

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

*Análise Estrutural de Filmes Finos de
CdTe por Meio de Espectroscopia de
Absorção de Raios-X*

Isaias Pereira Coelho

Dissertação de Mestrado

D
535.5352
C616a

N.Cham D 535.5352 C616a

Autor: Coelho, Isaias Pereira

Título: Análise estrutural de filmes fin



BCF

Fortaleza

26 de Julho de 2004

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Isaias Pereira Coelho

*Análise Estrutural de Filmes Finos de
CdTe por Meio de Espectroscopia de
Absorção de Raios-X*

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Marcos Antônio Araújo Silva

Co-orientador:

Wladimir Hernandez Flores

Fortaleza

26 de Julho de 2004

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C616a Coelho, Isaias Pereira.
Análise estrutural de filmes finos de CdTe por meio de espectroscopia de absorção de raios-x / Isaias Pereira Coelho. – 2004.
69 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2004.

Orientação: Prof. Dr. Marcos Antônio Araújo Silva.
Coorientação: Prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores.

1. Análise espectral. 2. Raios X - Difração. 3. Filmes finos. I. Título.

CDD 530



Universidade Federal do Ceará
Centro de Ciências
Curso de Pós-Graduação em Física

Análise estrutural de filmes finos de CdTe por
meio de espectroscopia de absorção de raios-X

Isaias Pereira Coelho

Dissertação submetida ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Banca Examinadora:

Dr. Marcos Antônio Araújo Silva
Orientador - UFC

Dr. Wladimir Hernandez Flores
Co-Orientador - UFC

Dr. João Guilherme Nogueira Matias
UVA

Aprovada em 26 de julho de 2004

*A meus pais Natanael e Francisca
e aos meus irmãos Itamar, Illa,
Isamar e Isa.*



Agradecimentos

A Deus acima de tudo, por ter me dado forças para vencer.

A meus pais por: amor, dedicação, apoio incondicional, lições de vida, confiança e presença constante, essenciais em minha vida.

A meus irmãos pelo amor, amizade, carinho e cuidado que sempre tiveram comigo.

Ao prof. Marcos Antonio Araújo Silva pela orientação, confiança e amizade.

Ao prof. Wladimir Hernandez Flores por sua grande ajuda na realização desse trabalho, ensinamentos e amizade.

Ao prof. João Guilherme Nogueira Matias pelas sugestões dadas a este trabalho e companheirismo.

Ao Laboratório de Filmes e Finos e o de Optoeletrônica do Depto. de Física da UFC.

Ao Laboratório de Raios-X do Depto. de Física da UFC.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais do Depto. de Engenharia Mecânica e Produção da UFC pelas medidas do MEV.

Ao Depto. de Física da UFC pela fácil convivência a mim proporcionada.

Aos funcionários da secretaria do depto. de física e pós-graduação em física da UFC, Elias, Creuza, Vera, Dona Luíza, Dona Isantina, Rejane e Ana Cleide, pela dedicação e apoio nas tarefas burocráticas relacionadas com o curso.

A todos os professores do Depto. de Física da UFC por contribuir direta e indiretamente com minha formação acadêmica.

À técnica de laboratório, Sra. Joana Umberlinda C. Coutinho, pela ajuda nos trabalhos laboratoriais e ao Paulo (da química) pela ajuda no trabalho com a eletrodeposição e os MEV.

A todos os alunos da Pós-Graduação em Física, pelo companheirismo.

Aos meus grandes companheiros e amigos de laboratório Leonardo e Adefran pela amizade, ajuda e as conversas informais muito agradáveis.

Aos meus amigos do peito: Célio, Roberval, Eder, Waldecir, Tayroni e Cristiano, pela ajuda constante nos momentos difíceis, a grande amizade que recebi, e todos os momentos de alegria compartilhados.

Resumo

Neste trabalho, foi estudado a estrutura de filmes finos de CdTe eletrodepositados a partir de uma solução aquosa contendo $CdSO_4$ e TeO_2 , para diferentes tempos de deposição. As técnicas usadas para a caracterização estrutural foram: absorção de raios-X, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A densidade de corrente e o potencial usados na eletrodeposição forneceram uma espessura reduzida, mesmo para os filmes de 120 minutos, que foi o maior tempo de deposição. Os resultados do MEV revelaram que os tempos de crescimento usados nesse trabalho não foram suficientes para “esconder” a estrutura global do substrato de titânio usado. Os resultados de EDX revelaram a presença de Cd e Te numa proporção não estequiométrica, e também a presença de oxigênio foi constatada. Os resultados de difração de raios-X constataram a formação de $CdTe$ com simetria cúbica, mas com duas fases distintas, a primeira pertencente ao grupo $F\bar{4}3m$ e a segunda ao grupo $Fm\bar{3}m$. Usando o pico [200] mais intenso, as dimensões médias dos grãos dos policristais foram determinadas, fornecendo valores da ordem de $10nm$, para todos os tempos de crescimento. As medidas de absorção de raios-X forneceram as distâncias médias entre primeiros vizinhos para os átomos de telúrio. Foi constatado uma presença de átomos de oxigênio tanto na vizinhança do cádmio como do telúrio, que diminui com o aumento do tempo de deposição como consequência da redução da razão superfície/volume do filme depositado.

Abstract

In this work, the structure of CdTe electrodeposited thin films from an aqueous solution was studied with $CdSO_4$ and TeO_2 contents, for different deposition times. The used techniques for the structural characterization had been: X-rays absorption, X-rays diffraction and scan electronic microscopy (SEM). The used current density and potential in the electrodeposition had supplied a reduced thickness, same for the films with bigger time of deposition, 120 minute. The used times of growth in this work had not been enough for "hide" the global structure of the used titanium substratum. The EDX results had disclosed to the presence of Cd and Te in a not stoichiometric ratio, and also the oxygen presence was evidenced. The results of X-rays diffraction had evidenced the formation of $CdTe$ with cubic symmetry, but with two distinct phases, first pertaining to the group $F\bar{4}3m$ and second to the group $Fm\bar{3}m$. By using the more intense peak [200], the average size of the grains of the polycrystals had been determined, supplying values of the order of $10nm$, for all the growth times. The measures of X-rays absorption had supplied the average distances between first neighbors tellurium atoms. One strong presence of oxygen atom was evidenced in such a way in the neighborhood of the cadmium as a the tellurium, that it diminishes with the increase of the deposition time as result of the reduction of the surface/volume ratio of the deposited film.

*Porque melhor é a sabedoria do que os rubis; e
tudo o que mais se deseja não se pode comparar
com ela.*

- Provérbios 8:11 -

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1	Introdução	p. 14
2	Eletrodeposição	p. 17
2.1	Introdução	p. 17
2.2	Células eletroquímicas e reações	p. 17
2.2.1	Processos Farádicos e Não-Farádicos	p. 20
2.3	A natureza da interface Eletrodo/Eletrólito	p. 20
2.3.1	Descrição da dupla camada elétrica	p. 21
2.4	A técnica de eletrodeposição	p. 22
2.5	Eletrodeposição de telureto de cádmio	p. 26
2.5.1	O filme de CdTe	p. 26
2.5.2	O substrato	p. 27
2.5.3	Voltametria	p. 28
2.5.4	Evolução temporal da corrente	p. 29
2.5.5	Mecanismo de formação do CdTe	p. 29
2.5.6	Experimental	p. 30
2.5.6.1	A célula eletroquímica usada no crescimento	p. 31
3	Absorção e difração de raios X	p. 33
3.1	Introdução	p. 33
3.2	Absorção de raios-X	p. 34
3.3	EXAFS	p. 38
3.3.1	A Equação EXAFS	p. 39
3.3.2	Análise dos dados EXAFS	p. 42
3.4	XANES	p. 45
3.4.1	Linhas Brancas	p. 46
3.5	Experimental	p. 47

3.6	Difração de raios-X	p. 48
3.6.1	Determinação do tamanho de grão	p. 50
3.6.2	Experimental	p. 50
4	Resultados e Discussões	p. 51
4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	p. 51
4.2	Difração de Raios-X	p. 54
4.3	Absorção de Raios-X: XANES	p. 56
4.4	Absorção de Raios-X: EXAFS	p. 58
5	Conclusões e Perspectivas	p. 66
5.1	Conclusões	p. 66
5.2	Perspectivas	p. 67
	Referências	p. 68

Lista de Figuras

2.1	Célula eletroquímica com seus componentes.	p. 18
2.2	Representação dos processos de (a) redução e (b) oxidação de uma espécie A na solução.	p. 19
2.3	Modelo da dupla camada elétrica	p. 22
2.4	Etapas do processo de eletrodeposição.	p. 24
2.5	Diagramas de bandas de um metal (a) e de um semicondutor tipo-n (b). Ambos em contato com uma solução eletrolítica sem a aplicação de um potencial externo.	p. 25
2.6	Diagramas de bandas de um metal (a) e de um semicondutor tipo-n (b). Ambos em contato com uma solução eletrolítica submetido a um potencial externo.	p. 26
2.7	Estrutura cristalina do CdTe: cúbica do tipo ZnS. Círculos escuros, átomos de cádmio; círculos claros, átomos de telúrio.	p. 27
2.8	Voltametria cíclica do CdTe depositado num substrato de titânio.	p. 28
2.9	Evolução de corrente típico de CdTe crescido sobre titânio.	p. 29
2.10	Arranjo experimental usado na eletrodeposição.	p. 32
3.1	Seção de choque, σ , por átomo de chumbo em função da energia do fóton incidente. O comportamento geral é de decréscimo da seção de choque com a energia. As discontinuidades são as bordas de absorção do material [Eisberg and Resnick, 1979]. σ_E , σ_{FE} e σ_{PR} são as seções de choque por espalhamento Compton, efeito fotoelétrico, e produção de pares, respectivamente	p. 34
3.2	Representação esquemática do aparato experimental utilizado para obter um espectro de absorção utilizando radiação síncrotron.	p. 36
3.3	Espectro de absorção de raios-X na borda K do Fe mostrando a separação das regiões XANES e EXAFS.	p. 37

3.4	Representação do processo de espalhamento simples na região EXAFS. A onda emergente (linha cheia), proveniente do átomo central, propaga-se em direção aos átomos vizinhos. As ondas retro-espalhadas (linhas finas) modificam a função de onda no átomo central e originam a oscilação EXAFS.	p. 38
3.5	Diferentes etapas do processo de análise do espectro EXAFS. (a) Espectro de absorção do Co, (b) espectro normalizado e convertido para o espaço k obtido com a equação 3.4, (c) sinal, $\chi(k)$, extraído do espectro e (d) TF do sinal $\chi(k)$	p. 43
3.6	(a) TF inversa do primeiro pico, delimitado pelas barras na fig. 3.5(d), da TF do espectro de Co. A linha teórica é obtida pelo ajuste com a equação 3.6, utilizando os parâmetros atômicos extraídos do Co padrão. (b) Fase e (c) amplitude extraídas do sinal EXAFS da primeira esfera de coordenação do Co padrão.	p. 44
3.7	Espectro de absorção na borda L do Ta. Para comparação, a estrutura fina de absorção na borda L_{III} é recolocada sobre as bordas L_I e L_{II}	p. 47
3.8	Esquema da montagem experimental utilizada nas medidas de absorção na região de raios-X duros.	p. 48
3.9	Difração de raios-X por um cristal.	p. 49
4.1	Fotogramas das amostras crescidas num potencial de $-0,5$ V x ESC nos tempos de 15 min. em (a), 30 min. em (b), 60 min. em (c), 90 min. em (d) e 120 min. em (e), com ampliação de 2.000 vezes.	p. 52
4.2	Fotogramas das amostras crescidas em 15 min. (a), e 120 min. (b), com uma magnificação de 10.000 vezes.	p. 53
4.3	Difratograma da amostra depositada no potencial de $-0,5$ V x ESC durante 120 minutos.	p. 54
4.4	Difratograma das amostras depositada no potencial de -0.5 V x ESC durante (a) 15 min.; (b) 30 min.; (c) 60 min.; (d) 90 min.	p. 55
4.5	Espectro de absorção na borda L_I do cádmio.	p. 57
4.6	Espectro de absorção na borda e L_{III} do telúrio.	p. 57
4.7	Espectro dos óxidos $\alpha - TeO_2$ e TeO_3	p. 58
4.8	Oscilações de EXAFS do cádmio com peso k^0 para diferentes tempos de deposição.	p. 59
4.9	Amplitude de retro-espalhamento para pares com Cd	p. 59

4.10	Oscilações de EXAFS do telúrio com peso k^0 para diferentes tempos de deposição.	p.60
4.11	Amplitude de retro-espalhamento para pares com <i>Te</i>	p.60
4.12	Magnitude das Transformadas de Fourier dos $\chi(k)$ do <i>Te</i> . As transformadas são deslocadas verticalmente para uma melhor visualização. . . .	p.62
4.13	Transformadas de Fourier com pesos 1 e 3 para os EXAFS do Te das amostras depositadas em 120 min. e 90 min..	p.63
4.14	Transformada de Fourier inversa para primeiro e segundo pico das (a) amostra de 30 min. e (b) 90 min., depositadas num potencial de $-0.5 V$ x ESC.	p.64

Lista de Tabelas

- 4.1 Composições em percentual atômico das amostras usadas nesse trabalho. p. 53
- 4.2 Tamanho de Grão e Espessura das Amostras p. 56
- 4.3 Parâmetros estruturais ajustados para os sinais das transformadas inversas do primeiro e segundo pico da transformada de Fourier. p. 64

1 Introdução

Filmes finos de CdTe têm sido de grande interesse científico. Do ponto de vista tecnológico esse material tem atraído os pesquisadores pois possuem inúmeras aplicações, tais como, em dispositivos optoeletrônicos e fotovoltaicos. O seu *gap* de energia (1,45 eV) está dentro da região visível do espectro de luz solar e coincide com a máxima eficiência teórica para células solares, isso o torna bastante atraente na busca de fontes renováveis de energia. Além de poder ser obtido tanto tipo-*n* como tipo-*p*, dependendo das condições de crescimento.

Normalmente as propriedades de um material na forma de filme diferem substancialmente das propriedades do mesmo material na sua forma *bulk*, devido à influência da superfície; a relação superfície/volume é muito maior no caso do filme. As propriedades dos filmes também dependem de sua forma de obtenção, e a correlação entre as condições de deposição e a composição e propriedades estruturais dos filmes não são bem compreendidas. Existem várias técnicas usadas na preparação de filmes. Filmes finos policristalinos de CdTe podem ser obtidos por várias técnicas de crescimento, tais com evaporação térmica [Gang, 1963; Kawai, 1983], sputtering [Shao, 1997] e eletrodeposição [Qi, 1996]

A eletrodeposição, que foi a técnica usada neste trabalho para a obtenção das amostras, é uma técnica bastante versátil. Ela possibilita o controle de varios parâmetros envolvidos, e por não precisar de um sistema de vácuo, o seu custo de implementação é baixo, tornando-a uma das técnicas de preparação de filmes mais baratas. Ela pode ser usada para o crescimento de filmes de grandes áreas, tendo por isso, considerável potencial para uso em escala industrial.

O conhecimento estrutural dos filmes e sua relação com as condições de eletrodeposição é de fundamental importância para a reprodutividade e viabilização de suas aplicações.

A difração de raios-X é a técnica mais importante e popular na caracterização estrutural de materiais, podendo nos dar informações como, indentificação das fases, o tamanho de grãos para materiais policristalinos, a presença e determinação de microtensões, a estrutura cristalina do material.

A técnica de absorção de raios-X é uma ferramenta muito poderosa no estudo estrutural de materiais. Devido a sua seletividade atômica, ela permite a investigação da ordem estrutural local de um dado átomo em uma matriz complexa, a determinação de sua estrutura eletrônica, o conhecimento de sua estrutura anisotrópica, tanto geométrica como magnética. Essa quantidade de informação é obtida pela combinação de estudos próximo da borda de absorção (XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure) e da estrutura fina oscilatória estendida acima da borda (EXAFS: Extend X-ray Absorption Fine Structure). Esta técnica está intimamente ligada às fontes de luz síncrotron, devido à necessidade de um espectro contínuo de luz policromática na região energética dos raios-X e de alta intensidade.

Neste trabalho foi estudado a estrutura de filmes finos de CdTe eletrodepositados a partir de uma solução aquosa contendo $CdSO_4$ e TeO_2 , para diferentes tempos de deposição. Os filmes usados nesse trabalho foram obtidos no Laboratório de Filmes Finos e no Laboratório de Optoeletrônica do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC). As técnicas usadas para a caracterização estrutural foram: absorção de raios-X, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As medidas de absorção foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, SP, no mês de outubro de 2003, sob o Projeto D04B - XAS1 - 2000. As medidas de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC. As medidas de MEV foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) do Departamento de Engenharia Mecânica e Produção da UFC.

No capítulo 2 apresentamos os princípios que fundamentam a técnica de eletrodeposição. Conceitos básicos de eletroquímica, as células eletroquímicas e suas reações são explorados. A natureza da interface eletrodo/eletrólito (metal/solução) é discutida. Ainda nesse capítulo, descrevemos a técnica de eletrodeposição e os processos que nela ocorrem. Por último falamos da eletrodeposição do CdTe, seu mecanismo de formação e o procedimento experimental usado na preparação dos filmes.

No capítulo 3 introduzimos os conceitos básicos da absorção e difração de raios-X usadas na caracterização dos filmes, assim como o método de análise e o procedimento experimental de cada uma.

No capítulo 4 apresentamos os resultados obtidos e as discussões pertinentes a cada resultado. Mostraremos primeiro os resultados obtidos com o MEV e EDX. A seguir, os difratogramas das amostras, o cálculo do tamanho de grão e as espessuras das amostras são apresentados. Os resultados de absorção, começando com os XANES das bordas, L_I do cádmio e L_{II} e L_{III} do telúrio, onde foi feita uma análise qualitativa dos espectros

são mostrados e discutidos. Em sequência, apresentamos os EXAFS para o cádmio e o telúrio, as transformadas de Fourier que nos permitem isolar as oscilações correspondentes, e a transformada inversa para o telúrio (não foi possível fazer a transformada inversa para o cádmio, devido a baixa qualidade do sinal). Com a transformada inversa podemos fazer os ajustes das curvas e extraírmos as informações de número de vizinhos (N), distância da esfera de coordenação (R) e o fator de desordem de Debye-Waller (σ).

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões e perspectivas de trabalhos futuros.

2 *Eletrodeposição*

2.1 Introdução

A eletrodeposição é uma técnica que por muito tempo foi usada para o recobrimento de materiais, com finalidade artística e de evitar corrosão. Essa técnica tem sido usada, com sucesso, para a produção de filmes finos e multicamadas [Schwarcher, 1996]. A eletrodeposição já é uma técnica inserida dentro dos processos de preparação de novos materiais participando ativamente da evolução do conhecimento e apresenta respostas a diversas necessidades tecnológicas. O baixo custo e a simplicidade experimental tornam a eletrodeposição bastante atraente, e a possibilidade de controle dos parâmetros experimentais envolvidos a tornam bastante versátil. A eletrodeposição está fundamentada na eletroquímica, portanto para um melhor entendimento da técnica faz-se necessário um conhecimento dos processos eletroquímicos envolvidos.

Nesse capítulo vamos introduzir alguns conceitos básicos necessários para a compreensão da técnica de eletrodeposição, assim como vamos descrever o processo de eletrodeposição do sistema telureto de cádmio (CdTe), que é o material estudado nesse trabalho.

2.2 Células eletroquímicas e reações

Os primeiros estudos eletroquímicos datam de 1786 e foram realizados por Galvani. Ele observou que uma perna de rã movia-se quando a ela se aplicava uma diferença de potencial elétrico. Um dos pólos do elemento de descarga elétrica era fixado no nervo e o outro no músculo. Galvani imaginava que o sistema formava um capacitor, descarregando a sua eletricidade na perna da rã. Mais tarde Volta verificou que o tecido da perna da rã permitia a passagem de eletricidade, explicando assim o fenômeno. Nessa época já eram conhecidos os condutores metálicos e, portanto, o novo condutor foi definido como sendo um condutor eletrolítico. Seguiu-se imediatamente a eletrólise da água, envolvendo a liberação de hidrogênio e oxigênio (Nicholson e Carlisle em 1800). Finalmente em 1835 surgiram as leis de Faraday, que continuam sendo válidas até hoje. Foi Faraday quem introduziu termos eletroquímicos como íons, cátions, ânions, eletrodo, eletrólito, etc.

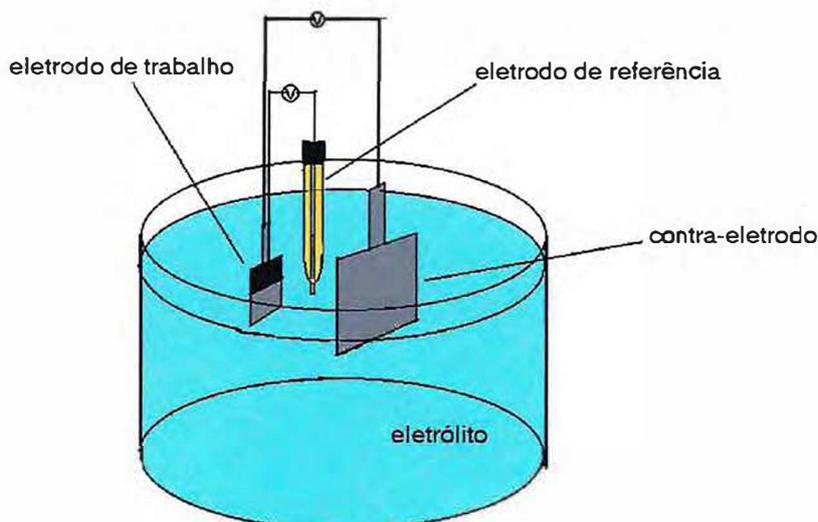


Figura 2.1: Célula eletroquímica com seus componentes.

Um sistema eletroquímico deve ser composto de no mínimo, dois eletrodos (que são os condutores eletrônicos) imersos em um eletrólito (que transporta os íons). Normalmente faz-se necessário um terceiro eletrodo que serve como referência para medir o potencial no eletrodo de trabalho. Para os filmes eletrodepositados neste trabalho, o eletrodo de referências foi o Eletrodo Saturado de Calomelano (ESC). Na figura 2.1 está representado uma célula eletroquímica de três eletrodos usada na eletrodeposição. Os eletrodos e o eletrólito são os componentes básicos onde ocorrem os fenômenos eletroquímicos. Eletrólitos podem ser soluções líquidas, sais fundidos ou sólidos ionicamente condutores, como a β -alumina, que tem íons de sódio. Eletrodos podem ser metais ou semicondutores, e podem ser sólidos ou líquidos. Assim, podem-se situar os estudos eletroquímicos como focalizados em dois objetivos: o estudo dos eletrodos e o estudo do eletrólito.

Geralmente se está preocupado com os processos e fatores que afetam o transporte de cargas através das interfaces entre as fases. Quase sempre uma das duas fases que contribui para interface é o eletrólito, que é a fase através da qual cargas são transportadas por movimento de íons. A segunda fase na interface pode ser outro eletrólito ou deve ser um eletrodo, que é a fase através da qual cargas são transportadas por movimento eletrônico.

As células eletroquímicas são definidas geralmente como dois eletrodos separados por uma fase eletrolítica. Em geral, existe uma diferença no potencial entre os dois eletrodos independente de estar passando corrente ou não na célula. Essa diferença é uma manifestação das diferenças do potencial elétrico entre as diferentes fases. A magnitude da diferença de potencial na interface afeta a energia relativa das cargas nas duas fases; portanto, ela controla a direção da transferência de cargas. Deste modo, a medida e o

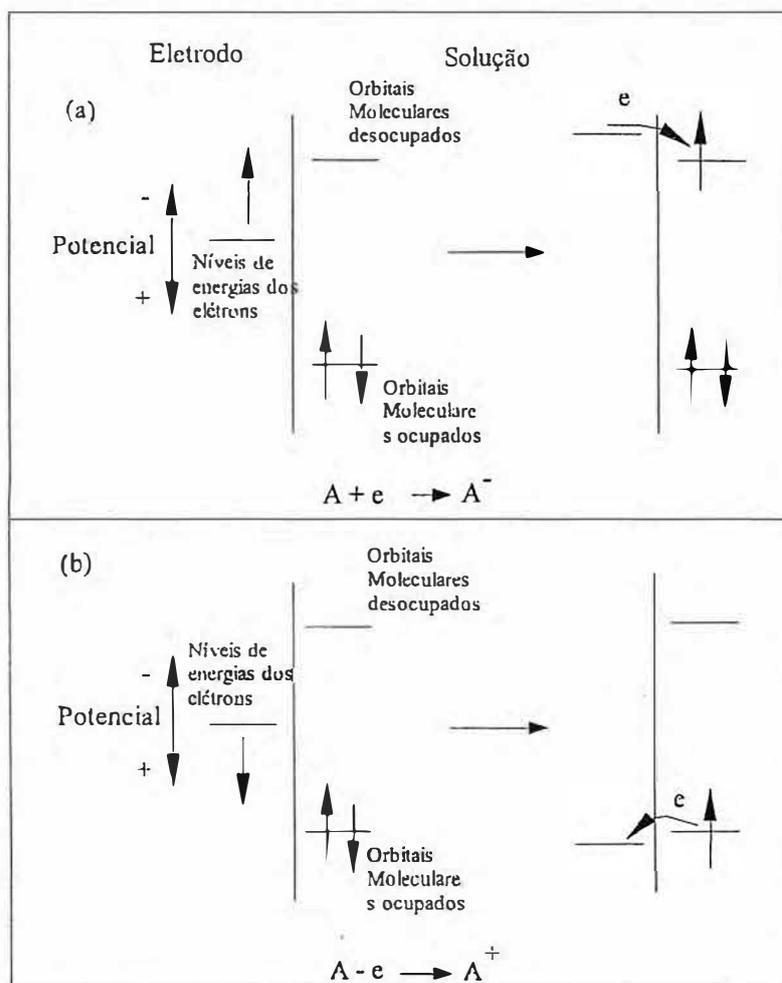


Figura 2.2: Representação dos processos de (a) redução e (b) oxidação de uma espécie A na solução.

controle do potencial são os aspectos mais importantes da eletroquímica experimental.

Observando ou controlando o potencial do eletrodo é equivalente a observar ou controlar a energia dos elétrons dentro do eletrodo. Levando o eletrodo para potenciais mais negativos, a energia dos elétrons aumentará e eles eventualmente alcançarão níveis suficientemente elevados para ocupar estados desocupados nas espécies no eletrólito. Neste caso o fluxo de elétrons partirá do eletrodo para a solução (figura 2.2a). Similarmente a energia dos elétrons pode ser diminuída impondo potenciais mais positivos, deste modo o fluxo será da solução para o eletrodo (figura 2.2b).

É importante observar que, quando uma corrente elétrica circula através da célula, os componentes do sistema podem ou não estar sofrendo transformações químicas irreversíveis como, por exemplo, nos processos de corrosão metálicas. Nestas circunstâncias os estudos acima mencionados devem levar em conta se o sistema está ou não no seu estado de

equilíbrio. Estes conceitos aplicam-se tanto aos sistemas espontâneos quanto aos não-espontâneos: no primeiro caso, a ligação dos eletrodos a um condutor induz a ocorrência de um par de reações eletródicas que resultam no aparecimento de uma corrente elétrica. No segundo caso, a imposição de uma corrente elétrica resulta no aparecimento de um par de reações. Na ausência destes processos, o sistema estará em equilíbrio.

Como os fenômenos eletroquímicos ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, os estudos eletroquímicos se concentram frequentemente nos processos que ocorrem nessa região. Sob condições de equilíbrio, os estudos devem utilizar os conceitos de termodinâmica eletroquímica para abordar o equilíbrio das reações e o equilíbrio presente na interface. Nesse último caso, devem ser feitas considerações sobre as teorias da dupla camada elétrica, que é resultante da anisotropia de forças que ocorre quando duas fases com composições distintas são colocadas em contato. Em condições fora do equilíbrio, ou circula corrente elétrica ou ocorrem fenômenos de corrosão, a maioria dos estudos são realizados com base nos conceitos de cinética eletroquímica [Bard, 1980].

2.2.1 Processos Farádicos e Não-Farádicos

Dois tipos de processos podem ocorrer nos eletrodos. Um tipo é aquele no qual as cargas são transferidas através da interface metal/solução (eletrodo/eletrólito). Essa transferência de elétrons causa oxidação ou redução. Dado que essas reações são governadas pela lei de Faraday (a reação química causada pelo fluxo de corrente é proporcional à quantidade de carga passada), elas são chamadas de processos farádicos. Dentro de algumas condições uma dada interface metal/solução mostrará um intervalo de potencial onde não ocorrem transferências de cargas porque as reações são termodinamicamente ou cineticamente desfavoráveis. Todavia processos tais como adsorção e desadsorção podem ocorrer, e a estrutura da interface pode mudar com alterações no potencial ou composição da solução. Esses processos são chamados de processos não-farádicos.

2.3 A natureza da interface Eletrodo/Eletrólito

A região fronteira entre duas fases com composições distintas é caracterizada pela presença de forças anisotrópicas. Um exemplo comum onde isto acontece é na interface água e ar, resultando no aparecimento do fenômeno de tensão superficial da água. Imaginemos um bequer cheio com água, uma molécula de água no interior desse béquer interage com as moléculas vizinhas de forma homogênea, dentro de uma região esférica centrada nesta molécula, sendo que as forças são isotrópicas. Entretanto, a situação de uma molécula situada na superfície da água e em contato com o ar é diferente. Na semi-

esfera situada abaixo da superfície, a molécula interage com outras moléculas de água e na outra semi-esfera a interação se dá com as moléculas das espécies que formam o ar. É dessa anisotropia de forças que surge o fenômeno da tensão superficial e as demais propriedades características da interface.

Considerando agora um soluto iônico dissolvido em água, observa-se que o comportamento de um íon no interior da solução é governado por forças isotrópicas, enquanto que de um íon perto da superfície é governado por forças anisotrópicas. Assim, se a concentração desse íon for mapeada em função de sua posição, verificar-se-á que no interior da solução ela é sempre constante. Por outro lado, dependendo da componente total das forças anisotrópicas superficiais, nas regiões próximas à interface haverá um aumento ou uma diminuição da concentração do íon. Neste caso, como espécies carregadas eletricamente estão envolvidas, o resultado será uma distribuição desigual de cargas elétricas da qual se segue o aparecimento de uma diferença de potencial entre a superfície e o interior da solução.

Em uma interface eletrodo/eletrólito, os fenômenos ocorrem de forma semelhante ao que foi descrito acima diferenciando apenas no fato de que a diferença de potencial entre o eletrodo e a solução pode ser controlada através de um circuito externo. Na região fronteira, após o equilíbrio, forma-se o que chamamos de dupla camada elétrica. Na ausência de fatores externos, a anisotropia de forças, incluindo as forças eletrostáticas presentes na interface, resulta em um acúmulo ou carência de determinadas espécies sobre a superfície interfacial em relação ao meio da solução. Adicionalmente, deve levar-se em consideração que apenas nas interfaces eletrodo/eletrólito é possível impor uma diferença de potencial variável através de uma fonte externa. Isto permite controlar externamente a adsorção de cargas e dipolos.

2.3.1 Descrição da dupla camada elétrica

Na interface eletrodo/eletrólito o lado da solução da dupla camada é imaginado como sendo constituído por várias "camadas". A camada junto ao eletrodo contém moléculas de solvente e algumas outras espécies (íons ou moléculas) que são ditas como especificamente adsorvidas, esta camada interna nós chamamos de camada interna de Helmholtz ou plano interno de Helmholtz (inner Helmholtz plane - IHP) que está a uma distância X_I na figura 2.3. A densidade de cargas total dos íons especificamente adsorvidos nesta camada interna é σ^i . Íons solvatados podem aproximar-se do metal apenas a uma distância X_{II} (veja figura 2.3); estes íons solvatados a uma distância X_{II} do eletrodo formam a camada externa de Helmholtz ou plano externo de Helmholtz (outer Helmholtz plane

- OHP). A interação dos íons solvatados com a superfície carregada do metal envolve apenas forças eletrostáticas de longo alcance, de modo que suas interações são essencialmente independentes das propriedades químicas dos íons. Esses íons são ditos como sendo não-especificamente adsorvidos. Devido a agitação térmica na solução, os íons não-especificamente adsorvidos são distribuídos numa região tridimensional chamada camada difusa, que se estende a partir da camada externa de Helmholtz para o meio da solução. O excesso da densidade de carga na camada difusa é σ^d , de modo que o excesso de densidade de carga total no lado da solução da dupla camada é σ^s , que é dado por:

$$\sigma^s = \sigma^i + \sigma^d = -\sigma^M, \quad (2.1)$$

onde σ^M é a densidade de cargas na superfície do metal.

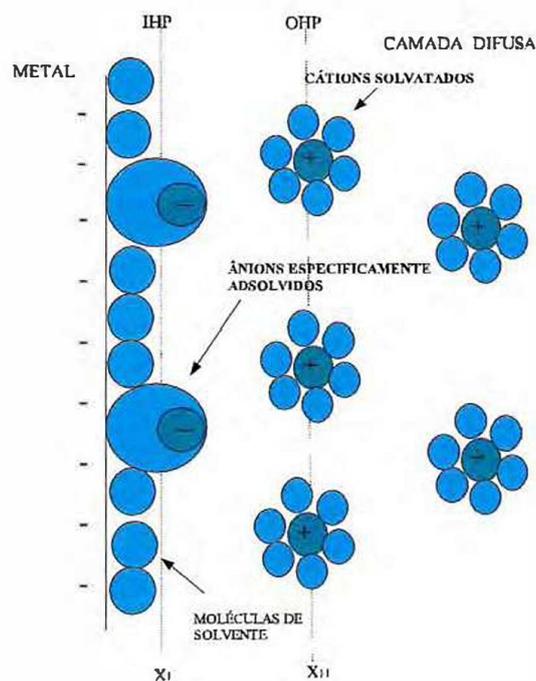


Figura 2.3: Modelo da dupla camada elétrica

2.4 A técnica de eletrodeposição

Filmes finos produzidos por eletrodeposição apresentam boa qualidade e em alguns casos, comparáveis aos produzidos por técnicas já bem conhecidas de alto vácuo. Por essa razão a eletrodeposição torna-se muito atraente. Os métodos tradicionais tem o seu custo de implementação e manutenção bastante elevados. Na eletrodeposição os elementos do filme a ser formado se encontram no substrato ou dissolvidos em solução líquida, ou

seja, no eletrólito. A técnica é baseada em uma reação forçada, que se dá por meio da aplicação de um potencial externo ou corrente elétrica ao eletrodo de trabalho, através de um potenciostato ou galvanostato. A eletrodeposição possui algumas vantagens e desvantagens que serão descritas abaixo.

Vantagens

- baixo custo de implementação;
- baixo custo de produção;
- produção em larga escala;
- formação de depósito em pressão e temperatura ambientes;
- controle simultâneo da espessura das camadas.

Desvantagens

- eletrodos de deposição não podem ser isolantes;
- nem todos os elementos da tabela periódica podem ser eletrodepositados;
- reações de oxidação e redução (por exemplo a evolução de hidrogênio) podem ocorrer simultaneamente à reação de interesse.

A eletrodeposição é baseada em reações de oxi-redução do tipo:



onde *ox* é a espécie oxidada, *red* é a espécie reduzida e ne^- é o número de elétrons necessários para reduzir a espécie oxidada.

Na eletrodeposição essas reações ocorrem na superfície de um eletrodo sólido imerso em uma solução eletrolítica.

Uma etapa de grande importância na eletrodeposição é o controle dos parâmetros experimentais, pois as características do filme estão intimamente relacionadas com esses parâmetros. Na eletrodeposição, tem-se o controle i) da concentração das espécies a serem reduzidas; ii) do pH da solução; iii) da temperatura da solução; iv) do potencial (deposição potenciostática, quando se aplica um potencial constante durante um certo intervalo de tempo) ou corrente (deposição galvanostática, quando se aplica uma corrente elétrica constante durante um certo intervalo de tempo) aplicados na célula eletroquímica.

Tudo isso interfere direta ou indiretamente no filme, alterando por exemplo, morfologia, tamanho de grão, textura, etc.

Podemos dividir o processo de eletrodeposição nos seguintes passos (figura 2.4):

- difusão dos íons do volume da solução para perto da superfície dos eletrodos;
- transferência de elétrons dos eletrodos para os íons;
- átomos parcialmente carregados e parcialmente solvatados, são adsorvidos à superfície do eletrodo formando adátomos (estado intermediário entre o estado iônico e o estado metálico);
- difusão do adátomo ao longo da superfície do eletrodo;
- incorporação dos adátomos e crescimento de uma camada na superfície do substrato.

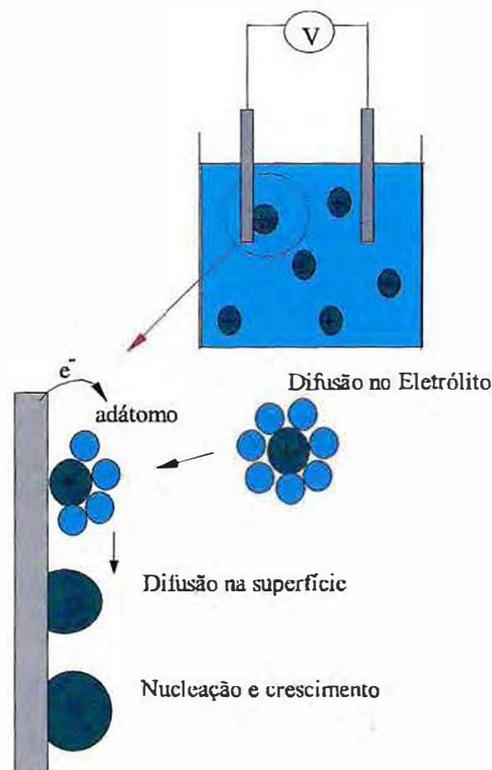


Figura 2.4: Etapas do processo de eletrodeposição.

Existem diferenças entre a deposição em metais e em semicondutores, essas diferenças podem ser ilustradas através do modelo de banda de energia. Representamos na figura 2.5 (a) e (b), os diagramas de energia para um eletrodo de metal e para um semicondutor tipo-n em contato com uma solução eletrolítica, na ausência de um potencial externo. Em

ambos os casos, a energia de Fermi (E_F) e a energia de redox (E_R) (energia de oxidação-redução das espécies) apresentam o mesmo nível. A energia de redox é a energia média entre os estados aceitadores e doadores dos íons na solução [Morrison, 1984].

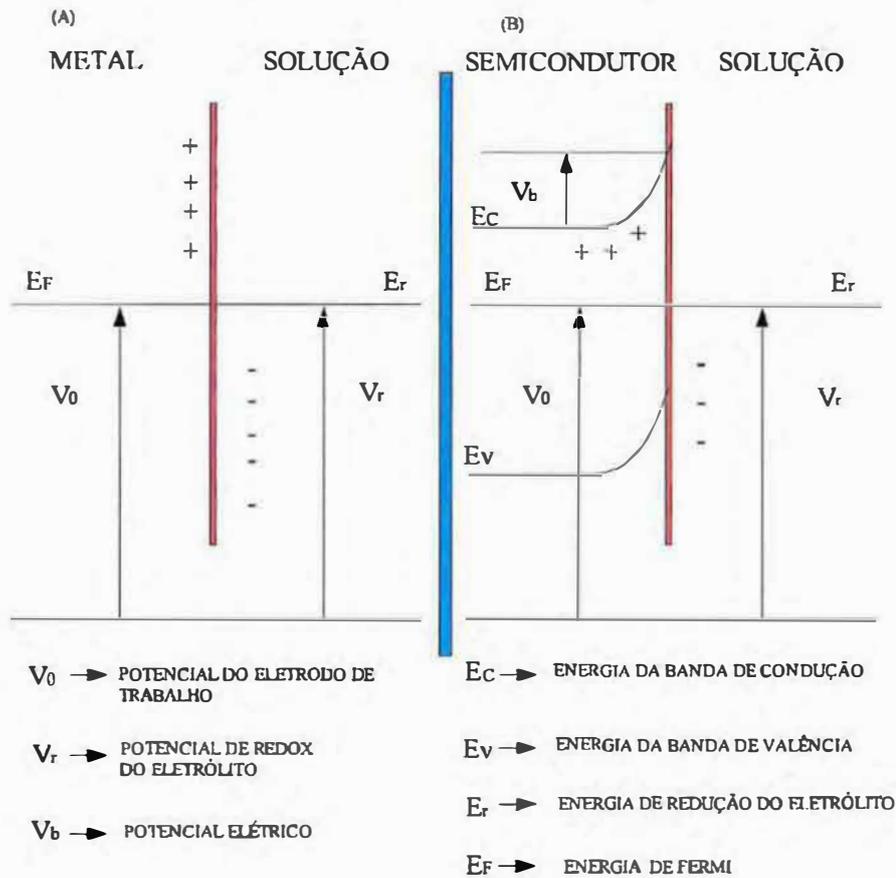


Figura 2.5: Diagramas de bandas de um metal (a) e de um semicondutor tipo-n (b). Ambos em contato com uma solução eletrolítica sem a aplicação de um potencial externo.

O alinhamento dos níveis de energia para o estabelecimento do equilíbrio leva ao fluxo de cargas entre as fases envolvidas (metal ou semicondutor e o eletrólito) e o consequente surgimento de uma região de carga espacial na interface, a dupla camada elétrica. No caso de eletrodos metálicos, a camada formada na superfície é extremamente fina, devido à alta densidade de portadores de cargas existentes no material. Já para substratos semicondutores, há uma curvatura das bandas de valência e de condução, devido à compensação das cargas acumuladas na solução próximo da superfície pelos dopantes ionizados no semicondutor. O potencial elétrico V_b que surge devido a curvatura das bandas cria uma barreira que dificulta a passagem dos elétrons do eletrodo semicondutor que reduziram os íons da solução para a formação do depósito.

Para que o processo de deposição em substratos metálicos seja iniciado, basta aplicar um potencial correspondente ao potencial de redução da espécie desejada. O potencial

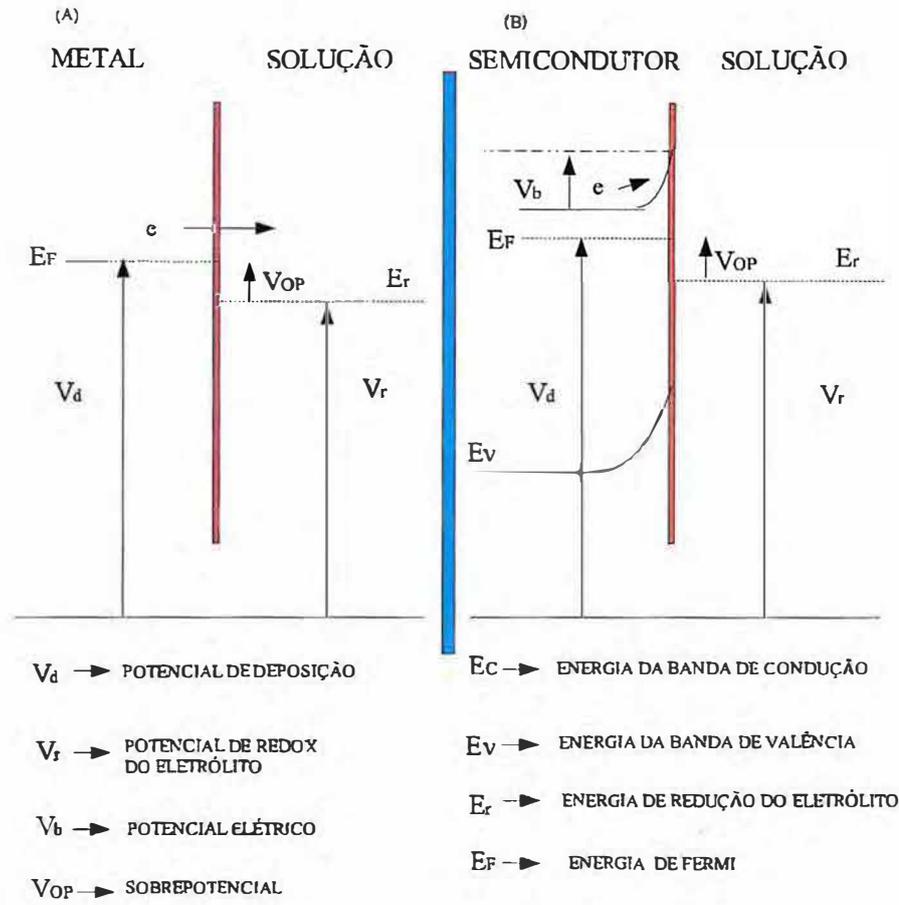


Figura 2.6: Diagramas de bandas de um metal (a) e de um semicondutor tipo-n (b). Ambos em contato com uma solução eletrolítica submetido a um potencial externo.

de deposição V_d aplicado resulta em um sobrepotencial V_{op} na superfície do eletrodo, conforme indicado na figura 2.6 (a). Um pequeno sobrepotencial pode ser suficiente para gerar altas densidades de corrente na célula eletroquímica. Enquanto que, para substratos semicondutores a aplicação de um potencial externo resulta inicialmente na redução da altura de barreira Schottky (veja a figura 2.6 (b)). Densidades de corrente relativamente elevadas só serão atingidas após o semicondutor entrar em regime de banda plana.

2.5 Eletrodeposição de telureto de cádmio

2.5.1 O filme de CdTe

O telureto de cádmio, CdTe, é um semicondutor do tipo II-VI. Essa denominação se dá devido ao fato dele ser formado por um elemento do grupo II B, o cádmio (Cd), e um elemento do grupo VI A, o telúrio (Te), da tabela periódica dos elementos. De cor preta, e opaco, o CdTe é encontrado na estrutura cúbica do tipo “zincblend” (ZnS) possuindo

parâmetro de rede $a = 6,481 \text{ \AA}$ [Zanio, 1978]. Este tipo de estrutura cristalina é formada por duas redes cúbicas de face centrada, deslocadas ao longo da diagonal do cubo, por $1/4$ do módulo desta. Uma das redes é formada por átomos de Cd e a outra por átomos de Te . Assim, os átomos da célula convencional estão localizados nos seguintes pontos: cádmio em $0\ 0\ 0$, $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$ e $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$; e o telúrio em $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$ e $\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$ [Kittel, 1986] (figura 2.7). A base desta estrutura é formada por um átomo de cádmio em 000 e um átomo de telúrio em $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$ [Kittel, 1986].

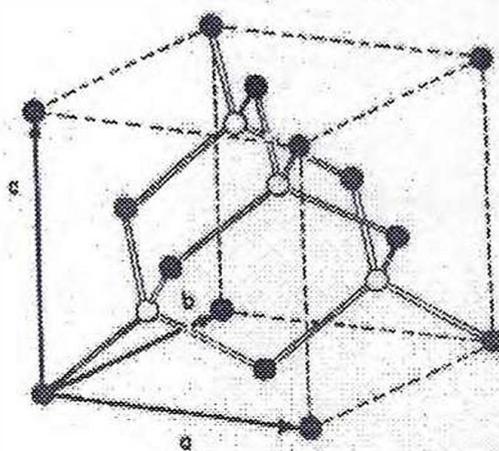


Figura 2.7: Estrutura cristalina do CdTe: cúbica do tipo ZnS. Círculos escuros, átomos de cádmio; círculos claros, átomos de telúrio.

O valor de energia da banda proibida do CdTe é $1,4 \text{ eV}$ [Rastogi, 1995], e está próximo ao valor ideal de conversão de energia solar ($\sim 1,5 \text{ eV}$) [Wieder, 1982]. Isto aliado à possibilidade de crescimento, tanto de CdTe tipo-n como do tipo-p, torna este material bastante atrativo em aplicações fotovoltaicas, sendo um material muito pesquisado atualmente.

2.5.2 O substrato

Um aspecto muito importante na eletrodeposição é a escolha do substrato. A escolha do substrato depende do propósito do filme que vai ser obtido. No caso de um filme semicondutor, onde predominantemente o interesse está voltado para a construção de dispositivos fotovoltaicos, o substrato tem que formar um contato ôhmico com o semicondutor (exceto quando o semicondutor é depositado em outro filme semicondutor, como a eletrodeposição de CdTe em CdS). Outro aspecto importante na escolha do substrato é se ele é eletroquimicamente inerte, ou seja, se o substrato não sofre reações eletroquímicas durante o processo de eletrodeposição. A eletrodeposição de CdTe tem sido feita com

sucesso sobre diversos tipos de substrato, tais como níquel [Guo e Deng, 1993], SnO_2 [Rastogi, 1995], molibidênio [Rakhasani, 1997], e titânio [Misha, 1995]. Todos os filmes apresentados neste trabalho foram depositados sobre um substrato de titânio.

Assim como Panicker *et al.* [Panicker, 1978], Guo [Guo, 1993] também mostrou que as propriedades semicondutoras dos filmes de CdTe eletrodepositados são fortemente dependentes de sua composição. Assim, a determinação da composição dos filmes formados tem exigido considerável esforço por parte dos pesquisadores.

Na maioria dos trabalhos envolvendo filmes eletrodepositados, a composição dos mesmos é determinada usando-se medidas *ex-situ*. Entretanto, algumas técnicas *in-situ* têm sido desenvolvidas usadas ultimamente. Dentre elas pode-se citar a análise de dissolução (*stripping*) e a microbalança de cristal de quartzo, que é um método bastante sensível para a determinação de variação da massa [Matias, 1997].

2.5.3 Voltametria

As curvas de corrente *versus* tensão, chamadas de voltametrias fornecem informações sobre os potenciais de redução dos íons. Os voltagramas são obtidos aplicando-se uma varredura de potencial dentro de um intervalo previamente escolhido. As taxas de variação do potencial com o tempo, taxas de varreduras, podem ser alteradas.

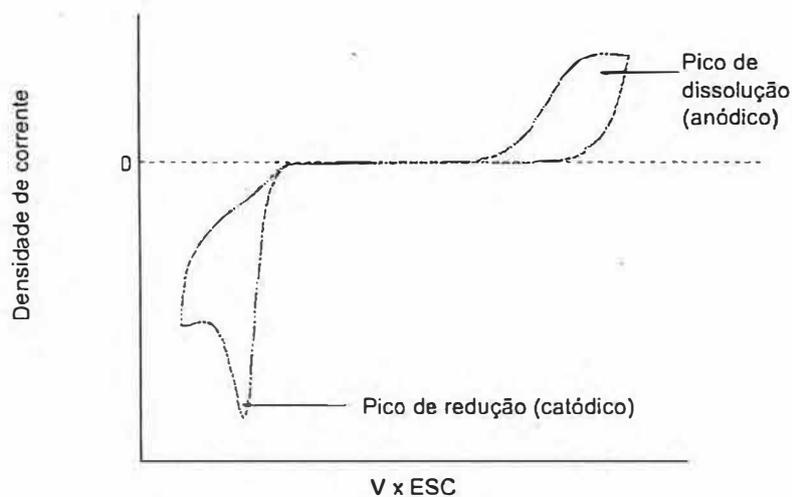


Figura 2.8: Voltametria cíclica do CdTe depositado num substrato de titânio.

Na figura 2.8 está representada uma curva de voltametria. Devido à redução de íons, observamos um pico para valores negativos de corrente (potenciais de redução). Para valores positivos de corrente surge um pico referente à oxidação das espécies no eletrodo

de trabalho (potenciais anódicos) que resulta na remoção ou dissolução do filme.

Os potenciais de deposição são escolhidos a partir do início da corrente catódica (corrente no eletrodo de trabalho, o catodo), valores próximos ao pico de deposição são os valores mais indicados para aplicar no crescimento do filme. Bem como, através do estudo de voltametria pode-se analisar a viabilidade de usar um determinado substrato.

2.5.4 Evolução temporal da corrente

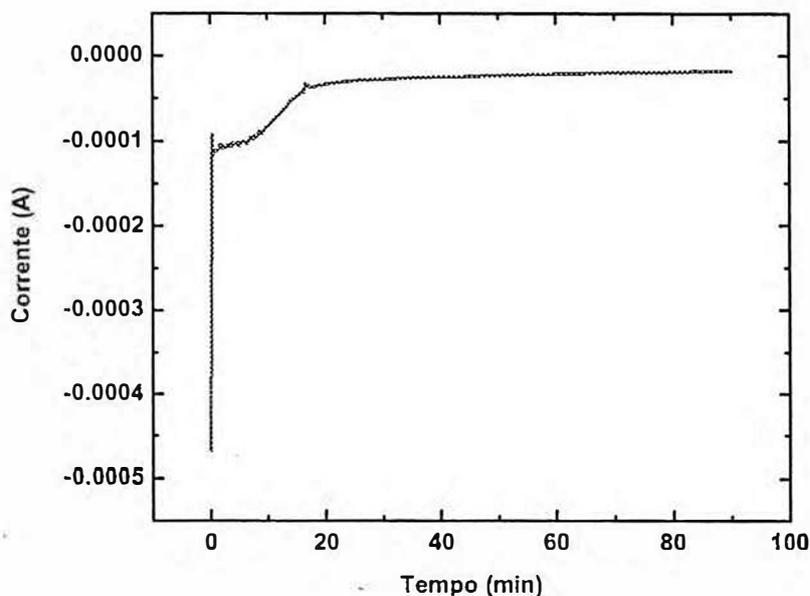
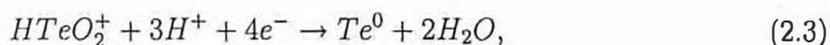


Figura 2.9: Evolução de corrente típico de CdTe crescido sobre titânio.

Ao aplicar um potencial constante no eletrodo de trabalho, durante um certo intervalo de tempo, em relação ao eletrodo de referência, obtém-se uma curva de corrente *versus* tempo que descreve a evolução do filme na superfície do substrato. Uma curva típica é mostrada está representada na figura 2.9. As variações na corrente acontecem normalmente nos instantes iniciais de formação do depósito. A partir da análise do transiente de corrente pode-se determinar os mecanismos de nucleação [Scharifker, 1993].

2.5.5 Mecanismo de formação do CdTe

O mecanismo de formação de CdTe adotado neste trabalho foi proposto por Mishara e Rajeshwar [Mishra,1989]. A formação do CdTe se dá de acordo com as seguintes reações:



ions de Cd^{2+} são imediatamente assimilados dentro do crescimento dos núcleos de Te^0 para forma CdTe, de acordo com a reação:



Com base nesse mecanismo vemos que o número de elétrons que participa diretamente da formação do CdTe é igual a 2.

A espessura do filme formado pode ser estimado teoricamente pela lei de Coulomb de transferência de carga, dada pela seguinte relação:

$$d = \frac{i.t.M.y}{N.F.\rho.R.A} \quad (2.5)$$

onde, d é a espessura do filme, i é a corrente total que passa pela célula, t é o tempo de crescimento, M é o peso molecular do material, N é o número de elétrons que dá formação ao filme, F é a constante de Faraday ρ é a densidade de massa do material, A é a área do substrato onde o material vai ser depositado, R é o fator de rugosidade e y é a eficiência farádica.

Com base nas reações de formação do CdTe adotadas neste trabalho, o número de elétrons que participam da formação do filme (N) é igual a 2. O peso molecular do CdTe é $240u.m.a.$, a densidade é $6,2g/cm^3$. O fator de rugosidade (R) é adotado como sendo 1. Como nem toda corrente é aproveitada na formação do filme, ou seja, parte da corrente é desviada para outras reações, tais como a formação de gases (evolução de hidrogênio), a eficiência farádica é menor que um. A eficiência farádica no processo de formação do CdTe foi estudada por Matias *et al.* [Matias, 1997] e o valor obtido foi de 0,7.

2.5.6 Experimental

Nesta seção são apresentados os detalhes referentes ao arranjo experimental utilizado nas eletrodeposições deste trabalho.

O substrato de titânio era cortado no tamanho desejado (aproximadamente $1cm^2$) e em seguida passava por um processo de limpeza para eliminação da oleosidade e outras impurezas que comprometessem o crescimento dos filmes. Este procedimento consistia num ataque químico em solução de ácido fluorídrico e água, na razão 1 : 1. Em seguida os substratos eram guardados em álcool isopropílico para evitar oxidação. Uma das faces do substrato era isolada com esmalte isolante, de modo a permitir o crescimento somente em um dos lados com área superficial pré-determinada.

As soluções usadas possuem como fonte de cádmio o $CdSO_4$ e como fonte de telúrio o TeO_2 em meio ácido. Um dos métodos mais populares, foi proposto por Kroger e

colaboradores [Panicker, 1978], que depositou filmes de CdTe a partir de uma solução aquosa contendo $CdSO_4$, TeO_2 e H_2SO_4 . Os filmes foram depositados sobre substrato de níquel ou vidros cobertos com $SnO_2 : Sb$.

No presente trabalho, foram obtidos filmes de CdTe usando como eletrólito de crescimento uma solução aquosa contendo os reagentes de pureza P.A. $CdSO_4$ (0,5 M) e TeO_2 (0,001 M). Na solução de crescimento, o pH foi ajustado a 1,5 com adição de H_2SO_4 (0,1 M). Todos os reagentes usados foram dissolvidos em água destilada e deionizada. Todas as amostras foram crescidas na temperatura de $60^\circ C, \pm 1^\circ$, num potencial de $-0,5$ V relativo ao eletrodo de referência, e antes do crescimento foi feito um borbulhamento com nitrogênio durante 15 minutos. A diferença entre as diversas amostras foi o tempo de crescimento, que foram de 15 min., 30 min., 60 min., 90 min., 120 min., e 240 min., perfazendo seis amostras. Essa última amostra de 240 minutos foi usada exclusivamente para uma comparação qualitativa dos resultados de EXAFS na borda L_1 do cádmio (figura 4.8).

As eletrodeposições foram realizadas usando potenciostato - MQPG-01 fabricado pela Microquímica Automação LTDA., assistido por um computador PC no Laboratório de Optoeletrônica do Departamento de Física da UFC.

2.5.6.1 A célula eletroquímica usada no crescimento

A célula eletroquímica usada foi uma célula padrão de três eletrodos, onde o eletrodo de trabalho era um substrato de titânio, o contra-eletrodo uma chapa de titânio, e o eletrodo de referência foi um eletrodo saturado de calomelano (ESC) (figura 2.10).

Experimentalmente é fundamental controlar o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência e controlar ou medir a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. O equipamento que controla o experimento de eletrodeposição é chamado de potenciostato/galvanostato. Deposições realizadas por controle de potencial e medida de corrente em função do tempo são chamadas de potenciostáticas e as realizadas controlando a corrente e medindo o potencial são chamadas de galvanostáticas. Através do potenciostato aplicamos um potencial constante, previamente escolhido, durante intervalos de tempo determinados para a obtenção dos filmes. O potenciostato estava interfaciado a um microcomputador que fornecia a evolução da corrente com o tempo. A figura 2.10 ilustra bem o esquema usado na obtenção das amostras.

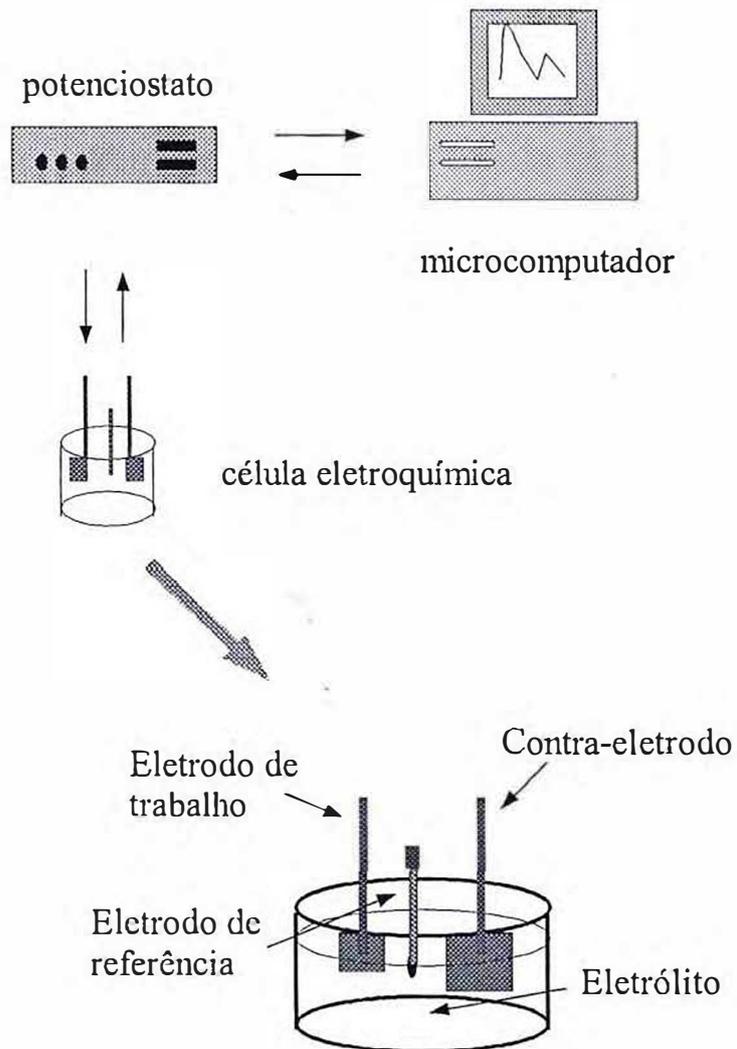


Figura 2.10: Arranjo experimental usado na eletrodeposição.

3 Absorção e difração de raios X

3.1 Introdução

A interação de um fóton de raios-X com a matéria ocorre basicamente através de dois fenômenos: espalhamento e absorção. No espalhamento dois fótons estão envolvidos, um fóton entra e um fóton sai. No processo de absorção apenas um fóton está envolvido, no qual toda energia do fóton de entrada é absorvida pela matéria, garantindo a conservação da energia do sistema fóton-matéria. Não existe, pelo menos no processo primário de interação, nenhum fóton de saída. A energia do fóton que interage com a matéria é utilizada para excitar elétrons de um nível interno para níveis mais elevados permitidos.

Um fóton pode ser absorvido ou espalhado por um átomo devido a vários processos, entre eles o efeito Compton, o efeito fotoelétrico e a geração de pares elétron-buraco. Cada um desses processos possui uma probabilidade de ocorrer que depende do elemento absorvedor e da energia do fóton incidente [Knoll, 1989], conforme ilustrado na figura 3.1.

Na região de raios-X, o processo mais comum é o efeito fotoelétrico. Nesse processo um átomo absorve um fóton quando ele possui energia suficiente para promover elétrons do átomo de um determinado nível para níveis energéticos superiores que estejam desocupados ou para o contínuo de energias. No caso em que o elétron é arrancado do material, a energia cinética do mesmo é determinada pela diferença entre a energia do fóton absorvido e a energia de ligação desse elétron ao átomo. Essa é a base da técnica de fotoemissão de elétrons. No caso das técnicas de absorção, o fotoelétron permanece no material e interage com o mesmo.

O espectro de absorção de um material decresce monotonicamente com o aumento da energia. Todavia, quando a energia do fóton incidente é suficiente para excitar um elétron de um nível profundo do átomo, a absorção aumenta drasticamente e observamos um salto no espectro de absorção. Esse salto é chamado de borda de absorção, e a energia onde ocorre depende da energia de ligação dos elétrons ao átomo e é, portanto, uma característica de cada elemento químico. A figura 3.1 mostra o caso do átomo de chumbo isolado. Após cada borda de absorção o espectro continua em um decréscimo monotônico

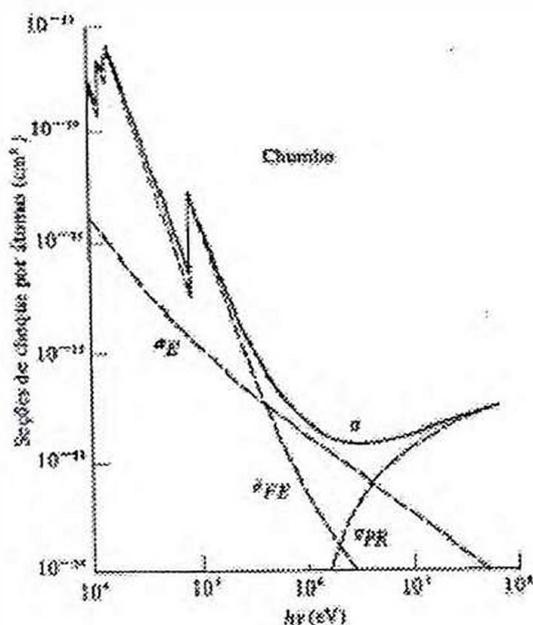


Figura 3.1: Seção de choque, σ , por átomo de chumbo em função da energia do fóton incidente. O comportamento geral é de decréscimo da seção de choque com a energia. As discontinuidades são as bordas de absorção do material [Eisberg and Resnick, 1979]. σ_E , σ_{FE} e σ_{PR} são as seções de choque por espalhamento Compton, efeito fotoelétrico, e produção de pares, respectivamente

até a próxima borda de absorção.

Neste capítulo faremos uma explanação sobre os fenômenos de absorção e difração, e as técnicas de absorção e difração fundamentadas nos mesmos.

3.2 Absorção de raios-X

A técnica bem conhecida de difração de raios-X usa raios-X que se caracterizam por serem monocromáticos, com comprimento de onda fixo, e incidem sobre as amostras com determinada geometria, por exemplo: Bragg-Brentano. A absorção de raios-X é caracterizada pelo uso de raios-X variando-se o comprimento de onda, ou seja, a energia. Esta técnica espectroscópica refere-se a uma medida do coeficiente de absorção de raios-X, (μ) como função da energia dos fótons de raios-X transmitidos ou incidentes na amostra. O coeficiente de absorção μ é dado pela equação

$$\mu x = \ln \frac{I}{I_0}, \quad (3.1)$$

onde I é a intensidade do feixe transmitido, I_0 a intensidade do feixe incidente e x a espessura da amostra (Cullity 1978(d)). Experimentalmente I e I_0 são medidos para uma série de energias e o gráfico de $\ln(I_0/I)$ é tomado em função da energia. Além das medidas de transmissão há métodos indiretos [Heald, 1988; e Hayes, 1982], como o de fluorescência e o de rendimento total de elétrons (TEY - total electron yield). Nestes métodos, é monitorado um subproduto do processo de absorção que é proporcional ao número de eventos de absorção que ocorrem e, por consequência, ao coeficiente de absorção. O coeficiente de absorção para o caso de uma medida indireta é obtido pela relação

$$\mu x = \frac{I}{I_0}, \quad (3.2)$$

sendo que neste caso I é a intensidade da radiação fluorescente ou dos elétrons emitidos da amostra.

A configuração experimental para medir um espectro de absorção utilizando radiação síncrotron é mostrada na figura 3.2. O aparato experimental é constituído por cinco componentes essenciais: a fonte de raios-X, o monocromador, os detectores, a amostra e o sistema de aquisição de dados. A fonte de raios-X deve fornecer radiação contínua, que é o caso de uma fonte síncrotron, também pode-se usar o "bremsstrahlung" de tubos de raios-X convencionais ou com ânodo rotatório, mas com um prejuízo em intensidade de várias ordens de grandeza. Os valores desejados de energia do espectro contínuo são selecionados pelo monocromador, baseando-se na difração de Bragg e na variação do ângulo de incidência do feixe sobre o cristal. Após ser monocromatizado a radiação passa por um detector que monitora o fluxo total de fótons do feixe que irão incidir na amostra, então o feixe passa através da amostra e o fluxo transmitido é medido no segundo detector. Para o caso de uma medida indireta, este segundo detector mede a fluorescência ou os elétrons gerados no processo de absorção. Descrições mais detalhadas dos aspectos experimentais podem ser encontradas nos trabalhos de Hayes et al. (1981) e Heald (1988).

Considerando uma medida de transmissão, quando a energia é gradualmente incrementada o coeficiente de absorção decresce até um certo valor crítico de energia ser alcançado, a partir deste ponto o coeficiente cresce abruptamente, voltando a um decaimento monotônico até outro valor crítico de energia ser alcançado. Estas discontinuidades correspondem a ejeção de um elétron do carvão de uma das diferentes camadas eletrônicas do átomo, e são conhecidas como bordas de absorção [Cullity 1978]. Para o caso de medidas indiretas, tem-se um crescimento monotônico do coeficiente de absorção com o incremento da energia. As regiões em torno destas bordas de absorção são os pontos principais a serem explorados pela técnica de absorção. Uma vez que os valores de energia para cada

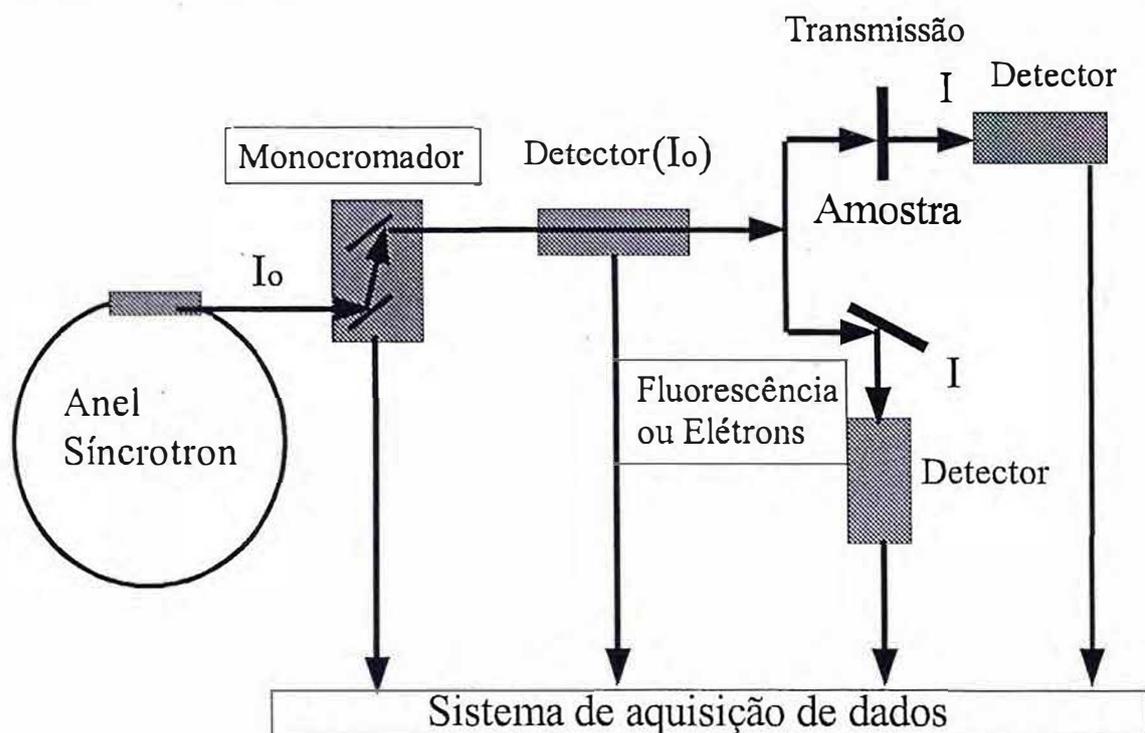


Figura 3.2: Representação esquemática do aparato experimental utilizado para obter um espectro de absorção utilizando radiação síncrotron.

borda são bem específicos para cada um dos elementos químicos; abre-se a possibilidade de uma seletividade dos tipos de átomos a serem observados nas amostras.

O espectro de absorção no modo de transmissão de uma folha de Fe, em uma varredura de energia próxima a borda K , é mostrado na figura 3.3. Como pode ser observado, após a borda de absorção há oscilações que modulam o decréscimo monotônico do coeficiente de absorção. Dentro desta estrutura há uma separação, a qual é caracterizada por duas regiões de energia, uma que vai da borda até aproximadamente 50 eV acima, identificada como XANES (X-ray absorption near-edge structure), e outra de 50-1000 eV acima, identificada como EXAFS (extended X-ray absorption fine structure). A origem física destas características na absorção se deve ao fato de que a interação dos fótons de raios-X com a matéria vai provocar, devido ao efeito fotoelétrico, a ejeção de elétrons de níveis profundos. Estes elétrons excitados vão ocupar níveis mais externos do átomo absorvedor antes de atingir a borda (região da pré-borda), e estados desocupados imediatamente acima do nível de Fermi a partir da borda. Na região XANES, a qual também abrange a borda, há uma forte interação dos fotoelétrons com a vizinhança devido ao seu grande livre caminho médio, sendo deste modo dominante o efeito de espalhamento múltiplo nesta região. Por outro lado, na região EXAFS o livre caminho médio dos fotoelétrons é limitado, e um

efeito de espalhamento simples é esperado. Nas próximas seções cada uma destas regiões é discutida, seguindo-se com a apresentação e discussão dos resultados experimentais.

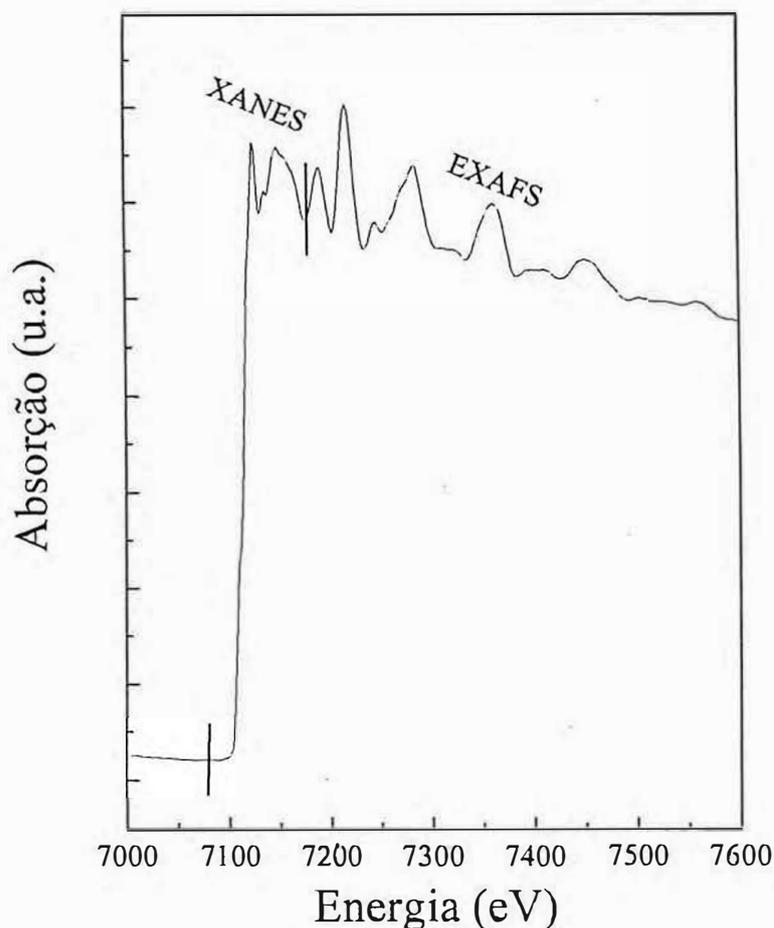


Figura 3.3: Espectro de absorção de raios-X na borda K do Fe mostrando a separação das regiões XANES e EXAFS.

Na figura 3.4 está representado o processo de espalhamento simples na região EXAFS. O fotoelétron, criado após o átomo central absorver o fóton de raios-X, é representado como uma onda esférica que propaga-se a partir do absorvedor (representada pelas linhas cheias). Essa onda é espalhada pelos átomos vizinhos (representada pelas linhas finas), retornando ao átomo central e interferindo com a onda inicial. Assim, as variações (oscilações) observadas na região EXAFS são uma consequência direta da natureza ondulatória do fotoelétron, sendo que os picos correspondem a ondas retro-espalhadas que estão em fase com a emergente, enquanto os vales aparecem quando as duas estão fora de fase.

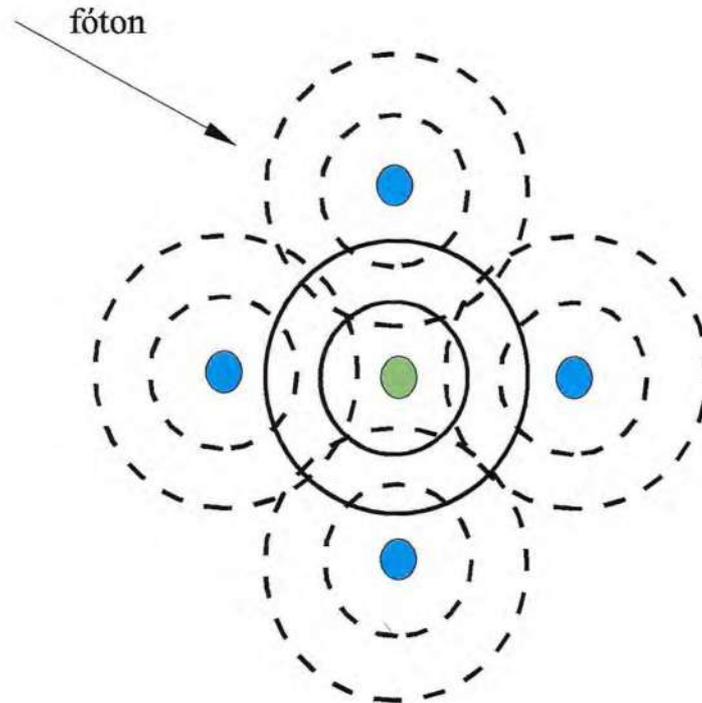


Figura 3.4: Representação do processo de espalhamento simples na região EXAFS. A onda emergente (linha cheia), proveniente do átomo central, propaga-se em direção aos átomos vizinhos. As ondas retro-espalhadas (linhas finas) modificam a função de onda no átomo central e originam a oscilação EXAFS.

3.3 EXAFS

A região EXAFS se caracteriza por ser descrita por um processo de espalhamento simples, onde o fotoelétron é retro-espalhado pelos átomos vizinhos e interfere construtiva e destrutivamente com a função de onda que está continuamente sendo emitida no processo de absorção. Deste processo de interferência resultam as oscilações observadas na região EXAFS, que contem informações sobre a distância inter-atômica, desordem e números de coordenação. Especificamente, nesta interferência oriunda das interações entre ondas emitidas e espalhadas, a intensidade está relacionada à natureza, ao número de vizinhos e à desordem, enquanto a frequência está correlacionada às distâncias entre o átomo absorvedor e seus vizinhos.

A descrição teórica da região EXAFS considera apenas a parte oscilatória do espectro de absorção, que é atribuída ao processo de retro-espalhamento. Esta parte corresponde a porção fracional normalizada do espectro, identificada como $\chi(E)$, e definida como

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}, \quad (3.3)$$

onde $\mu(E)$ é a absorção medida e $\mu_0(E)$ é a absorção que seria observada para mesma

energia sem a presença das oscilações, como no caso de um átomo isolado. Exceto no caso de um gás monoatômico, $\mu_0(E)$ não pode ser medido experimentalmente devido a impossibilidade de se isolar os átomos da amostra no espaço. Deste modo, $\mu_0(E)$ é aproximado por uma linha suave determinada numericamente. É mais conveniente tratar $\chi(E)$ no espaço do vetor de onda, k (em Å^{-1}), o qual está relacionado à energia do fotoelétron pela relação

$$k = \sqrt{2m_e(E - E_0)/\hbar^2} \quad (3.4)$$

onde m_e é a massa do fotoelétron e E_0 a energia da borda de absorção. A conversão de $\chi(E)$ para $\chi(k)$ requer o conhecimento de E_0 , que acarreta certa dificuldade devido à impossibilidade de se determinar exatamente onde E_0 ocorre no espectro. Embora a escolha de E_0 possa não ser exata, uma escolha ou determinação aproximada é aceita, uma vez que mudanças em E_0 podem ser acomodadas durante o processo de análise dos dados [Teo, 1986].

A obtenção de uma expressão para $\chi(k)$ requer algumas considerações além daquela de espalhamento simples. O coeficiente de absorção μ , e por conseqüência $\chi(k)$, é proporcional à probabilidade de transição de um estado inicial com energia E_i para um estado final de energia E_f . Deste modo, na aproximação de partícula simples, em que acontece a absorção do fóton por um único elétron, aplicando a regra de ouro de Fermi e usando a aproximação dipolar, teremos

$$\mu(E) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f | \langle f | \hat{e} \cdot \hat{r} | i \rangle |^2 \rho(E) \delta(\hbar\omega + E_i - E_f) \quad (3.5)$$

onde $| \langle f | \hat{e} \cdot \hat{r} | i \rangle |$ é o elemento de matriz do operador dipolar, $\rho(E)$ a densidade de estados e δ a função que exprime a conservação de energia. Como o EXAFS é um efeito de interferência envolvendo a função de onda do estado final, é a modulação do elemento de matriz e não a densidade de estados o termo mais importante. O problema central é o cálculo da função de onda correspondente ao estado final f , sendo que duas aproximações são possíveis para contorná-lo: o uso de cálculos de estrutura de bandas ou o de espalhamento.

3.3.1 A Equação EXAFS

A fim de se extrair informações estruturais do espectro de absorção de uma amostra, é preciso ter um modelo que leve em conta o espalhamento do fotoelétron pelos átomos vizinhos ao átomo absorvedor. Para espectros de EXAFS, a análise é feita tomando

um intervalo de espectro que vai de 50 até aproximadamente 1000eV acima da borda de absorção. Neste intervalo de energia, o livre caminho médio do fotoelétron criado é suficientemente pequeno para que se considere como um processo de espalhamento simples do fotoelétron pelos átomos vizinhos.

A fim de se obter um modelo teórico para a região do EXAFS, são feitas as seguintes aproximações:

- hamiltoniano dipolar elétrico para a interação entre os fótons e os átomos. Uma vez que estamos sondando níveis profundos dos átomos (camadas K ou L), podemos desprezar as variações espaciais do potencial vetor do campo eletromagnético do fóton;
- simetria esférica do potencial do átomo absorvedor. Esta aproximação pode não ser válida para sistemas altamente anisotrópicos, sendo que a medida que a energia do fotoelétron aumenta, os efeitos da anisotropia são menos sensíveis;
- átomo pequeno. A função de onda do fotoelétron possui simetria esférica. Todavia, considerando o átomo espalhador pequeno o suficiente para desprezarmos a curvatura da função de onda e utilizarmos a aproximação de onda plana;
- espalhamento simples do fotoelétron. Considerando apenas o percurso de ida e volta da função de onda do fotoelétron até o átomo espalhador.

Após fazer as devidas aproximações e utilizando a teoria de espalhamento, chega-se a expressão de $\chi(k)$ na forma [Teo, 1986]

$$\chi(k) = \sum_i S_0^2 \cdot \left(\frac{N_i}{kR_i^2}\right) \cdot \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \exp(-2R_i/\lambda_k) \cdot f_i \cdot \sin(2kR_i + \psi_i(k)) \quad (3.6)$$

$$\psi_i(k) = 2\delta(k) + \phi_i, \quad (3.7)$$

onde

k : módulo do vetor de onda do fotoelétron criado no processo de fotoabsorção;

$\chi(k)$: coeficiente de absorção normalizado. É a parte do espectro de absorção ligado somente as oscilações de EXAFS, obtida experimentalmente;

i : índice referente a cada esfera de vizinhos do átomo estudado;

S_0 : fator de redução da amplitude devido a efeitos de correlação eletrônica;

N_i : número de átomos na i -ésima camada de coordenação;

R_i : distância entre os átomos na i -ésima esferas de vizinhos e o átomo absorvedor;

σ_i : desordem da esfera de vizinhos (fator de Debye-Waller);

λ : livre caminho médio do fotoelétron;

$f_i(k)$: amplitude de retroespalhamento do fotoelétron pelos átomos vizinhos;

$\delta(k)$: defasagem devido ao átomo absorvedor;

ϕ_i : defasagem devido aos átomos na i -ésima camada de vizinhos.

Nessa expressão podemos separar os parâmetros em dois grupos

- λ , $f_i(k)$, $\delta(k)$ e ϕ como parâmetros atômicos;
- N_i , R_i e σ_i como parâmetros estruturais.

A magnitude da amplitude da onda retro-espalhada é representada por $f_i(k, \pi)$, que é uma função do tipo de átomo espalhador e não do átomo absorvedor. A amplitude de $f_i(k, \pi)$ na região de k mais altos geralmente aumenta com o incremento do número atômico e a posição do máximo de amplitude move-se para valores maiores de k quando o número atômico dos retro-espalhadores aumenta. A função seno contém a diferença de fase entre a onda emergente, que é espalhada em um dos N_i átomos vizinhos à distância R_i , e a que retorna, ou seja, $2kR_j$ mais um termo de defasagem $\phi_i(k)$, que inclui a contribuição do átomo absorvedor ($\delta(k)$) e dos átomos vizinhos (ϕ_i).

O primeiro termo exponencial leva em conta efeitos de desordem estática e dinâmica (vibração térmica), onde σ é o fator de Debye-Waller, o qual assume que a vibração térmica é harmônica e a desordem estática é Gaussiana. Este efeito pode ser observado experimentalmente pelo incremento na amplitude EXAFS quando a temperatura é reduzida, sendo que o efeito de amortecimento é mais acentuado na região de k mais alto. O último termo exponencial descreve o espalhamento não elástico do fotoelétron, o qual contém o livre caminho médio do fotoelétron, $\lambda(k)$, e o seu efeito de atenuação na amplitude EXAFS é maior na região de k mais baixo. S_0 também é um fator de redução da amplitude de retro-espalhamento, e é devido a efeitos de correlação eletrônica. Os detalhes da derivação desta equação, junto com as aproximações e a inserção de termos de correção, podem ser encontrados nos trabalhos de Teo (1986) e Stern (1988).

A equação 3.7, que descreve as oscilações EXAFS, apresenta dois conjuntos de parâmetros: um de parâmetros estruturais (N, R, σ) e outro de parâmetros atômicos (f, λ, δ). Deste

modo, obtendo-se experimentalmente $\chi(k)$ e conhecendo-se um dos conjuntos de parâmetros, pode-se determinar o outro conjunto. Este é o procedimento da técnica EXAFS, em que o espectro de uma amostra padrão, com parâmetros estruturais conhecidos, é usado para obter os parâmetros atômicos da amostra analisada. De posse dos parâmetros atômicos, os parâmetros estruturais desconhecidos podem ser determinados. Deve-se ter em conta que o padrão e a amostra devem ser semelhantes para que os parâmetros atômicos do primeiro possam ser aplicados à amostra. Outra possibilidade é a obtenção dos parâmetros atômicos, como fase e amplitude, através de cálculos teóricos.

3.3.2 Análise dos dados EXAFS

Na seção anterior vimos que através da equação 3.6 pode-se obter os parâmetros estruturais desejados, isto implica que apenas a parte oscilatória do espectro de absorção na região EXAFS interessa. Assim, para obtenção das informações estruturais devemos extrair a parte oscilatória do espectro e a seguir proceder a análise propriamente dita. Estes dois procedimentos e os passos intermediários são listados a seguir: extração de $\chi(k)$; remoção do background; conversão do espectro, $\mu(E)$ para $\mu(k)$; normalização e subtração de $\mu_0(k)$; transformada de Fourier (TF) para obtenção da função distribuição pseudo radial; filtragem do primeiro pico da TF ; TF inversa do primeiro pico; e análise do sinal para obtenção de N , R e σ . Estes passos serão brevemente discutidos e apresentados nas figuras 3.5 e 3.6, para o caso de um filme de Co. Uma descrição mais detalhada pode ser encontrada nos trabalhos de Teo (1986) e Sayers et al. (1988).

O primeiro passo no tratamento dos dados consiste na extração do sinal EXAFS a partir da medida do coeficiente de absorção. O primeiro passo intermediário é a remoção do background de todo espectro. Isto é feito por ajustar uma curva da região da pré-borda e extrapolar até o final do espectro, e após subtrai-la do espectro completo. Para espectros de fluorescência e TEY uma linha reta é usualmente adequada, embora ela também possa ser adequada para espectros de transmissão, uma curva seguindo uma função empírica chamada Victoreen é freqüentemente usada [Teo, 1986]. A figura 3.5a mostra o espectro de absorção $\mu(E)$ para um filme de Co com a curva do background ajustada (linha tracejada). A conversão do espectro, $\mu(E)$ para $\mu(k)$, é uma operação trivial usando a equação 3.4, assumindo-se que E_0 seja conhecido. O espectro convertido é apresentado na figura 3.5b. Este passo pode ser feito depois, extraíndo-se primeiro $\chi(E)$ e depois convertendo para $\chi(k)$.

A determinação de $\chi(k)$ requer que $\mu_0(k)$ seja removido de $\mu(k)$, mas como mencionado acima, é impossível medir $\mu_0(k)$ experimentalmente, assim, $\mu_0(k)$ é aproximado

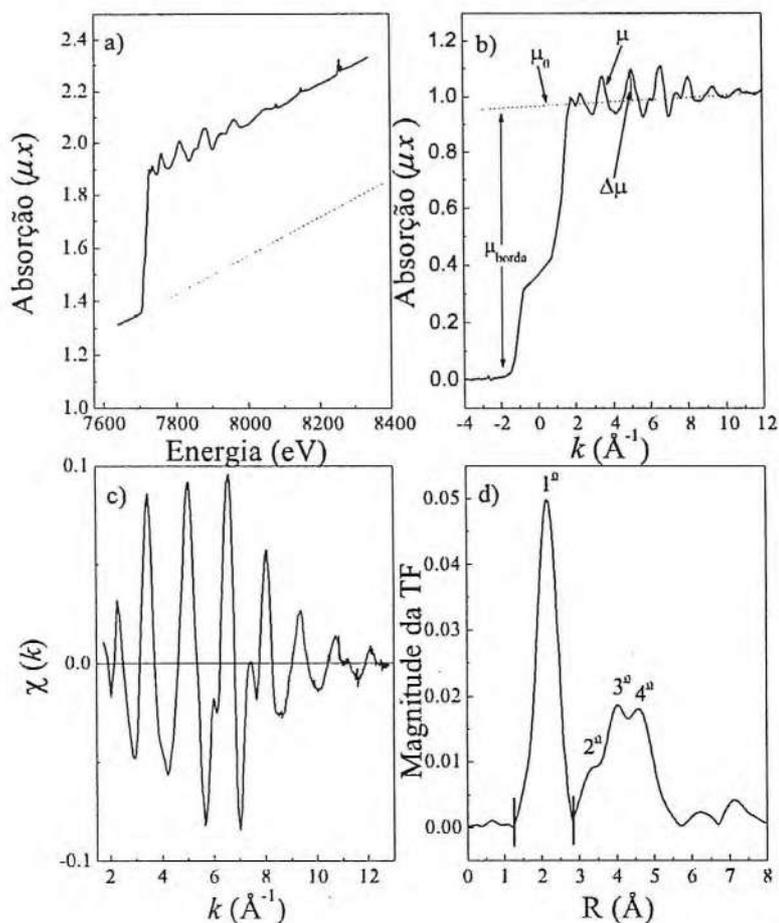


Figura 3.5: Diferentes etapas do processo de análise do espectro EXAFS. (a) Espectro de absorção do Co, (b) espectro normalizado e convertido para o espaço k obtido com a equação 3.4, (c) sinal, $\chi(k)$, extraído do espectro e (d) TF do sinal $\chi(k)$.

numericamente. A curva de $\mu_0(k)$ também é usada para determinar a altura da borda μ_{borda} , a qual é usada para normalizar o espectro. Geralmente, a linha de $\mu_0(k)$ é aproximada por uma função do tipo polinomial ou spline. Ela é identificada na figura 3.5b pela linha tracejada. Na figura também identifica-se $\mu(k)$ e μ_{borda} . A seguir, usando-se a equação 3.3, $\chi(k)$ é obtido ao tomar a diferença de $\mu(k)$ e $\mu_0(k)$ e normalizar por $\mu_0(k)$.

A função $\chi(k)$, que é uma conseqüência de um processo de espalhamento e esta apresentada na figura 3.5c, é um somatório de muitos termos senoidais de diferentes frequências. Desse modo, aplicando-se de maneira adequada um processo de transformada de Fourier (TF), pode-se chegar a determinação das contribuições de diferentes camadas atômicas no espaço das distâncias, R . Assim, calculando-se a TF de $\chi(k)$ através da expressão

$$TF(R) = \int_{k_{min}}^{k_{max}} \chi(k) \cdot k^n \cdot W(k) \cdot \exp(-2ikR) dk \quad (3.8)$$

obtém-se uma outra forma de apresentação dos resultados experimentais. A TF do filme de *Co* é mostrada na figura 3.5d, onde cada uma das camadas de coordenação é identificada. A função $\chi(k)$ pode ser pesada, ou seja, multiplicada por k^n ($n = 1, 2$ e 3), com a finalidade de reforçar as oscilações para valores de k maiores. A função $W(k)$ representa uma janela de amortização do espectro e assegura que os extremos do espectro decresçam suavemente a zero. Este processo é necessário devido ao intervalo de k ser finito, podendo fazer com que os cálculos da TF trunquem.

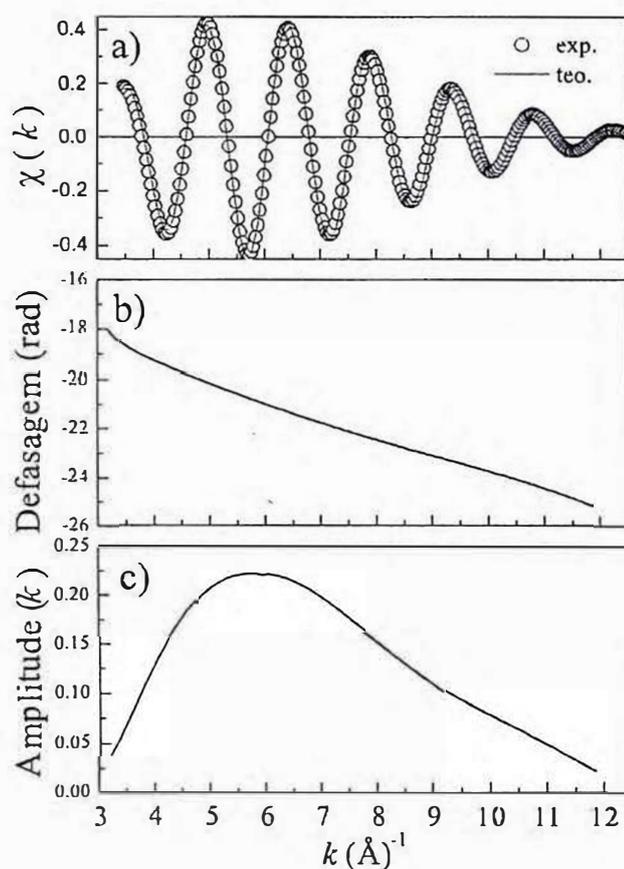


Figura 3.6: (a) TF inversa do primeiro pico, delimitado pelas barras na fig. 3.5(d), da TF do espectro de *Co*. A linha teórica é obtida pelo ajuste com a equação 3.6, utilizando os parâmetros atômicos extraídos do *Co* padrão. (b) Fase e (c) amplitude extraídas do sinal EXAFS da primeira esfera de coordenação do *Co* padrão.

A TF inversa do pico de primeiros vizinhos, região marcada entre barras na figura 3.5d, permite que somente o sinal $\chi(k)$ desta camada seja obtido, o que corresponderá a $i = 1$ na equação 3.6. A transformada inversa usa as partes real e imaginária da TF, e é

usada para extrair a fase e a amplitude no caso das amostras padrão. Este sinal de $\chi(k)$ é mostrado na figura 3.6a, junto com a curva proveniente do ajuste feito com a equação 3.6. Durante este processo de ajuste foram usadas a fase e a amplitude extraídas do primeiro pico do $C\alpha$ padrão, as quais são mostradas na figura 3.6b e 3.6c, respectivamente.

3.4 XANES

A medida de absorção na região do XANES reflete a densidade de estados (DOS) eletrônicos não preenchidos ou parcialmente preenchidos. Deste modo, ela apresenta uma grande sensibilidade quanto ao ambiente local, como por exemplo, no caso de metais de transição em que o número dos elétrons de valência, suas configurações de spin, e a simetria e número de coordenação da célula unitária, podem ser avaliados. Embora a medida possa oferecer tantas informações, uma análise quantitativa das estruturas apresentadas na região XANES, e a própria interpretação dos processos que originam-se nesta região, é muito complexa. Esta complexidade deve-se ao espalhamento múltiplo, que é responsável pelo alto grau de sensibilidade da técnica, mas por outro lado é difícil de tratar teoricamente. A interpretação das estruturas é feita utilizando-se diferentes aproximações [Durham, 1988], onde a descrição em termos da DOS está baseada em cálculos de estrutura de bandas. A discussão acima mostrou que o espectro XANES pode fornecer informações sobre a estrutura local em torno do átomo absorvedor, além de ser usada qualitativamente como uma "impressão digital" da estrutura cristalográfica ao comparar-se o espectro de uma referência com o espectro das amostras. Somente este aspecto, de comparação com amostras padrão, é explorado neste trabalho com as medidas realizadas nesta região. Uma discussão mais detalhada desta região pode ser encontrada nos trabalhos de Stöhr (1992) e Durham (1988) e alguns aspectos experimentais no trabalho de Bianconi (1988).

A região do espectro próximo a borda de absorção, XANES, é caracterizada pelo espalhamento de fotoelétrons com livres caminhos médios longos comparados com as distâncias interatômicas. Esse livre caminho médio longo permite que o fotoelétron seja espalhado elasticamente diversas vezes, caracterizando um processo de espalhamento múltiplo. Dessa forma, o fotoelétron acaba sendo sensível à disposição espacial dos vizinhos em torno do átomo absorvedor, ou seja, além das distâncias entre átomos os ângulos de ligações também vão influenciar no processo de espalhamento. Podemos então afirmar que o espectro de XANES fornece informações estereo-químicas em torno do átomo absorvedor. Além disso, a região próximo a borda é sensível às pequenas variações na estrutura eletrônica devido ao estado de oxidação do átomo absorvedor. Podemos então

relacionar algumas informações que se podem obter a partir do espectro XANES a partir da posição em energia (borda) e forma, tais como a geometria de coordenação; o estado de oxidação e a estrutura eletrônica.

O estado de oxidação pode ser obtido através da comparação da energia da borda de absorção com padrões conhecidos. Já as informações estruturais requerem análises mais sofisticadas. Informações qualitativas também podem ser obtidas comparando os espectros obtidos com padrões conhecidos. Para se obter informações quantitativas, em geral se emprega simulações utilizando teoria *ab-initio*. O avanço nesses cálculos tem sido muito grande e atualmente é possível se obter informações quantitativas sobre sistemas complexos. Podemos por exemplo citar o programa FEFF versão 8 (e posteriores) que utilizam estratégias de autoconsistência para encontrar os potenciais espalhadores, e depois cálculos no espaço real do espalhamento múltiplo em conjuntos de átomos determinados pelo usuário.

Conforme mencionado anteriormente, informações estruturais podem ser obtidas com a comparação entre os espectros de XANES das amostras nas quais estamos interessados e padrões com estrutura conhecida.

3.4.1 Linhas Brancas

O aparecimento de um intenso pico logo após a borda de absorção de raios-X em alguns elementos e compostos tem sido um assunto muito interessante na espectroscopia de absorção de raios-X [Veldkamp, 1995]. Esse intenso pico é chamado de linha branca. Linhas brancas são um dos aspectos mais interessantes na análise XANES. Elas tem sido observadas na borda K de elementos como Ga , As , Ni em Ni_2O_3 , Cu em CuO e Zn em ZnO [Cauchois, 1949]. Linhas brancas também tem sido observadas nas bordas L_{II} e L_{III} mas não na borda L_I do Fe , Co , Ni [Cauchois, 1957]. A figura 3.7 mostra o espectro de absorção de raios-X na borda L do Ta . A forma pontiaguda nas bordas L_{II} e L_{III} são as linhas brancas.

A causa das linhas brancas tem sido entendida qualitativamente como sendo associada a uma transição a partir de uma camada interna para níveis não ocupados com uma alta densidade de estados na vizinhança do átomo absorvedor. As linhas brancas também dependem das ligações químicas, por exemplo, o Cu metálico ou Cu_2O não possuem linhas brancas [Bonnelle, 1959], enquanto que W em WO_3 exibe uma linha branca mais larga do que o W metálico [Berden, 1941].

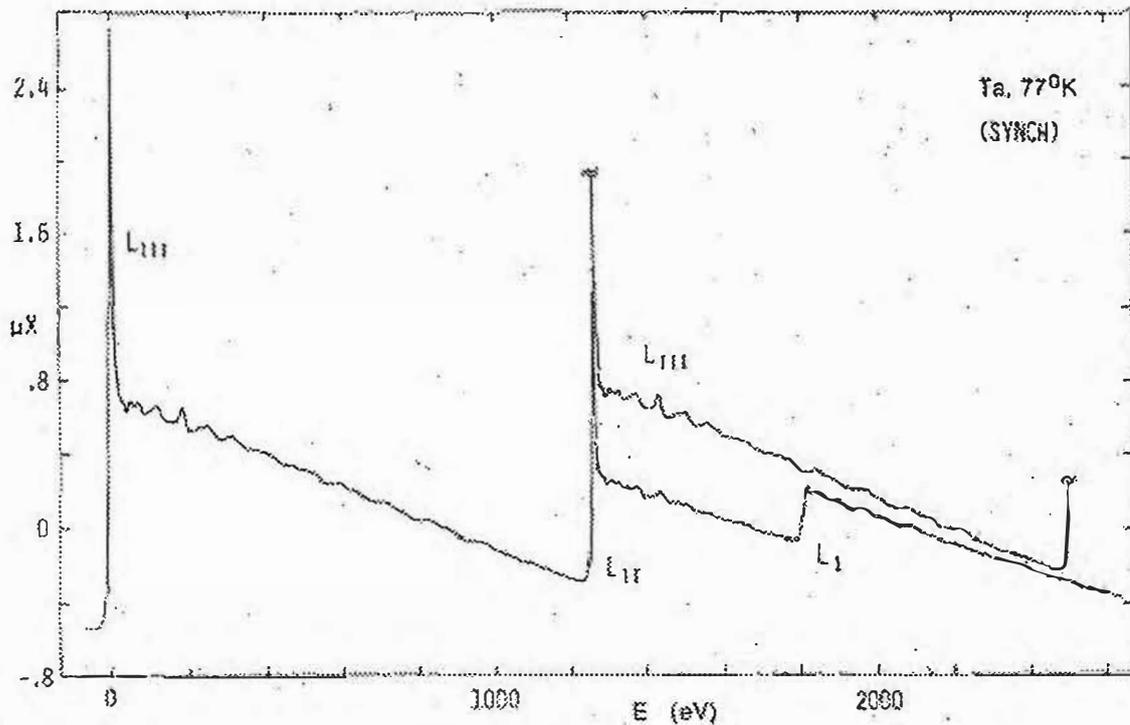


Figura 3.7: Espectro de absorção na borda L do Ta. Para comparação, a estrutura fina de absorção na borda L_{III} é recolocada sobre as bordas L_I e L_{II} .

3.5 Experimental

A montagem experimental para cada uma dessas regiões é bastante diferente. Na região de raios-X moles devemos trabalhar em condições de ultra-alto-vácuo, já que os fótons nessa região são muito absorvidos pelo ar, pois possuem baixa energia. Na região de raios-X duros, os fótons possuem energia suficiente para não serem absorvidos durante curtos trajetos na atmosfera, o que simplifica o experimento, pois nesse caso não há a necessidade da amostra estar sobre vácuo.

Em ambas as montagens, o feixe é delimitado por fendas antes de interagir com os elementos ópticos. Além disso existem outras fendas que servem para eliminar o feixe espalhado nos diversos elementos.

Na região de raios-X moles o feixe não atravessa amostra, nessa faixa estamos analisando as camadas superficiais da mesma. Neste caso a medida de absorção da amostra pode ser feita medindo a quantidade de elétrons secundários ou da radiação reemitida pela amostra (fluorescência), ou ainda medindo a corrente elétrica que repõe os elétrons emitidos pela amostra.

Na região de raios-X duros o feixe tem energia suficiente para atravessar uma amostra

da ordem de micrômetros, neste caso o modo mais usual para se medir a absorção é por transmissão, onde a intensidade do feixe é medida antes e depois da amostra. Essa medida é feita através de câmaras de ionização. Na figura 3.8 mostramos de forma esquemática as montagens mais simples utilizadas para realizar medidas de absorção na faixa de raios-X duros.

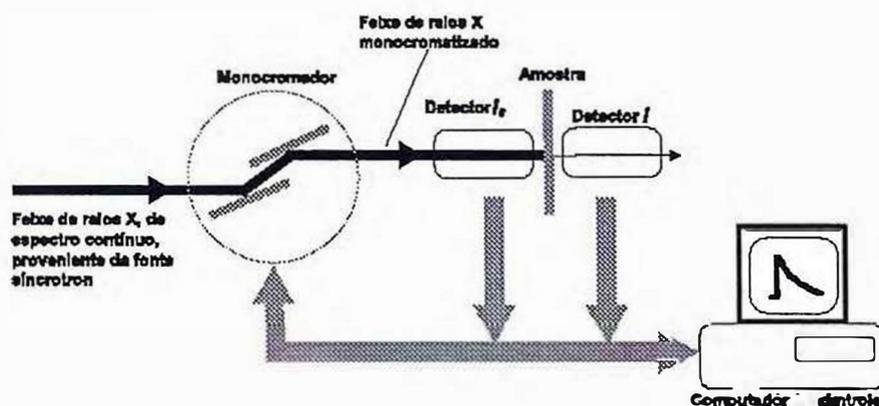


Figura 3.8: Esquema da montagem experimental utilizada nas medidas de absorção na região de raios-X duros.

3.6 Difração de raios-X

A difração de raios-X em materiais cristalinos ocorre graças ao fato de o comprimento de onda dos raios-X ser da mesma ordem de grandeza da distância entre os átomos em um cristal. A lei fundamental que descreve o fenômeno da difração de raios-X, ou seja, que relaciona o comprimento de onda incidente, a distância entre os átomos e o ângulo de desvio do feixe incidente, é a lei de Bragg. A técnica de difração de raios-X tem a grande vantagem de ser uma técnica não destrutiva, ou seja, não seria necessário retirar uma amostra da estrutura ou peça para fazer a medida. Além disso, por ser uma técnica simples é possível construir um aparelho portátil para fazer as medidas *in loco*.

Um cristal é definido como um arranjo periódico de átomos em três dimensões, sendo assim podemos imaginar que um plano cristalino é formado por um determinado grupo de átomos. A figura 3.9 mostra a seção transversal de um cristal onde, para simplificar, aparecem apenas dois desses planos.

A lei de Bragg está baseada no fato de que os raios-X se comportam como uma frente de onda, assim raios-X espalhados por dois átomos localizados nos pontos A e C sofrerão interferência construtiva se nos pontos A e D a diferença de caminho percorrido por eles, $BC + CD$, for um número inteiro de comprimentos de onda. Assim, o feixe espalhado

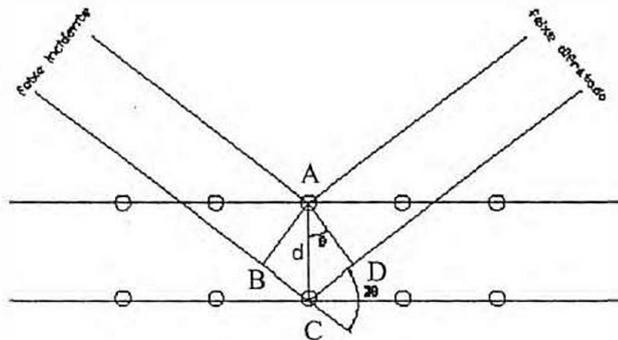


Figura 3.9: Difração de raios-X por um cristal.

ó teria intensidade para determinados ângulos de incidência θ e que satisfaçam a lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.9)$$

onde n é a ordem da reflexão e d é a distância entre os planos.

Relacionaremos agora a intensidade do feixe espalhado com as características estruturais de um material policristalino.

A intensidade integrada (I) de uma reflexão de um material policristalino num experimento com um difratômetro é dada pela equação [Warren, 1969]

$$I = \left(\frac{I_0 e^4}{m_e^2 c^4} \right) \left(\frac{\lambda^3 A}{32 \pi r} \right) \frac{1}{v^2} [|F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)] \left(\frac{e^{-2M}}{2\mu} \right), \quad (3.10)$$

onde θ_M é ângulo de espalhamento do monocromador, I_0 a intensidade do feixe incidente, e e m_e são a carga e a massa do elétron respectivamente, c é a velocidade da luz, λ o comprimento de onda da radiação incidente, r o raio do círculo do difratômetro, A a área da seção transversal do feixe incidente, v o volume da célula unitária e θ o ângulo de Bragg. O termo $\frac{1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ é o fator de Lorentz-Polarização, p é a multiplicidade, $\frac{1}{2\mu}$ é o fator de absorção, F é o fator de estrutura que representa a amplitude e a fase da onda de raios-X espalhada resultante, e é geralmente um número complexo.

3.6.1 Determinação do tamanho de grão

Sabe-se que se a periodicidade tridimensional de um cristal infinito for perdida devido a algum defeito em sua estrutura os picos de difração serão consequentemente modificados [Guinier, 1963]. Na literatura sobre difração de raios-X em amostras policristalinas, os defeitos são classificados de acordo com os seus efeitos nos padrões de difração. Em particular, os defeitos de tamanho de grão e variação nos parâmetros de rede em um grão (microdeformação), provocam o alargamento dos picos de difração. O tamanho de grão (D) pode ser calculado usando-se a fórmula de Scherrer [Azaroff, 1958],

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos \vartheta}, \quad (3.11)$$

onde κ é uma constante, β é o alargamento dos picos de difração devido ao tamanho de grão (D), λ é o comprimento de onda usado e θ é o ângulo de incidência. Nessa expressão, β é a largura a meia altura corrigida pela expressão:

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (3.12)$$

onde β_{exp} é a largura a meia altura da medida experimental e β_{inst} é a largura a meia altura instrumental. β_{inst} foi obtido a partir de um padrão de pó de LaB_6 usando a seguinte equação:

$$\beta_{inst} = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (3.13)$$

onde U , V e W são obtidos a partir dos parâmetros de refinamento Rietveld da amostra de LaB_6 .

3.6.2 Experimental

Todos os difratogramas foram obtidos em um difratômetro da marca Philips modelo X'Pert Pro, com uma fonte de radiação CuK_α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) numa geometria Bragg-Brentano [Jenkins, 1996]. O intervalo angular em 2θ usado para todas as amostras foi de $20 - 50^\circ$. As medidas foram feitas em modo contínuo com velocidade de varredura de $0,5^\circ/\text{min}$. e passos angulares de $0,02^\circ$. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente (25°C). A identificação das fases foi feita usando o programa X'Pert Philips.

No refinamento foi usado o programa DBWS 9807. A função usada para o refinamento dos difratogramas das amostras foi a pseudo-Voigt.

4 Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentaremos os resultados das medidas feitas pelas diferentes técnicas usadas, como também as discussões pertinentes a cada resultado. Primeiramente apresentaremos os resultados da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em seguida mostraremos e discutiremos os resultados obtidos pela difração de raios-X, em sequência os resultados da absorção de raios-X, que foi a técnica na qual centramos o trabalho. Com relação a absorção falaremos da análise dos espectros XANES e depois do EXAFS.

É importante ressaltar que a diretriz seguida neste trabalho, de fixarmos um potencial para deposição e variarmos os tempos, resultaram em amostras muito finas para os tempos usados. Desse modo, a quantidade de material depositado foi muito reduzida, o que dificultou as medidas tanto de absorção quanto de difração, principalmente no que diz respeito aos elevados tempos de integração e a relação sinal/ruído.

Na absorção também tivemos problemas com a proximidade das bordas dos elementos investigados e do próprio limite inferior de energia da linha de luz onde foram realizados os experimentos. A borda L_I do cádmio ($4018KeV$), está muito próxima da borda L_{III} ($4314KeV$) do telúrio, limitando muito nosso intervalo em Δk . A borda L_I do telúrio ($4939KeV$) está muito próxima da borda k ($4965KeV$) do Ti, que é o nosso substrato, fato esse que tornou inviável as medidas na borda L_I do telúrio.

4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Os fotogramas foram realizadas no LACAM - Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica e Produção da Universidade Federal do Ceará, usando um MEV da marca Philips modelo $XL - 30$ acoplado com uma câmara de análise de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), cujos resultados também serão discutidos. Para a realização dessas medidas, não foi necessário o recobrimento dos filmes com uma camada condutora, evidenciando o caráter condutivo das amostras. Cada fotograma possui sua barra de resolução indicada.

Resultados de EDX mostraram a presença de oxigênio em todas as amostras. Também, em acordo com os resultados de difração e absorção de raios-X, foi constatado a presença

de *Cd* e *Te*, embora não na proporção 1 : 1, mas variando a proporção *Te/Cd* de 0,7 a 3,0 para as amostras crescidas em 90 min e 60 min., respectivamente. Esses resultados não apresentaram uma tendência com o aumento do tempo de deposição. Na tabela 4.1 são mostrados as composições em percentual atômico para as amostras desse trabalho.

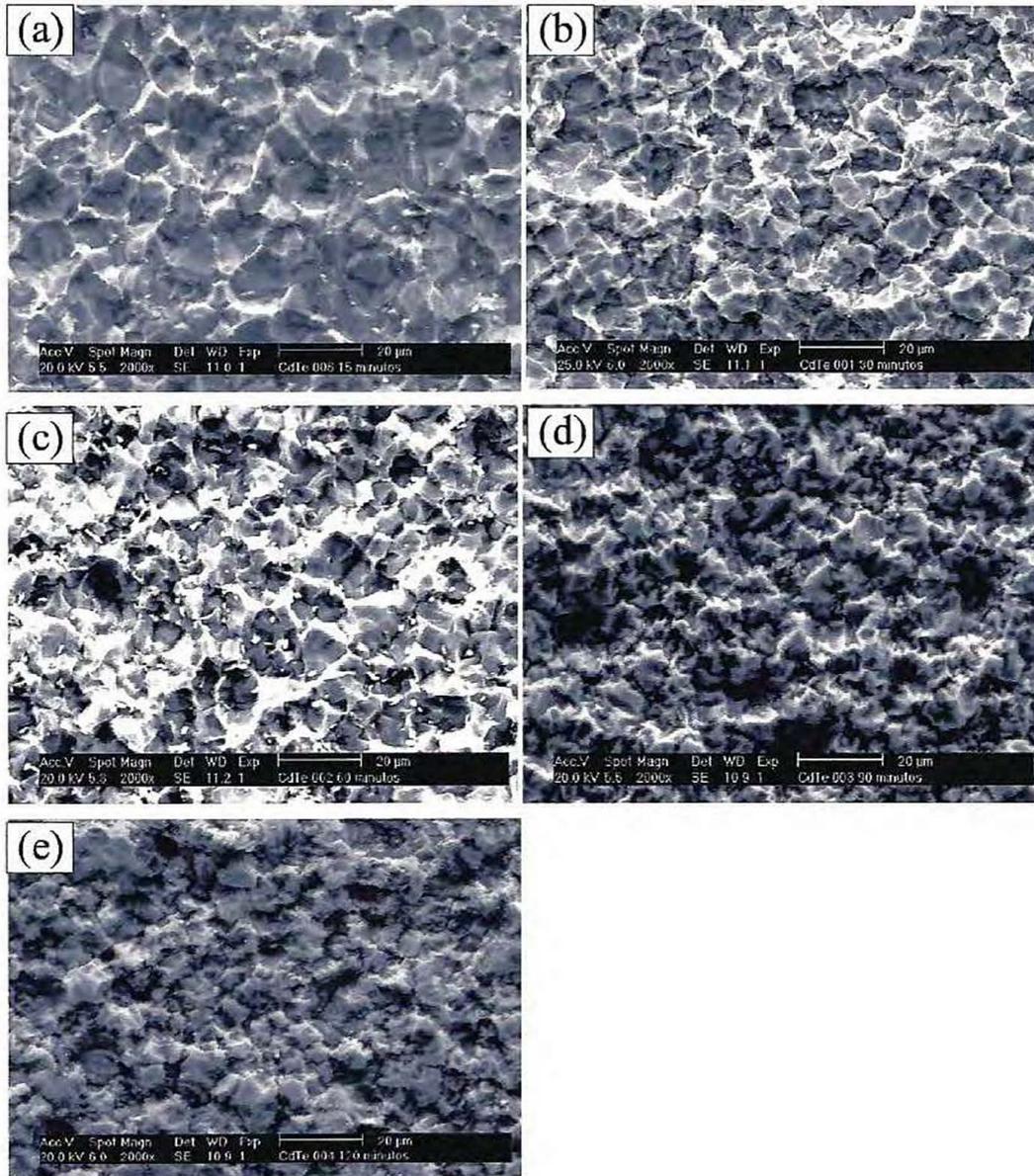


Figura 4.1: Fotografias das amostras crescidas num potencial de $-0,5 \text{ V} \times \text{ESC}$ nos tempos de 15 min. em (a), 30 min. em (b), 60 min. em (c), 90 min. em (d) e 120 min. em (e), com ampliação de 2.000 vezes.

Na figura 4.1 são mostrados os fotografias das amostras crescidas num potencial de $-0,5 \text{ V} \times \text{ESC}$ nos tempos de 15 min. em (a), 30 min. em (b), 60 min. em (c), 90 min. em (d) e 120 min. em (e), com ampliação de 2.000 vezes. Observamos que a morfologia global do substrato é mantida mesmo para a amostra de maior tempo.

Evidenciando que realmente foi depositado pouco material nas condições experimentais utilizadas, novamente em acordo com os resultados de difração e absorção de raios-X, como veremos a seguir em suas análises.

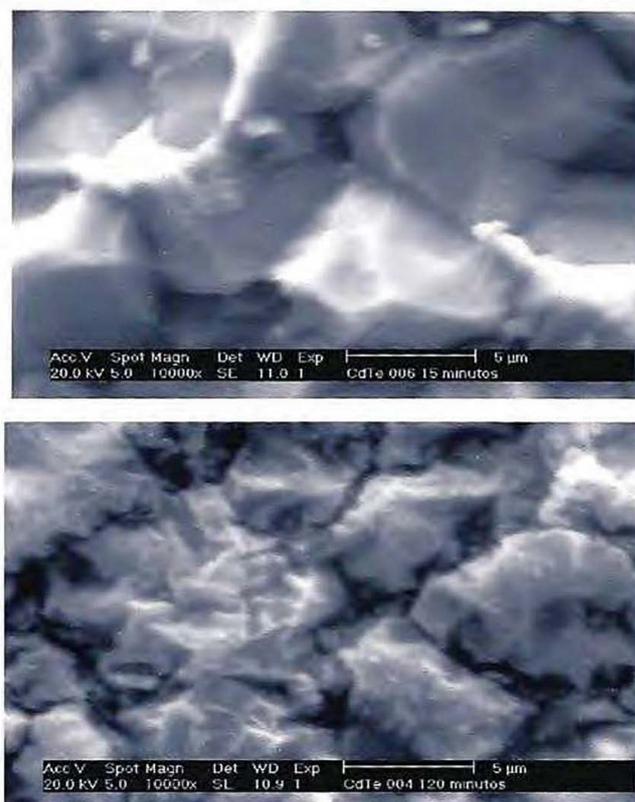


Figura 4.2: Fotogramas das amostras crescidas em 15 min. (a), e 120 min. (b), com uma magnificação de 10.000 vezes.

Tabela 4.1: Composições em percentual atômico das amostras usadas nesse trabalho.

Amostra	Elemento (At.%)				
	<i>Cd</i>	<i>Te</i>	<i>S</i>	<i>O</i>	<i>Ti</i>
15 min	0,07	1,58	0,05	37,87	60,43
30 min	1,32	1,63	1,33	54,16	41,56
60 min	0,74	2,27	0,26	38,89	57,84
90 min	6,55	4,87	5,06	56,80	26,92
120 min	2,36	5,95	0,13	36,81	54,74

Na figura 4.2 são mostrados os fotogramas das amostras crescidas em 15 min. em (a) e 120 min. em (b) com uma magnificação de 10.000 vezes, para comparação. Nesta figura, apesar das duas amostras manterem os traços gerais do substrato, vê-se que a amostra com maior tempo de deposição (120 min.) apresenta uma microestrutura particular, dando-lhe

um aspecto mais rugoso. Entretanto, a resolução usada não permite uma análise mais precisa da morfologia dessa microestrutura.

4.2 Difração de Raios-X

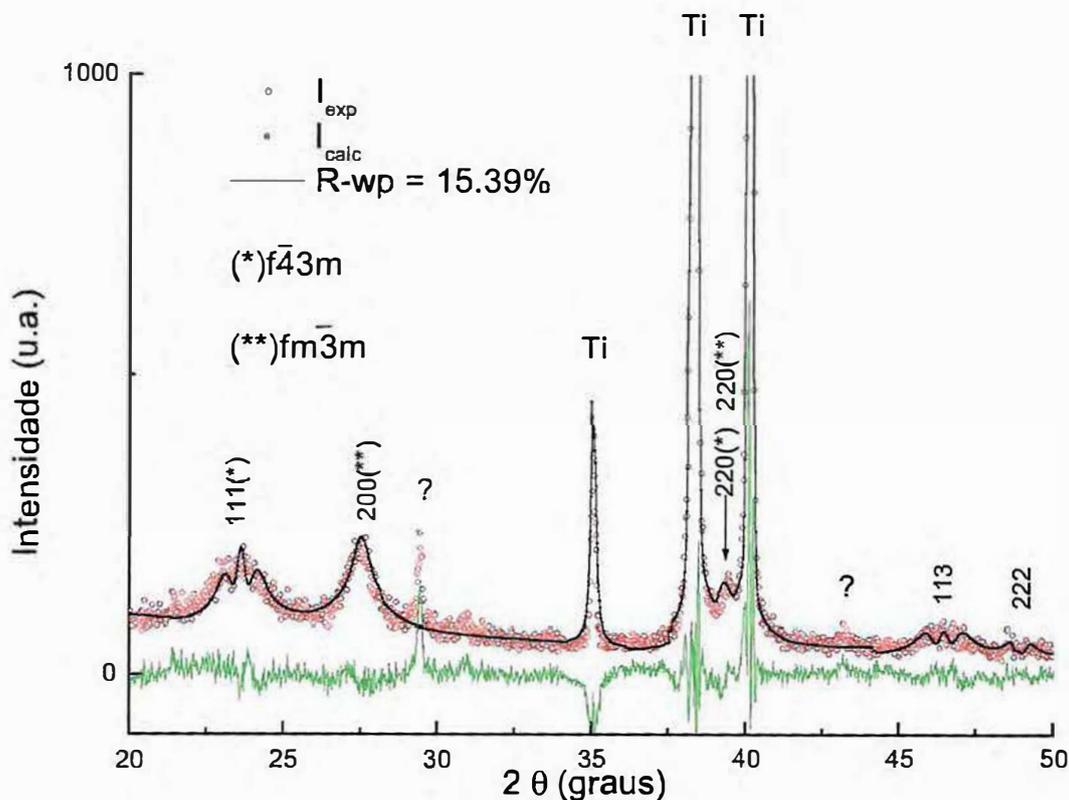


Figura 4.3: Difratoograma da amostra depositada no potencial de $-0,5 \text{ V x ESC}$ durante 120 minutos.

Os difratogramas mostraram que, mesmos nas amostras de baixos tempo de deposição, temos a formação de $CdTe$. A figura 4.3 é o difratograma da amostra crescida a um potencial de -0.5 V x ESC durante 120 min. Vemos que existe a formação do $CdTe$ com duas fases distintas. Ambas as fases são cúbicas, mas de grupos espaciais diferentes. A primeira fase pertence ao grupo $F\bar{4}3m$ e a segunda fase ao grupo $F\bar{m}\bar{3}m$. Próximo de 30° e 43° aparecem picos que, provavelmente correspondem a fase hexagonal do $CdTe$. Os picos correspondentes ao $CdTe$ são largos e de baixa intensidade. Essa baixa intensidade deve-se ao fato de termos pouco material nas amostras. A largura dos picos nos dizem que o tamanho de grão é muito pequeno.

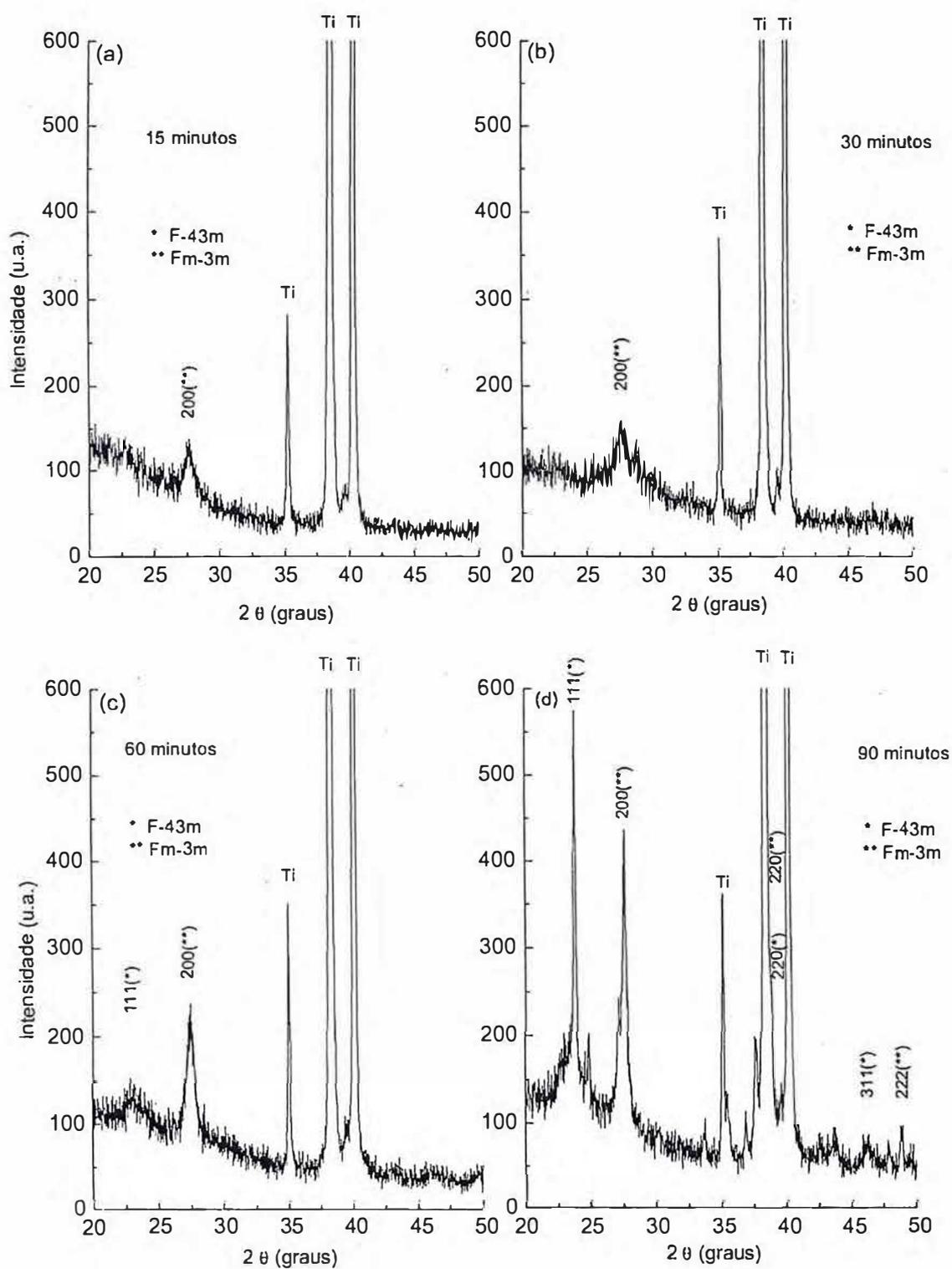


Figura 4.4: Difratoograma das amostras depositada no potencial de -0.5 V x ESC durante (a) 15 min.; (b) 30 min.; (c) 60 min.; (d) 90 min.

Tabela 4.2: Tamanho de Grão e Espessura das Amostras

Tempo de crescimento	Tamanho de médio de grão	Espessuras das amostras
05 min.	-	10,40 nm
15 min.	11 nm	67,10 nm
30 min.	11 nm	106,90 nm
60 min.	10 nm	112,20 nm
90 min.	17 nm	199,90 nm
120 min.	10 nm	424,10 nm

A figura 4.4, mostra o difratograma de filmes depositados nos tempos de 15 (a), 30 (b), 60 (c) e 90 (d) minutos. A partir do cálculo do tamanho médio de grão vemos que independentemente do tempo de deposição, o tamanho de grão obtido foi pequeno, da ordem de 10 nm e manteve-se regular para todas as amostras. O cálculo do tamanho médio de grão foi feito nos picos referentes aos planos [200] das amostras, que foram os picos com melhor definição. O Tamanho dos grãos e as espessuras das amostras juntamente com os tempos de deposição são apresentados na tabela 4.2.

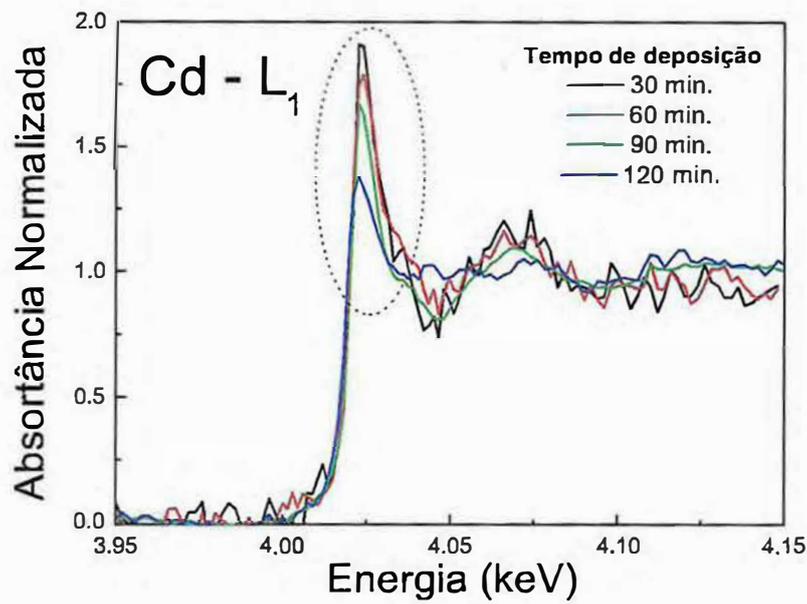
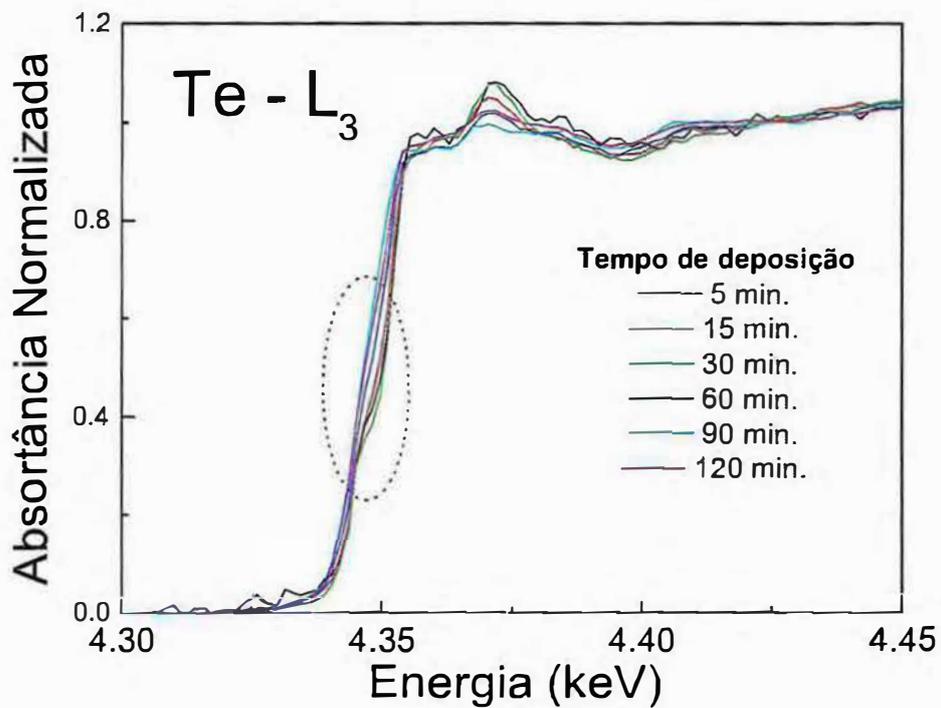
A pequena quantidade de material implica em filmes de espessuras muito finas. Este fato está relacionado com os tempos de deposição utilizados, que foram curtos.

A espessura é calculada de forma aproximada através da lei de Coulomb de transferências de cargas, a qual foi mencionada no primeiro capítulo.

4.3 Absorção de Raios-X: XANES

A figura 4.5 mostra os espectros XANES na borda L_I do cádmio para diferentes tempos de deposição. Nesses espectros destacam-se as linhas brancas. Essa característica está relacionada com o estado de oxidação da amostra, uma vez que metais oxidados possuem uma alta densidade de estados finais não ocupados. Podemos perceber que a medida que o tempo de deposição aumenta, as intensidades dos picos diminuem. Essa diminuição nas intensidades pode ser entendida qualitativamente como sendo devido a um efeito de superfície, pois com o aumento do tempo de deposição, aumentamos a quantidade de material, e com isso a relação superfície/volume diminui.

Na figura 4.6 apresentamos os espectros XANES na borda L_{III} do telúrio para diferentes tempos de deposição. Embora o Te não se caracterize em apresentar uma linha branca nessa borda, o aumento do tempo de deposição também apresenta mudanças na forma da borda. Essas mudanças, destacadas na figura, também são devidas a sensibilidade ao tipo de átomo ligante, refletindo numa maior contribuição de ligações do tipo $Te-O$ para

Figura 4.5: Espectro de absorção na borda L_I do cádmio.Figura 4.6: Espectro de absorção na borda e L_{III} do telúrio.

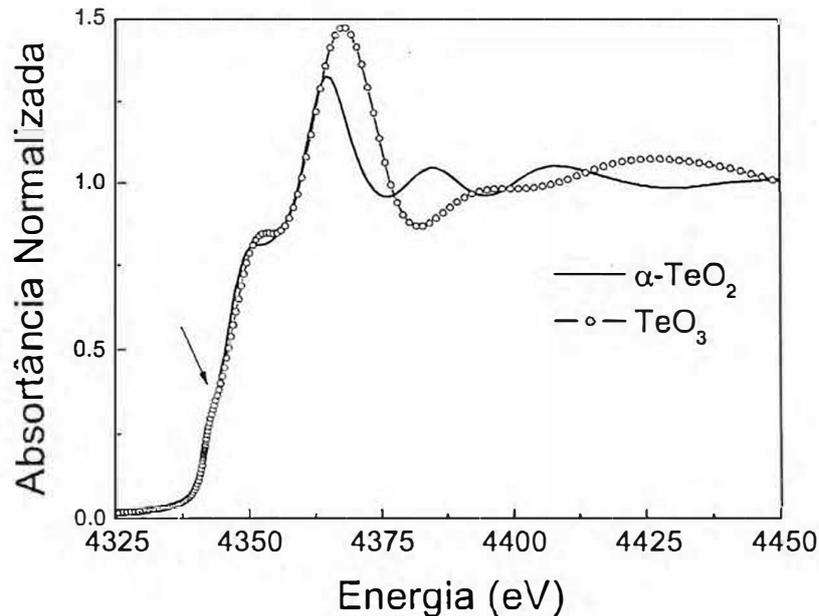


Figura 4.7: Espectro dos óxidos $\alpha - TeO_2$ e TeO_3 .

baixos tempos de deposição. Essa assinatura nos espectros de uma contribuição do tipo $Te - O$ é comprovada ao compararmos com os espectros de diferentes padrões de óxidos de Te . Na figura 4.7 os espectros de dois óxidos de Te são mostrados, onde se destaca a mesma contribuição observada nos espectros das amostras.

4.4 Absorção de Raios-X: EXAFS

As medidas de EXAFS foram feitas no modo de fluorescência, nas bordas L_1 do Cd e $L_{2,3}$ do Te . A falta de padrões de Cd e Te dificultou a análise dos dados, nos obrigando a trabalhar com padrões calculados teoricamente. O processo de análise dos espectros seguiu os passos apresentados e discutidos no capítulo anterior.

As figuras 4.8 e 4.10 mostram os sinais EXAFS, $\chi(k)$, para o cádmio e o telúrio, respectivamente, para as amostras com diferentes tempos de deposição. Podemos perceber nas duas figuras que a forma das oscilações mudam com o tempo de deposição. Essas mudanças são melhores observadas no intervalo de baixos valores de k (3\AA^{-1} a 5\AA^{-1}), sendo mais nítidas na figura 4.10 que corresponde aos EXAFS do Te . Na figura 4.8, que corresponde aos EXAFS do Cd , a mudança só é mais nítida no último espectro, correspondente ao tempo de 240 minutos. A mudança nos espectros deve-se ao fato de termos uma superposição de duas oscilações, ou seja, contribuições de duas distâncias

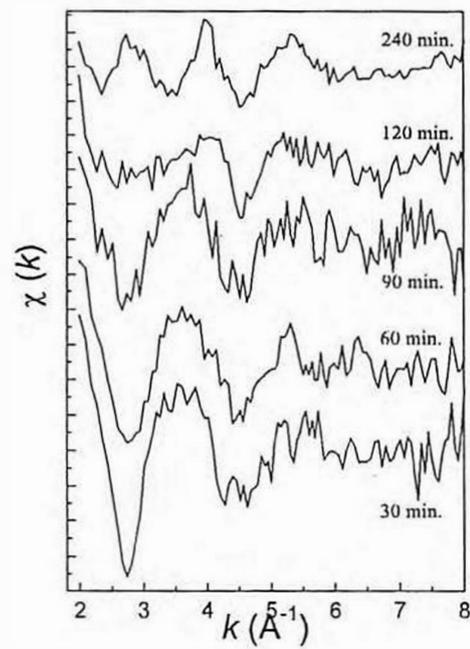


Figura 4.8: Oscilações de EXAFS do cádmio com peso k^0 para diferentes tempos de deposição.

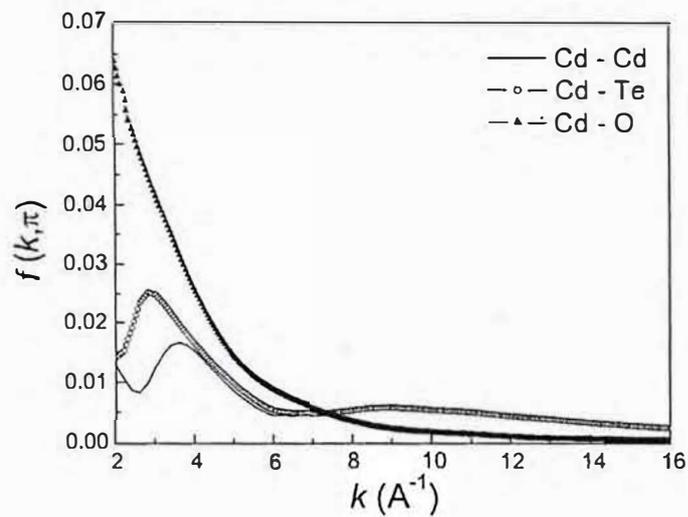


Figura 4.9: Amplitude de retro-espalhamento para pares com *Cd*.

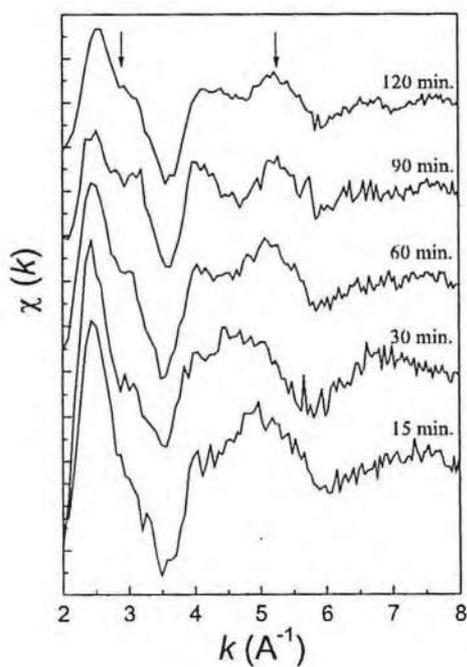


Figura 4.10: Oscilações de EXAFS do telúrio com peso k^0 para diferentes tempos de deposição.

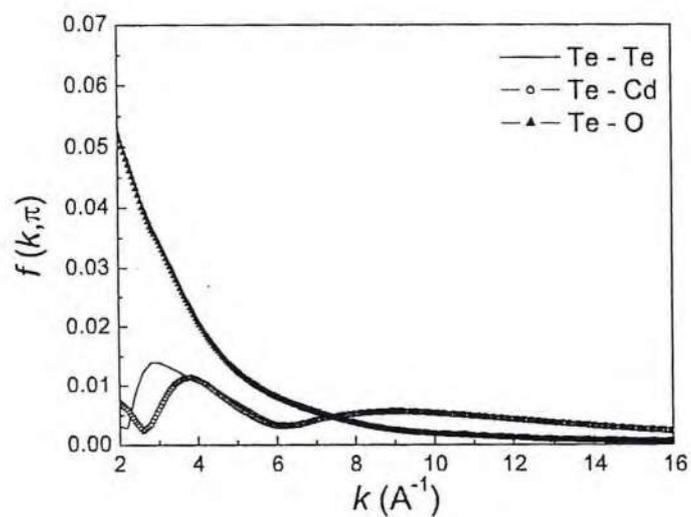


Figura 4.11: Amplitude de retro-espalhamento para pares com *Te*.

distintas ao átomo absorvedor.

Para melhor entendermos as diferenças mencionadas acima, vamos comparar as amplitudes de retro-espalhamento dos pares $Te-(Cd, Te, O)$ e $Cd-(Cd, Te, O)$. Essas amplitudes calculadas são mostradas nas figuras 4.9 e 4.11. Usamos o programa FEFF7 para calcular as amplitudes de retro-espalhamento, $f(k, \pi)$. Lembrando que as amplitudes modulam as oscilações EXAFS, podemos perceber que o padrão das oscilações nos espectros das amostras mostrados nas figuras 4.8 e 4.10, principalmente para baixos tempos de deposição, tem um comportamento típico de óxidos. Com o aumento do tempo de deposição há uma alteração no comportamento, o que indica oscilações devido a distâncias $Te - Cd$.

O próximo passo foi tomar as transformadas de Fourier dos espectros EXAFS, para isso usamos peso 1 (k^1). A figura 4.12 nos dá a transformada de Fourier para as medidas na borda L_3 do telúrio. Na figura temos as transformadas para as amostras depositadas em diferentes tempos, e também a transformada para um *cluster* de $CdTe$ calculado, que foi utilizado como padrão. Com a transformada de Fourier podemos separar as oscilações correspondentes as diferentes distâncias do átomo absorvedor. Temos dois picos, correspondentes as duas diferentes distâncias do átomo absorvedor. Os picos correspondentes as duas contribuições aparecem convolucionados, e a medida que se aumenta o tempo de deposição sua separação se torna mais nítida, com uma redução na magnitude do primeiro pico.

Comparando as transformadas das amostras com a do *cluster*, vemos que o segundo pico nas amostras corresponde, em termos de distância, a um pico do $CdTe$ no *cluster*, ou seja, uma distância $Te - Cd$. Na transformada de Fourier do *cluster*, vemos que as distâncias $Te - Cd$ são maiores que a distância correspondente ao primeiro pico nas amostras. Desse modo, essa curta distância deve ser uma contribuição de distâncias $Te - O$. Assim, a redução na magnitude do primeiro pico com o aumento do tempo de deposição dos filmes, indica que a contribuição $Te - O$ é de superfície, conforme já havíamos afirmado na interpretação dos espectros XANES.

Para comprovarmos o tipo de átomo que dá origem ao primeiro e segundo pico na transformada de Fourier, podemos comparar a intensidade relativa entre os picos, tomando a transformada com diferentes pesos para k . Este peso é o valor de n na equação da transformada de Fourier do sinal EXAFS, k^n (equação 3.8 do capítulo anterior). Valores grandes de n enfatizam mais a região de altos valores de k , enquanto um baixo peso dá maior ênfase a região de baixos valores de k . Este procedimento permite a identificação do elemento espalhador, principalmente no caso dos elementos envolvidos apresentarem números atômicos bem distintos. Observando-se as amplitudes de retro-espalhamento

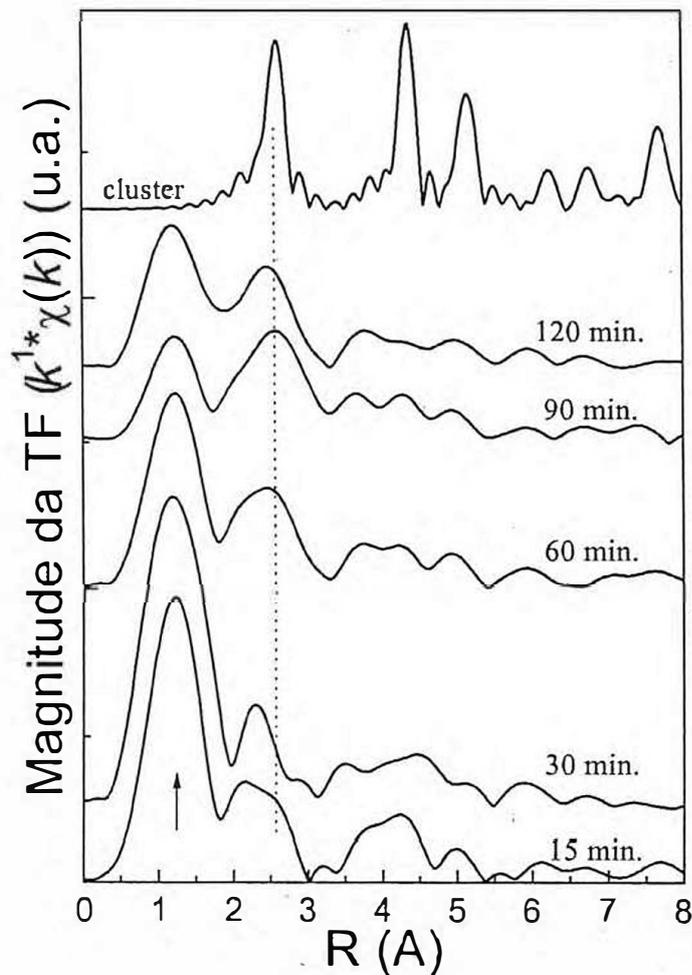


Figura 4.12: Magnitude das Transformadas de Fourier dos $\chi(k)$ do Te . As transformadas são deslocadas verticalmente para uma melhor visualização.

calculadas e mostradas nas figuras 4.9 e 4.11, este comportamento fica mais claro.

Desse modo, seguindo-se o procedimento descrito acima, tomamos as transformadas de Fourier com pesos 1 e 3 para $k_n(k^1$ e $k^3)$ e observamos se há mudança na intensidade relativa dos picos. A figura 4.13 mostra como as intensidades relativas se alteram com a escolha do peso para duas das amostras estudadas neste trabalho. Para peso igual a 3, o segundo pico ganha em intensidade com relação ao primeiro, enquanto o peso igual a 1 apresenta o primeiro pico com maior intensidade. Assim, fica definitivamente evidente que a contribuição para o primeiro pico deve-se a distâncias $Te - O$, enquanto o segundo pico corresponde a distâncias $Te - Cd$.

Após a identificação dos elementos que contribuem para os dois picos observados nas transformadas de Fourier, nós passamos para uma análise quantitativa dos espectros.

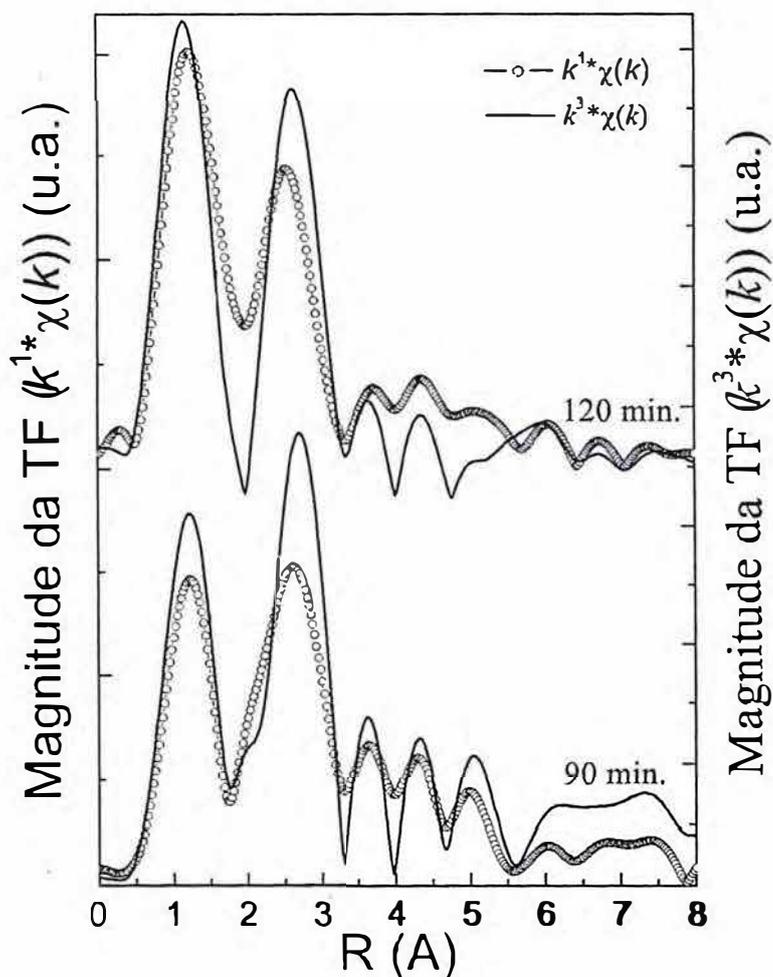


Figura 4.13: Transformadas de Fourier com pesos 1 e 3 para os EXAFS do Te das amostras depositadas em 120 min. e 90 min..

O procedimento é o de tomarmos a transformada de Fourier inversa para cada um dos picos, conforme discutido no capítulo anterior. Desse modo, o sinal obtido corresponde a apenas uma camada, facilitando o processo de ajuste com a equação EXAFS definida em 3.6. As amplitudes de retro-espalhamento $f(k, \pi)$ e a fase $\delta(k)$ (defasagem devido ao átomo absorvedor) usadas para os ajustes foram calculadas para o par $Te - O$ e $Te - Cd$. Com essas funções calculadas, obtemos os parâmetros estruturais (R , N e σ^2). A tabela 4.3 mostra os resultados dos ajustes, considerando um erro de $\pm 0,1$ para N e $\pm 0,2$ para R .

Na figura 4.14 são mostrados os sinais das transformadas inversas para duas amostras, nos quais procedemos os ajustes. Podemos perceber claramente as diferenças entre as oscilações correspondentes a cada um dos picos, tanto de fase quanto de amplitude. Com-

Tabela 4.3: Parâmetros estruturais ajustados para os sinais das transformadas inversas do primeiro e segundo pico da transformada de Fourier.

Amostra	1 Pico			2 Pico		
	N	R	$\sigma(10^{-3})$	N	R	$\sigma(10^{-3})$
30 min	1,82	1,61	-5,6	1,57	2,82	17,41
60 min	1,79	0,93	-5,5	1,61	2,80	6,44
90 min	1,80	0,50	-3,3	1,53	2,81	2,30
120 min	1,79	0,72	-5,2	1,33	2,78	4,08

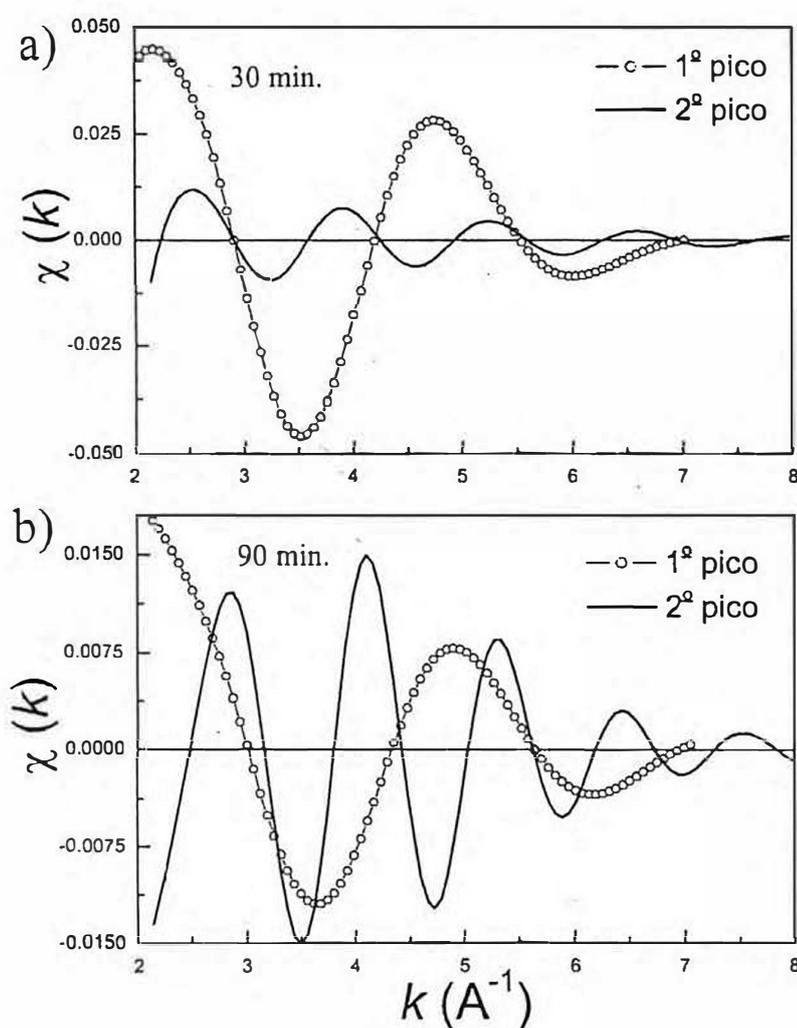


Figura 4.14: Transformada de Fourier inversa para primeiro e segundo pico das (a) amostra de 30 min. e (b) 90 min., depositadas num potencial de -0.5 V x ESC .

parando com a figura referente as amplitudes de retro-espalhamento calculadas (figura 4.11), vemos que as oscilações correspondentes ao primeiro pico são muito semelhantes as correspondentes ao par $Te - O$ (observando a amplitude da oscilação). Da mesma forma que as oscilações correspondentes ao segundo pico tem um comportamento correspondente a distâncias $Te - Cd$.

5 *Conclusões e Perspectivas*

Os objetivos deste trabalho eram estudar filmes finos de *CdTe* eletrodepositados. Suas propriedades estruturais foram determinadas através das técnicas de difração de raios-X, absorção de raios-X e MEV, e relacionadas com as condições de crescimento dos filmes.

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões gerais deste trabalho, bem como algumas perspectivas para futuros trabalhos.

5.1 *Conclusões*

Neste trabalho foi estudado a estrutura de filmes finos de *CdTe* eletrodepositados potenciostaticamente a partir de uma solução aquosa contendo *CdSO₄* e *TeO₂* em meio ácido, para diferentes tempos de deposição no potencial de $-0,5 \text{ V x ESC}$.

A densidade de corrente e o potencial usados na eletrodeposição forneceram uma espessura reduzida, mesmo para os filmes com maior tempo de deposição (filmes de 120 min).

Os resultados do MEV revelaram que os tempos de crescimento usados nesse trabalho não foram suficientes para "esconder" a estrutura global do substrato de titânio usado.

Os resultados de EDX revelaram a presença de *Cd* e *Te* numa proporção não estequiométrica, e também a presença de oxigênio foi constatada.

Os resultados de difração de raios-X constataram a formação de *CdTe* com simetria cúbica, mas com duas fases distintas, a primeira pertencente ao grupo $F\bar{4}3m$ e a segunda ao grupo $Fm\bar{3}m$. Usando o pico [200] mais intenso, as dimensões médias dos grãos dos policristais foram determinadas, fornecendo valores da ordem de 10 nm , para todos os tempos de crescimento.

As medidas de absorção de raios-X forneceram as distâncias médias entre primeiros vizinhos para os átomos de telúrio. Foi constatado uma forte contribuição de átomos de oxigênio tanto na vizinhança do cádmio como do telúrio. Essa contribuição diminui com o aumento do tempo de deposição como consequência da redução da razão superfície/volume do filme depositado.

5.2 Perspectivas

A principal perspectiva para continuidade desse trabalho seria a de trabalharmos com tempos de deposição maiores (por exemplo, 4, 6, 8, 10 e 12 horas), além de realizar tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e diferentes atmosferas. Com estes procedimentos espera-se um aumento no tamanho dos grãos de *CdTe* e uma redução na contribuição superficial, além de uma melhor compreensão dos processos envolvidos no sistema *CdTe*. A outra possibilidade é a de trabalhar com potenciais diferentes e os mesmos tempos de deposição.

Fazer crescimento galvanostáticos em diferentes correntes, principalmente naquelas em que o potencial durante o crescimento potenciostático se aproxima do valor de máxima corrente na voltametria.

Referências

- AZAROFF, L. Z.; BUERGUER, M. J. *The Powder Method in X-ray Crystallography*. [S.l.]: McGraw-Hill, 1958.
- AZAROFF, L. Z.; PEASE, D. M. *X-ray Spectroscopy*. [S.l.]: McGraw-Hill, 1974.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods*. [S.l.]: Jhon Wiley & Sons, 1980.
- BEARDEN, J. A.; SNYDER, T. M. *Physical Review*, v. 59, p. 162-&, 1941.
- BIANCONI, A. *X-ray absorption principles, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. [S.l.]: John Wiley, 1988.
- BONNELLE, C. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de L Academie Des Sciences*, v. 248, p. 2324-&, 1959.
- BOYCE, T. M. H. J. B. *Solid State Physics*, v. 37, p. 173-&, 1982.
- BROWN, M.; PEIERLS, R. E.; STERN, E. A. *Physics Review B*, v. 15, p. 738-&, 1977.
- CAUCHOIS, Y.; BONNELLE, C. *Philosophical Magazine*, v. 40, p. 1260-&, 1949.
- CAUCHOIS, Y.; BONNELLE, C. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de L Academie Des Sciences*, v. 245, p. 1230-&, 1957.
- CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. [S.l.]: Addison-wesley, 1978.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. [S.l.]: Editora Campus, 1979.
- GUINER, A. *X-ray Diffraction*. [S.l.]: W.H. Freeman, 1963.
- GUO, Y.; DENG, X. *solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 29, p. 115-&, 1993.
- HALL g. k. W. W. H. *Acta Crystallographyca*, v. 1, p. 22-&, 1953.
- HART, R.; WILKINSON, A.; SCHWARZACHER, W. *Applied Physics Letters.*, v. 67, p. 1316-&, 1995.
- JENKINS, R.; SNYDER, R. L. *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. [S.l.]: Wiley-Interscience, 1996.
- KEIJSER, A. M.; JOHNSON, D. J. *Polymer*, v. 13, p. 423-&, 1972.
- KEIJSER, T. H. D. et al. *Journal of Applied Crystallography*, v. 15, p. 308-&, 1982.
- KEIJSER, T. H. D.; MITTEMEIJER, E. J.; ROZENDAAL, H. C. F. *Journal of Applied Crystallography*, v. 16, p. 309-&, 1983.

- KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1986.
- KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. *X-ray Diffraction Procedures*. [S.l.]: Wiley, 1974.
- KNOLL, G. F. *Radiation Detection and Measurement*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1989.
- LANGFORD, J. I. *Journal of Applied Crystallography*, v. 11, p. 10-&, 1978.
- MATIAS, J. G. N. et al. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 431, p. 163-&, 1997.
- MISHARA, K. K.; RAJESHWAR, K. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 273, p. 169-&, 1989.
- MISHRA, S.; TIWARI, S.; CHANDRA, B. P. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 37, p. 133-&, 1995.
- MORRISON, S. R. *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*. [S.l.]: Plenum Press, 1984.
- MOTT, N. F. *Proceedings of The Royal Society of London Section A*, v. 62, p. 416-&, 1949.
- NANDI, R. K.; GUPTA, S. P. S. *Journal of Applied Crystallography*, v. 11, p. 6-&, 1982.
- NIEDER, S. *An Introduction to Solar Energy for Scientists and Engineers*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1982.
- PANICKER, M. P. R.; KNASTER, M.; KROGER, F. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 125, p. 566-&, 1978.
- RAKHSANI, A. E. *Journal of Applied Physics*, v. 81, p. 7988-&, 1997.
- RASTOGI, A. C.; BALAKRISHNAN, K. S. *Solar energy materials and solar cells*, v. 36, p. 121-&, 1995.
- SCHARIFKER, B. R.; HILLS, G. J. *Electrochimica Acta*, v. 28, p. 879-&, 1983.
- SCHWARZACHER, W.; LASHMORE, D. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 32, p. 3133-&, 1996.
- SELIGMAN, L. *Eletrodeposição de Multicamadas Metálicas em Silício*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.
- STÖHR, J. *NEXAFS Spectroscopy*. [S.l.]: Springer-Verlag, 1992.
- TEO, B. K. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*. [S.l.]: Springer-Verlag, 1982.
- THE Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ficha 15-0770.
- VELDKAMP, J. *Physica 2*, v. 25, 1995.
- WARREN, B. E. *X-Ray Diffraction*. [S.l.]: Addison-Wesley, 1969.
- ZANIO, K. *Semiconductors and Semimetals*. [S.l.]: Academic Press, 1978.