cristal, refletindo a cristalinidade do filme. Dessa forma pode-se obter informações quanto aos possíveis defeitos na sua estrutura através do formato/posição do pico Raman, ou mesmo, podem-se detectar transições de fase. Todos os resultados de espalhamento Raman (Stokes) apresentados neste trabalho foram realizados à temperatura ambiente, na configuração geométrica de retroespalhamento (*backscattering*) e não polarizado com um laser de argônio emitindo na linha 514,5 nm, que corresponde a um fóton com energia de 2,41 eV.

Os espectros Raman de filmes de CdS crescidos em diferentes temperaturas sob a mesma concentração de 27×10^{-5} M (Edta) e tratadas termicamente a 300 °C por uma hora no ar são apresentados na Figura 31. Nestes espectros observamos o efeito da temperatura de crescimento sobre o filme; as amostras das Figuras 31(a), 31(b), 31(c) e 31(d) foram crescidas nas temperaturas de 50 °C, 60 °C, 70 °C e 80 °C, respectivamente. Os espectros Raman mostram a presença de dois picos, um em 300 cm^{-1} e outro em 600 cm^{-1} . Observamos um aumento gradual na intensidade do primeiro pico (na temperatura de 50 °C ainda não havia aparecido o primeiro pico) e uma melhor definição do segundo pico com aumento da temperatura de crescimento do banho, indicando o processo de formação do filme sobre o substrato e um processo de cristalização do filme de CdS. Concluimos que realmente a temperatura de 80 °C é a melhor delas.

O pico localizado em torno de 300 cm^{-1} tem origem no fônon longitudinal ótico (LO), simetria A_1 , (chamado 1LO) e foi observado por Leite & Porto em cristais de CdS (LEITE & PORTO, 1966). Já o pico em torno de 600 cm^{-1} corresponde ao primeiro *overtone* (chamado 2LO), como reportado por Klein & Porto (KLEIN & PORTO, 1969) no estudo de Raman ressonante em cristais *bulk* de CdS. Esses autores observaram até sete ordens desse modo, e também percebem uma emissão luminescente, que interpretaram como sendo uma emissão intrínseca, não causada pela recombinação de pares elétrons-buracos em centro de impurezas (KLEIN & PORTO, 1969). Nós observamos até quatro ordens desse modo (não mostrado), e tentamos realizar experimentos de fotoluminescência, que não foram muito frutíferos e não serão tratados nessa dissertação. Entretanto, o *background* nas nossas medidas Raman é a semelhante aquele reportado por Klein & Porto (KLEIN & PORTO, 1969).

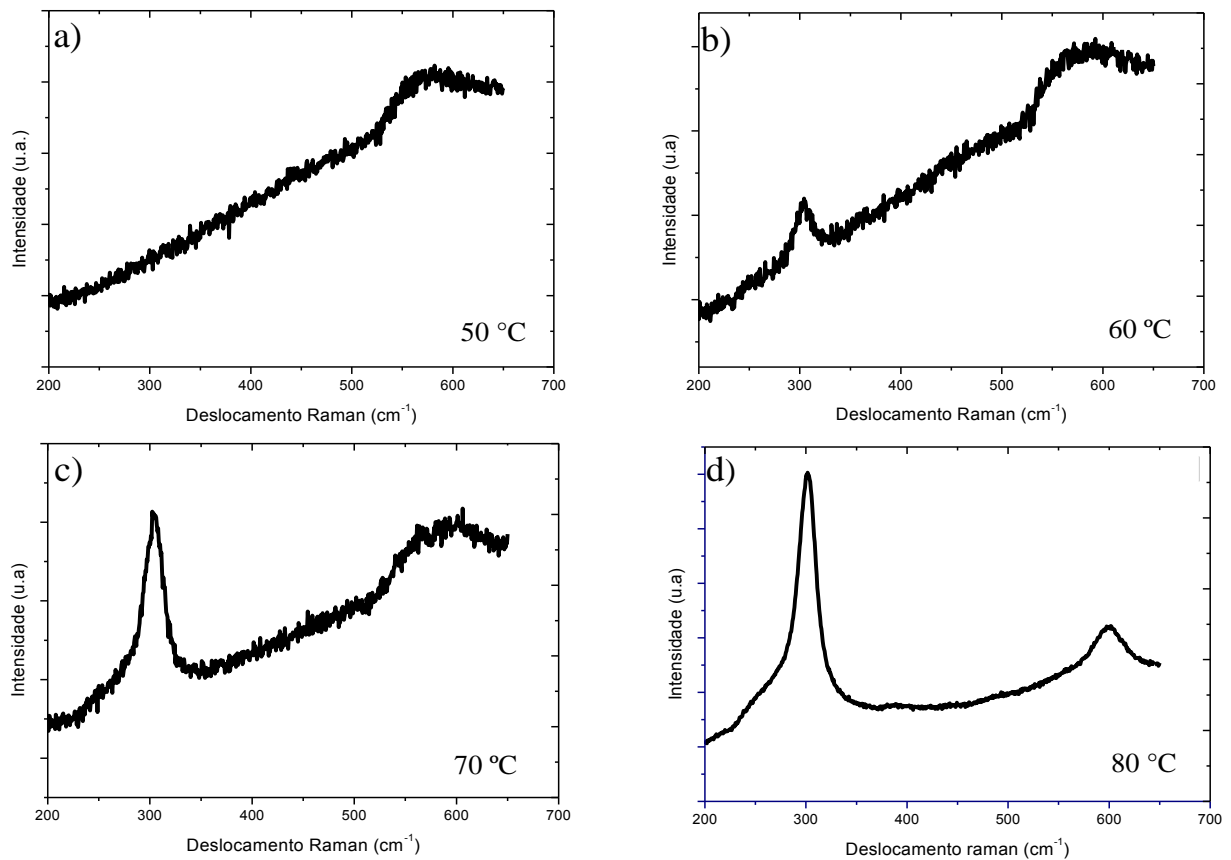


Figura 31 – Espectros Raman de filmes de CdS crescidos a diferentes temperaturas com concentração de Edta (veja texto), submetidos a tratamento térmico de 300 °C por uma hora no ar.

Na Figura 32 são apresentados os espectros Raman na região até 800 cm^{-1} de filmes de CdS crescidos por CBD em 80 °C, não tratados termicamente, com diferentes concentrações de Edta para as amostras WE013, WE017 e WE019, respectivamente $3,0 \times 10^{-5}$ M, 21×10^{-5} M, e 30×10^{-5} M. Observa-se nessa região o modo LO em torno de 300 cm^{-1} e seu primeiro *overtone* em 600 cm^{-1} , com possíveis efeitos da concentração de Edta no espectro Raman. Dentre esses, pode-se argumentar que os filmes crescidos em banhos com menores concentração de Edta (curva azul) contribuem no crescimento do filme de CdS (picos mais intensos). Além disso, o *background* devido à emissão torna-se mais evidente, a explicação para isto ainda não é compreendido por nós. Nos filmes obtidos em banhos com excesso de Edta dificulta o crescimento e cristalização dos filmes de CdS (curva vermelha) picos menos intensos. Com uma olhada mais detalhada no modo 1LO mostrado da Figura 32, observamos um ombro no lado de menor energia. Essa estrutura já foi reportada por outros autores

(MISHRA 2007, PRABHU & KHADAR, 2008), que argumentam sua origem está associada a defeitos e impurezas no filme de CdS.

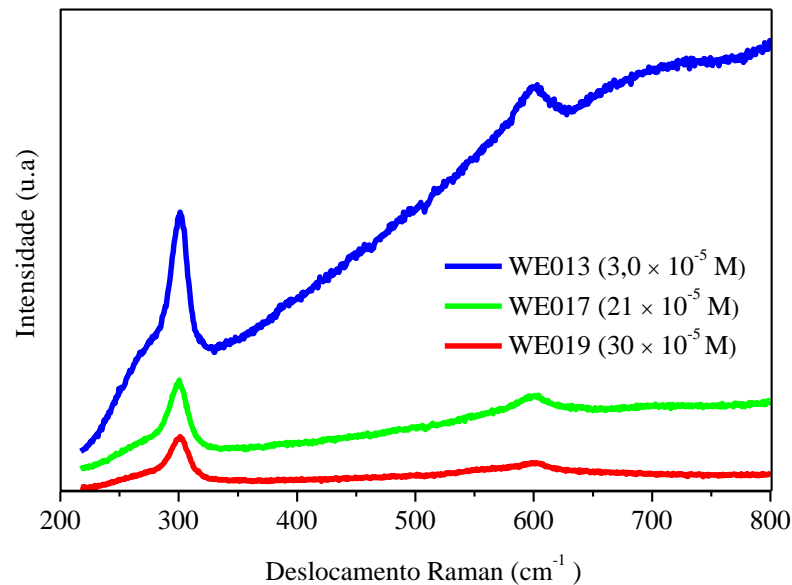


Figura 32 – Espectros Raman de filmes de CdS não tratados termicamente, crescidas em diferentes concentrações de Edta conforme descrito no texto

Para avaliar o efeito do tempo de tratamento térmico a 300 °C em atmosfera de ar, foi realizado um tratamento térmico em diferentes tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos mostrados na Figura 33. Os filmes de CdS foram crescidos com a mesma concentração de 27×10^{-5} M (Edta). Os espectros Raman (obtidos nas mesmas condições experimentais de intensidade do laser e tempo de aquisição) de filmes tratados em temperatura de 300 °C em diferentes tempos mostraram modificação no fônon espalhado (1LO). Também houve uma redução na intensidade do pico com o aumento do tempo que o filme permaneceu dentro do forno, além de um leve deslocamento para a região de frequência mais alta com o aumento do tempo. Da mesma forma, os fônons espalhados com frequência em torno de 600 cm^{-1} (2LO) apresentaram uma redução na intensidade com o aumento do tempo de tratamento. Essas alterações são apresentadas na Figura 34, onde se apresentam essas regiões dos espectros ampliadas.

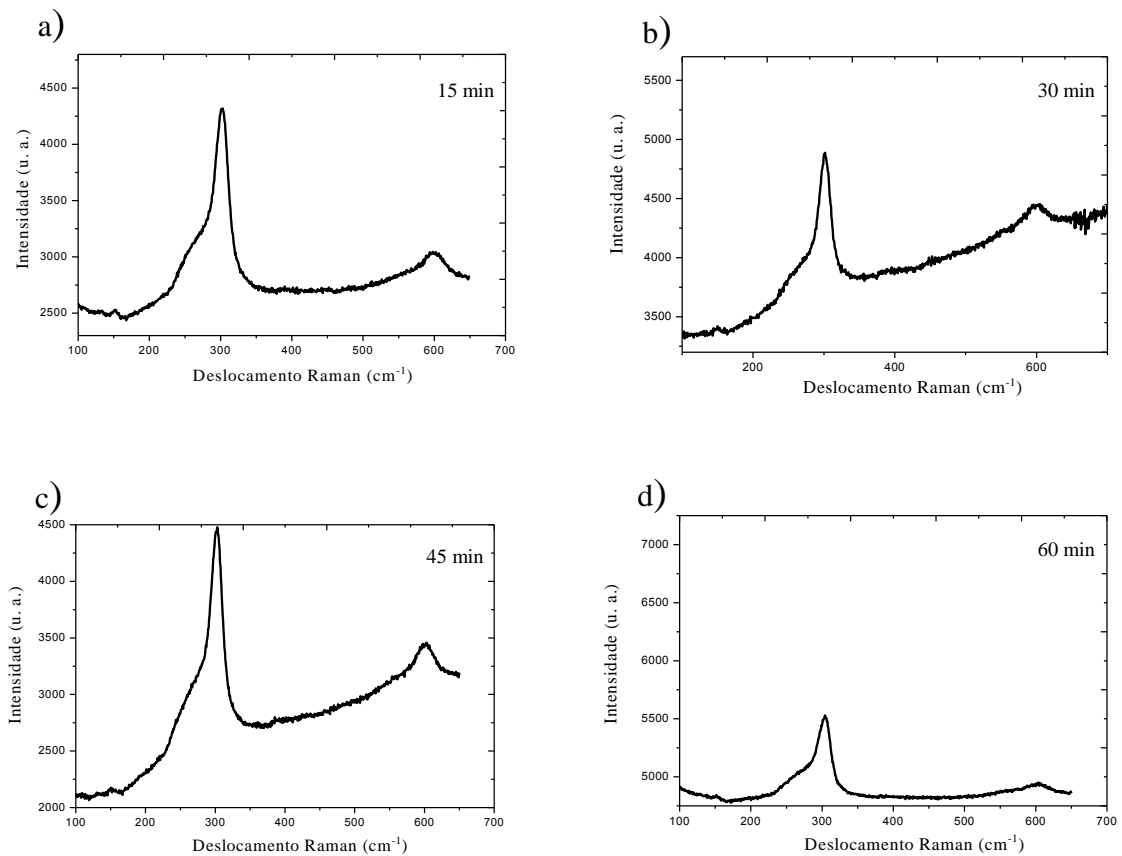


Figura 33 – Espectros Raman de filmes obtidos com a mesma concentração de 27×10^{-5} M (Edta) e com tratamento térmico em 300 °C no ar em diferentes tempos: 15 min. em (a), 30 min. em (b), 45 min. em (c) e 60 min. em (d).

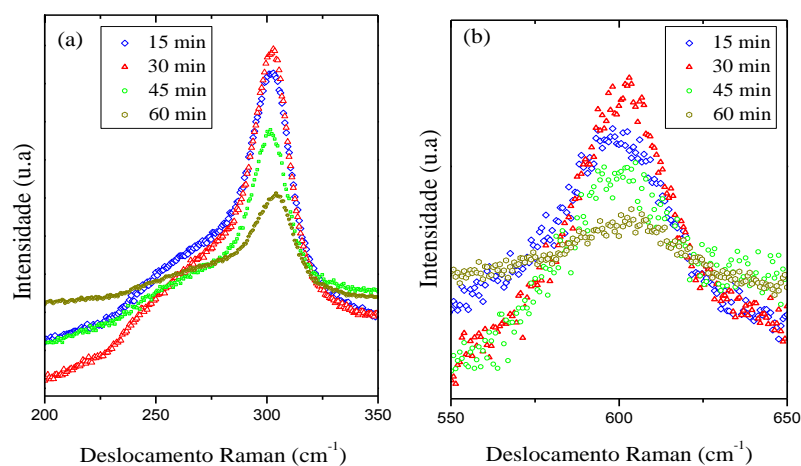


Figura 34 – Amplificação das regiões dos modos 1LO em (a) e 2LO em (b) para as amostras da Figura 33 com diferentes tempos de tratamento térmico.

Os espectros Raman de filmes de CdS crescidos por CBD em diferentes concentrações de Edta $3,0 \times 10^{-5}$ M, 12×10^{-5} M, 21×10^{-5} M e 30×10^{-5} M, respectivamente, WE014, WE016, WE018 e WE020, são apresentados na Figura 35. Esses filmes foram tratados termicamente a 300 °C num tempo de 60 minutos no ar. O efeito da concentração de Edta pode ser visto nas Figuras 35 e 36, onde para a menor concentração ($3,0 \times 10^{-5}$ M) (curva inferior azul) apresenta uma grande emissão e também um maior pico do modo 1LO. Por outro lado o filme crescido com maior concentração de Edta (curva superior violeta) apresenta uma menor intensidade no pico 1LO. Os outros dois filmes com concentrações intermediárias também apresentam emissão com menor intensidade. A explicação para essas observações ainda não nos é clara e está numa perspectiva de trabalho futuro.

Os espectros Raman dos filmes de CdS obtidos pela técnica CBD com diferentes concentrações de Edta mostram uma assimetria no modo 1LO em torno de 300 cm^{-1} , apesar de não haver mudanças significativas na posição do pico (veja a Tabela 8). Ampliamos esse modo na Figura 36 para uma melhor visualização. Vários autores já reportaram tanto essa assimetria quanto a variação na posição deste modo (MISHRA 2007, PRABHU & KHADAR, 2008), cuja explicação é associada a efeitos de confinamento dos fônons em nano partículas em comparação com o CdS *bulk*.

Numa tentativa de elucidar essa questão descrita no parágrafo anterior, filmes foram crescidos com as concentrações 12×10^{-5} M, 21×10^{-5} M, e 30×10^{-5} M (Edta), e foram então submetidos a um tratamento térmico na temperatura de 400 °C no ar por um tempo de uma hora. Os espectros Raman são mostrados na Figura 37, onde se verifica que a amostra obtida com concentração de 21×10^{-5} M (Edta) (curva vermelha superior) apresentou emissão e uma maior intensidade nos picos Raman.

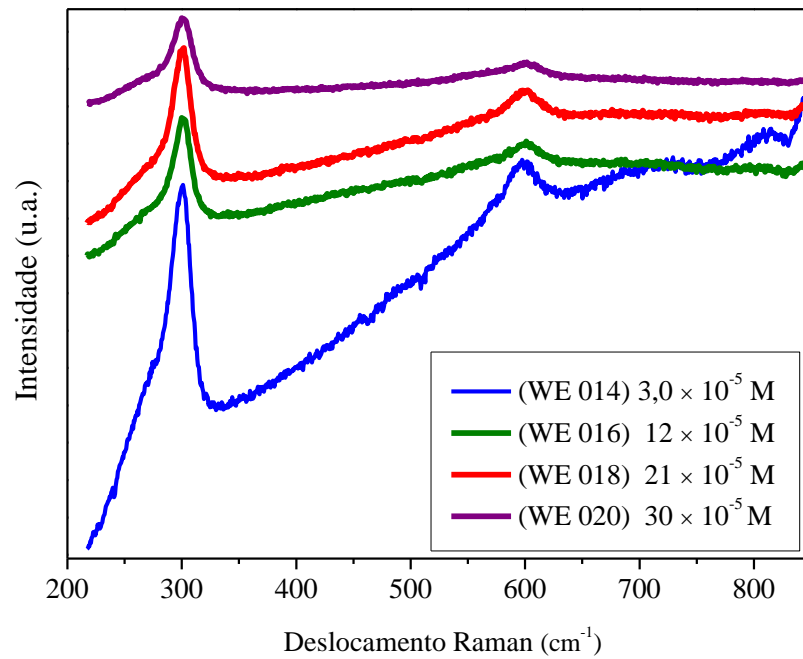


Figura 35 – Espectros Raman de filmes de CdS crescidos por CBD com diferentes concentrações de Edta.

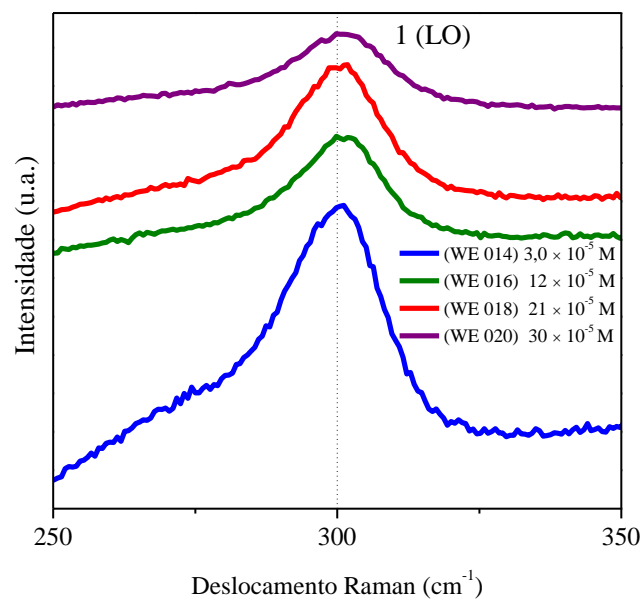
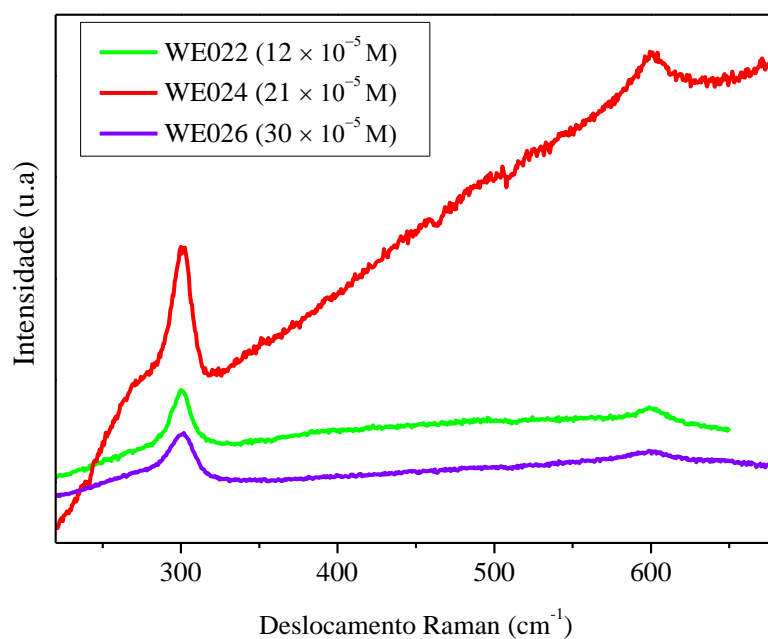


Figura 36 Amplificação da região do modo 1 LO para as amostras da Figura 34 com diferentes concentrações de Edta.

Tabela 8 – Posição dos picos dos espectros Raman e largura à meia altura (FWHM).

Amostra/Concentração de Edta (M)	Picos observados (cm^{-1})			
	1 LO		2 LO	
	Posição	FWHM	Posição	FWHM
WE014 ($3,0 \times 10^{-5}$ M)	398,66	22,37	599,55	36,06
WE016 (12×10^{-5} M)	300,11	18,83	600,02	36,55
WE018 (21×10^{-5} M)	299,59	19,28	600,02	36,46
WE020 (30×10^{-5} M)	299,68	21,48	597,13	53,94

**Figura 37** – Espectros Raman dos filmes crescidos com diferentes concentrações de Edta, submetidos a um tratamento térmico de 400 °C por uma hora no ar, como descrito no texto.

Finalmente, realizamos um tratamento térmico de uma hora no ar, em diferentes temperaturas, para amostras de CdS crescidas com Edta numa concentração de 27×10^{-5} M a 80 °C; os espectros Raman dessas amostras são apresentados na Figura 38. Como podemos observar nessa figura, a temperatura de tratamento térmico que melhor cristaliza o filme é 400 °C, que por sua vez também facilita a emissão. Dessa forma, acreditamos que essa emissão deve vir de algum defeito no filme de CdS ativado pela temperatura.

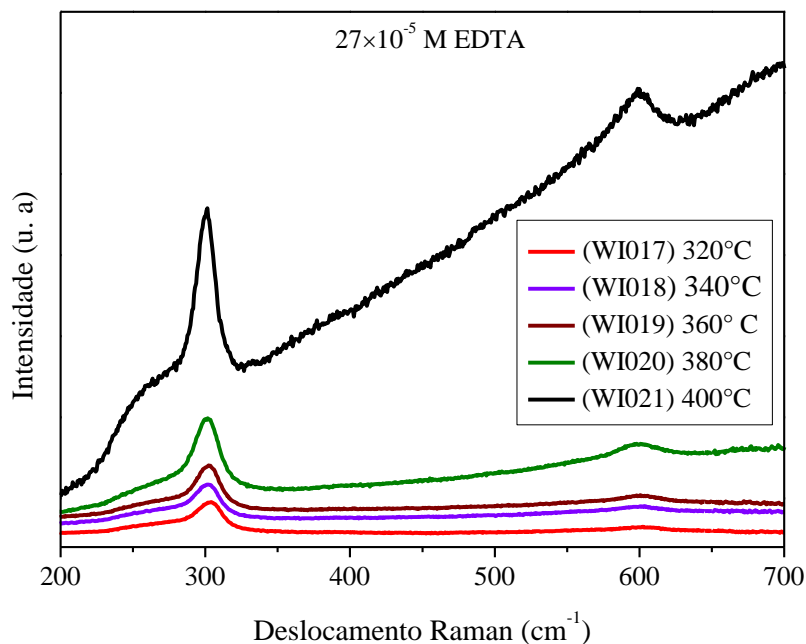


Figura 38 – Espectros Raman de filmes de CdS crescidos por CBD com concentrações de 27×10^{-5} M de Edta, submetidos a tratamento térmico de uma hora em diferentes temperaturas.

Os espectros Raman das Figuras 30, 35 e 36, apresentaram maior intensidade nos picos 1 LO quando os filmes foram crescidos em menores concentração de Edta, mostrando que há mudanças estruturais nos filmes de CdS com o incremento da concentração de Edta. Os difratogramas de raios-X (nas Figuras 21 e 22) corroboram com os resultados destes espectros Raman, pois conforme a tamanho dos grãos (nas Figuras 21 e 22) apresentados na Figura 24, os filmes em menores concentrações de Edta produziram grãos de CdS maiores, e que o tamanho foi reduzido com o aumento da concentração de Edta.

Os espectros Raman da Figura 38 apresentam um aumento gradativo na intensidade do pico 1 LO, indicando um aumento no tamanho dos grãos do filme de CdS com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Esses resultados também são corroborados pelos difratogramas de raios-X das Figuras 21 e 22, e pelos tamanhos dos grãos apresentados na Figura 24; pois, conforme pode ser visto nessa Figura 24, os filmes de CdS obtidos dos banhos com concentração de 27×10^{-5} M de Edta têm um aumento no tamanho dos grãos quando são tratados termicamente (ver Figura 24).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Filmes de CdS foram depositados sobre substrato de vidro através da técnica CBD em solução alcalina usando como fonte de íons de cádmio o CdSO_4 , como fonte de íons de enxofre a tiouréia e para controlar a disponibilidade de íons de Cd^{2+} na solução o Edta. Os filmes são depositados com melhor qualidade quando a temperatura do banho é $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Os filmes de CdS por CBD com diferentes concentrações de Edta foram analisados através da difração de raios-X, espalhamento Raman e espectrometria de transmissão ótica. Os resultados mostraram que os filmes de CdS se cristalizam quando tratados a $300\text{ }^\circ\text{C}$ em estrutura cúbicas com direção preferencial [111], o crescimento do filme nesta direção torna-se menor com o incremento da concentração de Edta na solução do banho. O tamanho dos grãos nos filmes de CdS sofrem modificações com a presença de Edta na solução, sendo que eles são reduzidos com o excesso de Edta no banho químico.

Nos espectros Raman dos filmes de CdS obtidos por CBD aparecem dois picos, um na posição em torno de 300 cm^{-1} e outro em torno de 600 cm^{-1} referente aos fônons 1 LO e 2 LO, respectivamente, sendo este último seu primeiro *overtone*.

Os espectros de transmissão ótica mostram uma boa transmitância em boa parte da região do visível, variando de 75 a 95%. Verificamos que os valores do *gap* sofrem modificações com a temperatura do tratamento térmico e a mudança da concentração de Edta na solução do banho, sendo que os maiores valores são quando os filmes não passam por nenhum processo de tratamento térmico. Os valores do *gap* para os filmes crescidos nas condições que foram descritas neste trabalho apresentam valores em torno de 2,45 eV.

Apesar de não termos realizado diretamente medidas de fotoluminescência, as medidas Raman nos mostraram indiretamente a emissão larga dos filmes de CdS. Essa emissão pode ser perseguida através das medidas Raman, associando às características das amostras obtidas sob diferentes condições experimentais e/ou tratadas termicamente, tais como as amostras aqui estudadas.

Considerando as características dos filmes de CdS obtidas neste trabalho, acreditamos que eles são fortes candidatos para comporem a parte receptoras da radiação em células solares, principalmente com o CdTe e com o CuInS(Se).

TRABALHOS FUTUROS

Como assunto de trabalhos futuros, nós sugerimos:

Verificação das mudanças morfológicas superficiais dos filmes de CdS obtidos pela técnica CBD com diferentes concentrações de Edta e diferentes tratamentos térmicos, através da Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Estudo da influência das variações das concentrações de Edta na espessura do filme de CdS obtido por CBD.

Estudo dos efeitos na morfologia do tratamento térmico em outras atmosferas; por exemplo, em atmosfera de CdCl_2 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BHATTACHARYYA, B. D., Chaudhuri, S. & Pal, K. – *Band gap Optical Transition in Thin Films from reflectance measurements*. Vacuum, vol. 43, p. 313 – 316, 1992.

CABOCLO, G. D., J. A. S. FERNANDES, W. A. PINHEIRO, L. R. CRUZ – *Alterações microestrutural e física em filmes de CdS submetido a tratamento térmico em presença de CdCl₂*. Revista Matéria, vol. 16, n. 1, p. 606 – 612, 2011

CAO. M, L. Li, B.L. Zhang, J. Huang, K. Tang, H. Cao, Y. Sun, Y. Shen – *Influence of substrates on the structural and optical properties of ammonia-free chemically deposited CdS films*. Journal of Alloys and Compounds, vol. 530, p. 81 – 84, 2012.

CARNEIRO, Luiz Carlos Cunha – *Variação da energia do gap em filmes de CdS*. São Paulo, 1996.

DONG W. P. – *Photoluminescence of Nanocrystalline CdS Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition*. Transactions on electrical and electronic Materials, vol. 11, n. 4, p. 170 – 173, 2010.

FALCÃO V. D. – *Fabricação de células solares de CdS/CdTe*. Instituto Militar de Engenharia, Dissertação, 2005.

FEITOSA, A. V, M. A. R. Miranda, J. M. Sasaki, e M. A. Araújo Silva. – *A New Route for preparing CdS thin films by chemical Bath Deposition Using Edta as Ligand*. Brazilian Journal of Physics, vol. 34, p. 656 – 658, 2004.

FILMSCANNER Disponível em: <<http://www.filmscanner.info/>> acesso em: dezembro de 2012.

HANI K., Isaiah O. Oladeji, Guangyu Chai, Lee Chow – *Characterization Of CdS thin Films grown by chemical bath deposition using four different cadmium sources*. vol. 516 , p. 7306 – 7312, 2008.

HEAVES, O. S. – *Optical properties of thin solid films*. ISBN 0-486-66924-6 (pbk), 1991.

JOHN R. FERRARO, Kazuo Nakamoto and Chris W. Brown – *Introductory Raman Spectroscopy*. second edition, Elsevier, 2003.

KARIPER A., E. Guneri, F. Gode, C. Gumus, T. Ozpazan – *The structural, electrical and optical properties of CdS thin films as a function of pH*. Materials Chemistry and Physics, vol. 129, p. 183 – 188, 2011.

KARIPER, A. E. GÜNERI, F. GÖDE, C. GÜMÜŞ – *Effect of ph on the physical properties of cds thin films deposition by CBD*. Chalcogenide Letters, vol. 9, n. 1, p. 27 – 40, 2012.

KITTEL Charles – *Introdução à Física do estado Sólido*. tradução Ronaldo Sérgio de Biasi.- Rio de Janeiro: LTC, 2006.

KLEIN, M.V. e PORTO, S.P.S. – *Multiple-phonon-resonance Raman effect in CdS*. Phys. Rev. Lett., vol. 15, n. 22, p. 782 – 784, 1969.

LABSYNTH - Disponível em: <www.labsynth.com.br> acessado em: abril de 2011.

LADE, S. J., C. D. Lokhande – *Electrodeposition of CdS from non-aqueous bath*. vol. 49, p.160 - 163, 1997.

LEITE, R.C.C. e PORTO, S.P.S., Phys. Rev. Lett. vol. 17, n. 1, p. 10 - 12, 1966.

LIU Q. Q, J. H. Shi, Z. Q. Li, D. W. Zhang, X. D. Li, Z. Sun, L. Y. Zhang, S. M. Huang – *Morphological and stoichiometric study of chemical bath deposited CdS films by varying ammonia concentration*. Physica B, vol. 405, p. 4360 – 4365, 2010.

LRX-UFC, Disponível em: http://www.raiosx.ufc.br/site/?page_id=286&show=slide acesso em: janeiro de 2013.

MAHDI M. A., S. J. Kasem, J. J. Hassen¹, A. A. Swadi, S. K. J.A l-Ani – *Structural and optical properties of chemical deposition CdS thin films*. Int. J. Nanoelectronics and Materials, vol. 2, p. 163 – 172, 2009.

MISHRA S., Ingale A., Roy, U.N., Gupta, A. – *Study of annealing-induced changes in CdS thin films using X-ray diffraction and Raman spectroscopy*. Thin Solid Films, vol. 516, p. 91 – 98, 2007.

NOBEL, Disponível em: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1930/raman-bio.html acessado em junho de 2012.

NUSSENZVEIG, H. M. – *Curso de física básica*. vol. 4. Editora Blücher, 1998.

OPTICS. Org, disponível em: <http://optics.org/news/3/4/21>. Acessado em abril de 2012.

PÉREZ G. Hernández, J. Pantoja-Enríquez, B. Escobar-Morales, D. Martinez-Hernández, L.L. Díaz-Flores, C. Ricardez-Jiménez, N.R. Mathews, X. Mathew – *A comparative study of CdS thin films deposited by different techniques*. Thin Solid Films, 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.092>.

PRABHU, R.R. and M.A. Khadar, – *Study of optical phonon modes of CdS nanoparticles using Raman spectroscopy*, Bulletin of Materials Science, vol. 31, n. 3, p. 511 – 515, 2008

PRADHAN, Basudev; Sharma, Ashwani K.; Ray, Asim K. – *Conduction studies on chemical bath-deposited nanocrystalline CdS thin films*. Journal of Crystal Growth, vol. 304, n. 2, p. 388 – 392, 2007.

PREDA N., M. Enculescu, F. Gherendi, E. Matei, M.E. Toimil-Molares, I. Enculescu – *Synthesis of CdS nanostructures using template assisted ammonia free chemical bath deposition*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 73, p. 1082 – 1089, 2012.

RAMAN, C. V., Krishnan, K. S., *Nature*, vol. 121, p. 501, 1928.

RENEWABLE Disponível em <http://www.renewable-energy-concepts.com/solarenergy/solar-basics.html> acesso em: junho de 2012.

REYNOLDS J. E., *J. Chem. Soc.*, vol. 45, p. 162, 1884.

SÁEZ, R. V. A. – *Chemical bath deposition of Zn(S,O) buffer layers and application in Cd-free chalcopyrite-based thin-film solar cells and modules*. Dissertation Juni 2009.

SAVELLI, M. *et al* – Topics in Applied Physics-V. 31, Springer – Verlag – Berlin Heideberg, N. Y. Cap. 6: p. 213 – 256, 1979.

SEARA, Disponível em: <http://www.seara.ufc.br/especiais/fisica/raman/raman2.htm> acesso em janeiro de 2012.

SENTHIL K, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass. – *Structural and optical properties of CdS thin films*. Applied Surface Science vol. 169 – 170, p. 476 – 479, 2001.

SOLARBUZZ, disponível em: <http://www.solarbuzz.com>. Acessado em abril de 2012.

SOUNDESWARAN S, O. Senthil Kumar, R. Dhanasekaran, – *Effect of ammonium sulphate on chemical bath deposition of CdS thin films Crystal Growth Centre*. Anna University, Chennai-600 025, India, 2004.

SUSTAINABLE Business, disponível em: <http://www.sustainablebusiness.com/index.cfm/go/news.display/id/23506>. Acessado em abril de 2012.

VIGIL O. G., Morales A. A., Cruz G. F., Escamilla M.G. J., Aguilar H. J., Contreras P. G., Sastré J. H., Sánchez E. M., Ramón M.L. G. – *Characterization of CBD–CdS layers with different S/Cd ratios in the chemical bath and their relation with the efficiency of CdS/CdTe solar cells*. Thin Solid Films, vol. 515, p. 6085–6088, 2007.

WIKIPÉDIA, Disponível em http://en.wikipedia.org/wiki/Cubic_crystal_system Acessado em janeiro de 2012.

ANEXOS

ANEXO 1

TABELA DE ORIENTAÇÃO DAS AMOSTRAS

A seguir temos uma tabela contendo o histórico de cada amostra, em todas elas usamos a concentração comum a todas: amônia 2,3 M, CdSO₄ 0,003 M, tiouréia 0,06 M, CINH₄ 0,02 M, Triton X-100 0,025 mL p/ cada banho.

Tabela 9 – Identificação de todas as amostras

Amostra	Concentração Edta (10 ⁻⁵) M	Temperatura de crescimento	Tratamento térmico	Observação
WI004	9	80°C	NÃO	1 CICLO
WI005	15	80°C	NÃO	1 CICLO
WI006	21	80°C	NÃO	1 CICLO
WI007	27	80°C	NÃO	1 CICLO
WI004"	9	80°C	SIM/400°C por 1h	1 CICLO
WI005"	15	80°C	SIM/400°C por 1h	1 CICLO
WI006"	21	80°C	SIM/400°C por 1h	1 CICLO
WI007"	27	80°C	SIM/400°C por 1h	1 CICLO
WI008	27	40°C	SIM/300°C por 1h	1 CICLO
WI009	27	50°C	SIM/300°C por 1h	1 CICLO
WI010	27	60°C	SIM/300°C por 1h	1 CICLO
WI011	27	70°C	SIM/300°C por 1h	1 CICLO
WI012	27	80°C	SIM/300°C por 1h	1 CICLO
WI013	27	80°C	SIM/300°C por 15min	1 CICLO
WI014	27	80°C	SIM/300°C por 30min	1 CICLO
WI015	27	80°C	SIM/300°C por 45min	1 CICLO
WI016	27	80°C	SIM/300°C por 60min	1 CICLO
WI017	27	80°C	SIM/320°C por 1h	1 CICLO
WI018	27	80°C	SIM/340°C por 1h	1 CICLO
WI019	27	80°C	SIM/360°C por 1h	1 CICLO
WI020	27	80°C	SIM/380°C por 1h	1 CICLO
WI021	27	80°C	SIM/400°C por 1h	1 CICLO
WE004	9	80°C	SIM/400°C por 1h	2 CICLOS
WE005	15	80°C	SIM/400°C por 1h	2 CICLOS
WE006	21	80°C	SIM/400°C por 1h	2 CICLOS
WE007	27	80°C	SIM/400°C por 1h	2 CICLOS
WE013	3	80°C	NÃO	1 CICLO
WE015	12	80°C	NÃO	1 CICLO
WE017	21	80°C	NÃO	1 CICLO
WE019	30	80°C	NÃO	1 CICLO
WE014	3	80°C	SIM/300°C por 1h	1 CICLO
WE016	12	80°C	SIM/300°C por 1h	1 CICLO
WE018	21	80°C	SIM/300°C por 1h	1 CICLO
WE020	30	80°C	SIM/300°C por 1h	1 CICLO
WE022	12	80°C	SIM/400°C por 1h	1 CICLO
WE024	21	80°C	SIM/400°C por 1h	1 CICLO
WE026	30	80°C	SIM/400°C por 1h	1 CICLO

ANEXO 2

SEGURANÇA NO LABORATÓRIO COM OS REAGENTES

Abaixo listamos as informações de segurança dos reagentes que foram utilizados para a formação dos filmes finos de CdS. Devidos alguns serem perigosos; apresentamos os cuidados para manusear, medidas de primeiros socorros além de informações complementares.

Os dados aqui contidos são fornecidos com boa fé e a título orientativo, baseados no sítio do fabricante dos produtos. Apesar de serem dignas de confiança, não podemos nos responsabilizar pela sua exatidão. Recomendamos, sejam feitas as devidas avaliações pelo usuário.

1. Identificação do produto

Nome do Produto: CLORETO DE AMÔNIO

Fórmula: NH_4Cl) P.M.: 53,49

2. Identificação de perigos

- Perigos mais importantes: Não perigoso
- Efeitos do produto
- Efeitos adversos à saúde humana: Pode causar irritação na pele, olhos e aparelho respiratório, perigoso se inalado ou ingerido.
- Perigos específicos: Não Combustível
- Principais sintomas: Irritação
- Classificação de perigo do produto químico: Não perigoso
- Elementos apropriados da rotulagem: Não perigoso

3. Medidas de primeiros-socorros

- Medidas de primeiros socorros
- Inalação: Remover para local ventilado.
- Contato com a pele: Lavar com bastante água corrente. Retirar as roupas contaminadas.
- Contato com os olhos: Lavar com bastante água, por 15 min.. Consultar um oftalmologista.
- Ingestão: Beber bastante água. Se necessário procurar auxílio médico.
- Ações que devem ser evitadas: Não dê nada para beber se a vítima estiver inconsciente, não induza o vômito e não deixar sem atenção.
- Proteção para o prestador de socorros: Utilizar óculos de segurança, luvas de nitrilo e máscara contra pó
- Notas para o médico: Tratamento sintomático. Não há antídoto específico. Direcionar o tratamento de acordo com os sintomas e condições clínicas do paciente.

4. Controle de exposição e proteção individual

- Parâmetros de controle específicos
- Limites de exposição ocupacional: ACGIH TLV – TWA: 10 mg /m³. / TLV – STEL: 20 mg / m³.
- Medidas de controle de engenharia: Manipular o produto em local com boa ventilação natural ou mecânica, de forma a manter a concentração de vapores/poeiras inferior ao limite de tolerância
- Equipamento de proteção individual apropriado
- Proteção dos olhos/face: Óculos de segurança.
- Proteção da pele e do corpo: Avental de napa e luvas de nitrilo.
- Proteção respiratória: Máscara contra pó.
- Precauções especiais: Manipular o produto em local com boa ventilação natural ou mecânica. Manter chuveiros e lava-olhos.

5. Propriedades físico-químicas

- Aspecto: sólido, incolor
- Odor: inodoro
- pH: 4,5 – 5,5
- Ponto de ebulição: 520°C
- Limite inferior/superior de inflamabilidade: Não disponível
- Pressão de vapor: 1,0 mmHg a 160,4 °C
- Densidade de vapor: 1,9 (ar = 1).
- Solubilidade: em água : 372 g/L / em etanol: 20 g/l / em acetona: quase insolúvel / em éter: quase insolúvel
- Coeficiente de partição – n-octanol/água: Não disponível

1. Identificação do produto

- Nome do produto: ÁCIDO SULFÚRICO
- Fórmula: H₂SO₄ P.M.: 98,08

2. Identificação de perigos

- Perigos mais importantes: Corrosivo
- Efeitos do produto
- Efeitos adversos à saúde humana: O Ácido Sulfúrico é muito corrosivo para pele, olhos, aparelho digestivo e trato respiratório. O contato com os olhos causa graves queimaduras, que podem culminar com perda da visão. Em contato com a pele pode causar irritação moderada a serias lesões, em função da concentração e do tempo de ação. Na ingestão causa queimaduras graves. A inalação de vapores de Ácido Sulfúrico pode causar irritação.
- Efeitos ambientais: Pode contaminar cursos de águas, tornando-os impróprios para uso em qualquer finalidade.
- Perigos físicos e químicos: O Ácido Sulfúrico pode reagir violentamente com combustíveis orgânicos e bases fortes. É corrosivo para papéis e roupas, reage com água liberando calor.
- Perigos específicos: O produto reage com água formando tóxicos e corrosivos. Contato com a água pode causar liberação violenta de calor.
- Classificação de perigo do produto químico: Corrosivo
- Elementos apropriados da rotulagem: Perigo. Causa queimadura severa à pele e dano aos olhos. Após o contato com a pele, lavar imediatamente com água. Após o contato com os olhos lavar imediatamente com água.

3. Medidas de primeiros-socorros

- Medidas de primeiros socorros
 - Inalação: Remover para local ventilado. Se não estiver respirando, aplicar respiração artificial. Chamar um médico imediatamente.
 - Contato com a pele: Lavar imediatamente com água corrente até remoção do ácido. Pode então ser aplicado uma solução de bicarbonato de sódio a 5%. No caso de bolhas, procurar um médico.
 - Contato com os olhos: Lavar imediatamente com água corrente por 15 min. Aplicar um tampão e procurar um médico.
- TAMPÃO: pH da solução = 6,8 – 7,0 30 g de fosfato de potássio monobásico 220 g de fosfato de sódio bibásico água suficiente para 1 litro. Para ser aplicado localmente, lavagem da boca e para irrigação dos olhos após lavagem aquosa.
- Ingestão: Aspiração, lavagem ou eméticos não devem ser usados. O tratamento consiste em diluir o ácido e aliviar a dor. Largas quantidades de água ou leite devem ser ingeridos. Hidróxido de alumínio ou magnésio pode ser administrado.
 - Ações que devem ser evitadas: Não administrar nada oralmente ou provocar o vômito em vítima inconsciente ou com convulsão.
 - Proteção para o prestador de socorros: Óculos de segurança, bota de PVC, avental de napa, luvas de viton e máscaras para gases ácidos.
 - Notas para o médico: Irritante à pele, mucosa, olhos e trato respiratório. Pode causar edema agudo do pulmão. Recomenda-se assistência respiratória e tratamento sintomático.

4. Controle de exposição e proteção individual

- Parâmetros de controle específicos
- Limites de exposição ocupacional: Não fixado na legislação brasileira. Sugerido: 1 mg/m³ para 40 horas semanais (ACGIH).
- Outros limites e valores: Insalubridade: Grau médio (NR-15 anexo 13 – Portaria 3.214/78).

- Medidas de controle de engenharia: Utilização dos EPI's recomendados durante o manuseio do produto, prover exaustão dos vapores na sua fonte de emissão, bem como a ventilação geral dos locais.
- Equipamento de proteção individual apropriado.
- Proteção dos olhos/face: Óculos de segurança
- Proteção da pele e do corpo: Uniforme em brim, bota de PVC, avental de napa, luvas de viton.
- Proteção respiratória: Máscaras para gases ácidos
- Precauções especiais: Toda área onde o produto for manuseado ou estocado deve ter chuveiro de emergência e lava-olhos.

5. Propriedades físico-químicas

- Aspecto: Líquido límpido, pesado, incolor
- Odor: forte
- pH: (solução com 49g/l de água): 0,3 (a 25 °C)
- Ponto de fusão: ~ - 15°C
- Ponto de ebulição inicial: ~ 310°C
- Inflamabilidade: Não inflamável Limite inferior/superior de inflamabilidade ou explosividade: Não inflamável
- Pressão de vapor: ~ 0,0001 hPa (20 °C)
- Densidade de vapor: ~3,4
- Densidade: 1,840
- Solubilidade: Solúvel: em água e etanol (libera muito calor)
- Temperatura de decomposição: ~ 338°C

1. Identificação do produto

- Nome do produto: E.D.T.A. SAL DISSODICO DIHIDRATADO
- Fórmula: $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ P.M.: 372,24

2. Identificação de perigos

Produto não perigoso.

3. Medidas de primeiros-socorros

- Inalação: Remover para local ventilado
- Contato com a pele: Lavar com bastante água. Retirar a roupa contaminada.
- Contato com os olhos: Lavar com bastante água.
- Ingestão: Tomar bastante água. Procurar auxílio médico.

4. Controle de exposição e proteção individual

- Equipamento de proteção individual apropriado:
- Proteção respiratória: máscara contra pós.
- Proteção das mãos: luvas de nitrilo
- Proteção dos olhos: óculos de proteção
- Medidas de higiene: Depois do término do trabalho, lavar as mãos e rosto. Retirar as roupas contaminadas.

5. Propriedades físico-químicas

- Forma: solido
- Cor: branco
- Odor: inodoro
- pH: 4 - 5
- Temperaturas específicas ou faixas de temperaturas nas quais ocorrem mudanças de estado físico:
- Temperatura de fusão: 252°C
- Solubilidade: em água: 100 g/L

1. Identificação do produto

- Nome do produto: TIOURÉIA
- Fórmula: H_2NCSNH_2 P.M.: 76,12

2. Identificação de perigos

- Perigos mais importantes: Tóxico
- Efeitos do produto
- Efeitos adversos à saúde humana: A ingestão do produto pode causar efeitos nocivos ao organismo

- Efeitos ambientais: Tóxico para o organismo aquático
 - Perigos específicos: Combustível
 - Principais sintomas: Náuseas, vômitos.
 - Classificação de perigo do produto químico: Produto Tóxico
 - Elementos apropriados da rotulagem: Perigo. Tóxico se inalado. Em caso de acidente por inalação, remova a vítima para local ventilado.
- Tóxico também por ingestão e contato com a pele. Em caso de derramamento, absorver em estado seco, recolher o resíduo para limpeza Posterior

3. Medidas de primeiros-socorros

- Medidas de primeiros socorros.
- Inalação: Remover para local ventilado.
- Contato com a pele: Lavar com água corrente. Retirar as roupas contaminadas
- Contato com os olhos: Lavar com bastante água, por 15 min.
- Ingestão: Beber bastante água, provocar o vômito. Procurar auxílio médico.
- Ações que devem ser evitadas: Não inalar os pós. Evitar o contato com o produto.
- Proteção para o prestador de socorros: Utilizar óculos de segurança, luvas de nitrilo e máscara contra pós.
- Notas para o médico: Tratamento sintomático. Não há antídoto específico. Direcionar o tratamento de acordo com os sintomas e condições clínicas do paciente.

4. Controle de exposição e proteção individual

- Parâmetros de controle específicos
- Limites de exposição ocupacional: Não disponível
- Medidas de controle de engenharia: Manipular o produto em local com boa ventilação natural ou mecânica, de forma a manter a concentração de vapores/poeiras inferior ao limite de tolerância.
- Equipamento de proteção individual apropriado
- Proteção dos olhos/face: Óculos de segurança
- Proteção da pele e do corpo: Luvas de nitrilo
- Proteção respiratória: Máscara contra pós.
- Precauções especiais: Manipular o produto em local com boa ventilação natural ou mecânica. Manter chuveiros e lava-olhos de emergência nos locais onde haja manipulação do produto.

5. Propriedades físico-químicas

- Aspecto: sólido, cristal, branco
- Odor: Próprio
- pH: 6,0 – 8,0
- Ponto de fusão: 174 - 177°C
- Solubilidade: em água: 137 g/L

1. Identificação do produto

- Nome do produto: TRITON X-100
- Fórmula: $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ P.M.: -----
- Sinônimo: Éter mono[p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenílico] de polietilenglicol, Éster octilfenólico de decaetilenglico

2. Identificação de perigos

- Perigos mais importantes: Corrosivo
- Efeitos do produto
- Efeitos adversos à saúde humana: Nocivo se ingerido. Pode causar irritações. Risco de lesões oculares graves. Evitar contato com a pele e roupas.
- Efeitos ambientais: Facilmente biodegradado
- Perigos específicos: Combustível
- Principais sintomas: Irritações
- Classificação de perigo do produto químico: Substâncias perigosas diversas
- Elementos apropriados da rotulagem: Perigo. Tóxico para a vida aquática, com efeitos prolongados. Após o contato com a pele, lavar com água corrente. Após o contato com os olhos lavar com bastante água. Em caso de derramamento, absorver em estado seco, recolher o resíduo para limpeza posterior.

3. Medidas de primeiros-socorros

- Medidas de primeiros socorros
- Inalação: Remover para local ventilado.
- Contato com a pele: Lavar abundantemente com água. Retirar as roupas contaminadas.
- Contato com os olhos: Lavar com bastante água, por 15 min.. Procurar um oftalmologista.
- Ingestão: Beber bastante água. Não induzir o vômito. Chamar imediatamente o médico.
- Ações que devem ser evitadas: Não inalar os vapores.
- Proteção para o prestador de socorros: Óculos de segurança, avental de napa, luvas de butilo e máscaras semi facial para vapores químicos.
- Notas para o médico: Tratamento sintomático. Não há antídoto específico. Direcionar o tratamento de acordo com os sintomas e condições clínicas do paciente.

4. Controle de exposição e proteção individual

- Parâmetros de controle específicos
- Medidas de controle de engenharia: Utilização dos EPI's recomendados durante o manuseio do produto, prover exaustão dos vapores na sua fonte de emissão, bem como a ventilação geral dos locais.
- Equipamento de proteção individual apropriado.
- Proteção dos olhos/face: Óculos de segurança.
- Proteção da pele e do corpo: Luvas de butilo.
- Proteção respiratória: Máscaras semi facial para vapores químicos.
- Precauções especiais: Utilização dos EPI's recomendados no manuseio do produto, prover exaustão dos vapores na sua fonte de emissão bem como a ventilação dos locais.

5. Propriedades físico-químicas

- Aspecto: Líquido, viscoso, amarelo a leve amarelado
- Odor: Próprio
- pH (SOL. 1% / ÁGUA / 25°C): 6,0 – 8,0
- Ponto de fusão: Não disponível
- Ponto de ebulição: > 200°C
- Inflamabilidade: 251°C
- Pressão de vapor: < 1mm Hg a 20°C;
- Densidade / 20°C: 1,064 – 1,067
- Solubilidade: em água: solúvel

Deus seja Louvado