

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
ELÉTRICA**

**FILMES SEMICONDUTORES DE PVA DOPADOS
COM NANOPARTÍCULAS DE CdTe**

Dissertação submetida à
Universidade Federal de Santa Catarina
como parte dos requisitos para a
obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica

Denize Maria Hoffmeister

Florianópolis 2010

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

H711f Hoffmeister, Denize Maria

Filmes semicondutores de PVA dopados com nanopartículas de CdTe [dissertação] / Denize Maria Hoffmeister ; orientador, Carlo Requião da Cunha. - Florianópolis, SC, 2010.

80 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica.

Inclui referências

1. Engenharia elétrica. 2. Filmes finos. 3. Pirólise. 4. Telureto de cádmio. I. Cunha, Carlo Requião da. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica. III. Título.

CDU 621.3

**FILMES SEMICONDUCTORES DE PVA DOPADOS
COM NANOPARTÍCULAS DE CdTe**

DENIZE MARIA HOFFMEISTER

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Elétrica, Área de concentração em Circuitos Integrados, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Santa Catarina.

Carlo Requião da Cunha, Ph. D.
Orientador

Roberto de Souza Salgado, Dr.
Coord. do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

Banca Examinadora:

Carlo Requião da Cunha, Ph.D.
Presidente

Carlos Renato Rambo, Dr.

André Avelino Pasa, Dr.

Cesar Vitorio Franco, Dr.

*Dedico esta conquista
a minha mãe Romilda,
ao meu pai Milton, e
meus irmãos Leandro e
Eduardo pelo carinho,
amor e dedicação.*

Agradecimentos

A Deus pela minha vida, pela inteligência e saúde.

Aos meus queridos e amados pais e irmãos que me apoiaram em todos os momentos desse caminhar, pela ajuda sincera, pela paciência e pelo incentivo constante nas dificuldades e nas realizações.

A Universidade Federal de Santa Catarina pelo espaço físico.

A agência de financiamento Capes pelo apoio financeiro.

Ao meu orientador, Professor Carlo Requião da Cunha, pela sua capacidade de orientação e pela confiança em mim depositada, e aos companheiros de trabalho, pela paciência e ensinamentos.

Aos amigos do GruDE e a Luciana que sempre tiveram boa vontade para me ajudar quando foi preciso e, pela amizade e disponibilidade sempre que precisei.

Aos laboratórios utilizados para realizações das análises, assim como os que a fizeram.

As demais pessoas, que de alguma forma colaboraram que este momento se tornasse realidade.

OBRIGADA!

Resumo

A expansão industrial e tecnológica cresce rapidamente o que requer uma expansão de métodos de conversão de energia eficientes, baratos e ambientalmente seguros. Fortes evidências apresentam os polímeros orgânicos como materiais promissores na aplicação como condutores e em dispositivos emissores de luz. Inúmeras são as pesquisas realizadas no sentido de desenvolver e fabricar materiais poliméricos com propriedades mecânicas e eletroluminescentes controladas. Neste contexto, a Mecânica Quântica tem se apresentado como uma ferramenta indispensável nessa área. Neste trabalho filmes finos de polímeros dopados com Telureto de cádmio foram produzidos através da incorporação de nanopartículas de CdTe, de diferentes concentrações, em uma matriz polimérica de álcool polivinil. O material resultante foi caracterizado por espectroscopia na região do UV visível, microscopia de força atômica (AFM), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e *análise* termogravimétrica (TGA). Esses filmes foram colocados entre placas de vidro condutoras transparentes, para montagem de um dispositivo fotovoltaico e caracterizados através de curva corrente - tensão, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vís).

Palavras-chave: Filmes finos, spray-pirólise, Telureto de cádmio.

Abstract

The industrial expansion and rapidly growing technology which requires an expansion of methods of converting energy efficient, affordable and environmentally safe. Strong evidence to show organic polymers as promising materials in applications such as conductors and light emitting devices. There are numerous researches to develop and manufacture polymeric materials with mechanical properties and electroluminescent controlled. In this context, quantum mechanics has emerged as an indispensable tool in this area. In this work thin films of polymers doped cadmium telluride were produced through the incorporation of CdTe nanoparticles, of different concentrations, in a polymeric matrix of polyvinyl alcohol. The resulting material was characterized by UV spectroscopy of the visible, atomic force microscopy (AFM), Fourier transform infrared (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA). These films were placed between transparent conductive glass plates, for assembling a photovoltaic device and characterized by current-voltage, absorption spectroscopy Uv-Vis.

Keywords: Thin films, spray pyrolysis, cadmium telluride.

Sumário

Lista de Figuras.....	15
Lista de Tabelas.....	18
Lista de Abreviaturas.....	19
Capítulo 1 Introdução.....	20
1.1. Objetivos.....	23
1.1.1. Objetivo Geral.....	23
1.1.2. Objetivos Específicos.....	24
Capítulo 2 Teoria e Revisão	25
2.1. Modelos de Drude e Sommerfeld.....	25
2.1.1 Modelo de Drude.....	25
2.1.2 Modelo de Sommerfeld para metais	28
2.1.2.1 Distribuição de Fermi-Dirac.....	28
2.2 Polímeros	32
2.2.1. O POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) (PVA).....	32
2.2.2. Polarons.....	37
2.2.3. Excitons.....	38
2.2.4. Dopagem de Polímeros.....	40
2.3 Telureto de cádmio	42
2.4 Substratos tipo-n e tipo-p (SnO ₂ e SnO:Al)	45
2.5 Spray Pirólise	47
Capítulo 3 Procedimento Experimental	50
3.1. Materiais	50
3.2. Métodos	50
3.2.1. Preparação filmes contendo nanoparticulados CdTe.	50
Capítulo 4 Caracterização e Procedimentos	52
4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	52
4.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	52
4.3 Microscopia de força atômica (AFM)	52
4.4 Tangente de perdas.....	53
4.5 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível (UV-vis).....	53
4.6 Efeito Hall	54
4.7 Resistividade, Mobilidade e Densidade de Folha	55

Capítulo 5 Resultados e Discussões.....	57
Capítulo 6 Exemplo de Aplicação.....	70
6.1 Preparação de lâminas de vidro condutoras – Spray Pirólise.....	70
6.2 Elaboração do Dispositivo Eletrônico.....	71
Capítulo 7 Conclusões.....	77
Bibliografia.....	78

Lista de Figuras

Figura 1. Modelo de Drude para formação de um metal.....	26
Figura 2. Trajetória de um elétron de condução colidindo com os íons, de acordo com o modelo de Drude.....	27
Figura 3. Função de distribuição de Fermi-Dirac para $T = 0$ e para $T > 0$. Para $T > 0$ a distribuição difere do caso $T=0$ porque alguns elétrons, imediatamente abaixo de E_F (região mais sombreada), foram excitados para níveis imediatamente acima de E_F (região menos sombreada).....	29
Figura 4. Função de Fermi-Dirac e diagrama de bandas de um semiconductor: (a) à temperatura de 0 K, sem portadores nas bandas de valência e de condução e (b) a uma temperatura bem maior que 0 K, com igual número de elétrons na banda de condução e de lacunas na banda de valência.....	31
Figura 5. Saponificação do poli(acetato de vinila) produzindo poli(álcool vinílico) e o éster acetato de metila.....	32
Figura 6. (A) Diagrama e (B) modelo mostrando a configuração atática no PVA, onde a cadeia carbono-carbono é representada por uma conformação planar em zig-zag completamente estendida; as esferas verdes representam os grupos hidroxila.....	33
Figura 7. Diagrama de energias de um material semiconductor. De forma análoga aos semicondutores inorgânicos, os polímeros conjugados apresentam uma lacuna de energia E_g que separa a banda de valência da banda de condução. Os limites dessas bandas correspondem respectivamente ao HOMO e ao LUMO.....	36
Figura 8. Modelo de bandas para um polímero condutor: a) polarons e b) bipolaron.....	37
Figura 9. Excitons diversos: (a) Frenkel, (b) Wannier, e (c) Exciton de transferência de carga.....	39
Figura 10. Representações de estados excitados: (a) em um clássico desenho de bandas de semicondutores com um Exciton de Wannier e (b) em um estado molecular com níveis distintos de Exciton de Frenkel.....	40

Figura 11. Preenchimento de níveis de energia para um polímero condutor, segundo o teorema de Peierl. Há uma recombinação dos portadores negativos (elétrons) e os positivos (buracos), num processo chamado de transição eletrônica. Essa transição resulta na emissão de energia na forma de luz.....	42
Figura 12. (a) Unidade de célula de CdTe em fase cúbica (b) a fase hexagonal.....	44
Figura 13. Célula unitária da estrutura tetragonal do tipo rutilo de SnO ₂	46
Figura 14. Desenho esquemático do transporte do spray na superfície do substrato.....	48
Figura 15. Configuração básica para a deposição de pulverização.....	49
Figura 16. Filmes de PVA 5%, CdTe 1h, CdTe 4h, CdTe 9h e CdTe 32h, respectivamente.....	51
Figura 17. Imagem amostras utilizadas na análise do Efeito Hall.....	54
Figura 18. Desenho da configuração de van der Pauw.....	55
Figura 19. Curvas termogravimétricas de PVA e PVA dopado.....	58
Figura 20. Imagens de AFM em 3D dos filmes de PVA e PVA dopados na escala de 2 μ m: (a) PVA, (b) CdTe 1h, (c) CdTe 4h, (d) CdTe 9h e (e) CdTe 32h.....	60
Figura 21. Espectro de absorção FTIR dos filmes de PVA com CdTe e PVA.....	61
Figura 22. Espectro de absorção UV-Vis dos filmes de PVA e PVA dopados.....	63
Figura 23. Gráfico da resistividade dos filmes pela temperatura.....	65
Figura 24. Gráfico da taxa de ativação de energia.....	66
Figura 25. Esquema representativo da emissão de Poole-Frenkel.....	67
Figura 26. Gráfico da tangente de perdas pela frequência nos materiais poliméricos dopados e não dopados.....	69

Figura 27. Imagens lâminas dopadas: a) lâmina dopada com estanha; b) Lâmina dopada com estanha e alumínio.....	71
Figura 28. Imagem dispositivo optoeletrônico.....	71
Figura 29. Gráfico do efeito hall para as lâminas dopadas tipo-n e tipo-p.....	72
Figura 30. Espectro de absorção das lâminas dopadas tipo-n (SnO_x).....	73
Figura 31. Espectro de absorção das lâminas dopadas tipo-p ($\text{SnO}_x:\text{Al}$).....	73
Figura 32. Dispositivo contendo substratos tipo-n, tipo-p e o filme.....	74
Figura 33. Curva de corrente-tensão (IV) para dispositivos com nanopartículas de CdTe 1h.....	75
Figura 34. Curva de corrente-tensão (IV) para dispositivos com nanopartículas de CdTe 4h.....	75
Figura 35. Curva de corrente-tensão (IV) para dispositivos com nanopartículas de CdTe 9h.....	76
Figura 36. Curva de corrente-tensão (IV) para dispositivos com nanopartículas de CdTe 32h.....	76

Lista de Tabelas

Tabela 1. Propriedades físicas do poli(álcool vinílico) totalmente hidrolisado.....	34
Tabela 2. Propriedades do CdTe e CdS para material bulk.....	43
Tabela 3. Montante de incorporação e concentração a partir de nanopartículas em solução e da constante dielétrica média dos filmes.....	57
Tabela 4. Parâmetros de rugosidade da superfície dos filmes.....	59
Tabela 5. Resistividade dos filmes medidos com a técnica de Van der Pauw e a energia de ativação carga.....	64
Tabela 6. Densidade de portadores e mobilidade obtidos através de medições Hall.....	67

Lista de Abreviaturas

B_V	Banda de valência
B_C	Banda de condução
E_V	Energia banda de valência
E_C	Energia banda de condução
HOMO	Orbital molecular de maior ocupação
LUMO	Orbital molecular de menor ocupação
CdTe	Telureto de cádmio
ZnS	Sulfeto de Zinco
ZnO	Óxido de Zinco
SnO_2	Óxido de estanho II
SnO:Al	Óxido de estanho e alumínio
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	Cloreto de estanho II
$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	Cloreto de estanho IV pentahidratado
$AlCl_3$	Cloreto de alumínio
PVA	Ácido Polivinílico
AFM	Microscopia de força atômica
TGA	Análise Termogravimétrica
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

Capítulo 1 Introdução

A física do estado sólido, que constitui o suporte científico de tecnologias associadas à indústria eletrônica e ao desenvolvimento da ciência e tecnologia de materiais, é hoje um dos domínios científicos mais ativos, quer pela sua importância no desenvolvimento tecnológico da indústria de semicondutores, quer pela sua importância como ciência fundamental.

O estado sólido é o estado da matéria que se conhece melhor, sendo possível calcular, com grande precisão, as propriedades de um sólido, pelo menos se ele for cristalino. Hoje em dia, é possível compreender com relativa facilidade as estruturas e as propriedades gerais dos sólidos simples [1].

A importância tecnológica dos materiais amorfos e de outros estados da matéria condensada levou, por outro lado, a extensões da física do estado sólido tradicional.

Os metais ocupam uma posição de destaque no estudo da matéria condensada. Este fato é consequência das marcantes propriedades que estes materiais apresentam: são bons condutores de eletricidade e de calor, possuem um notável brilho e grande plasticidade. O desejo de compreender as origens destas propriedades foi o impulso inicial para o desenvolvimento da moderna teoria dos sólidos [2].

A fertilização cruzada com outros ramos da ciência (química, mecânica quântica, física de partículas, etc.) deu origem a novos pontos de vista, que nos últimos anos abriram novos horizontes ao conhecimento. O conceito de metal, por exemplo, foi generalizado, havendo hoje muitos materiais, como por exemplo, polímeros orgânicos, com as propriedades de metais. [1].

Durante os últimos cem anos, os físicos vêm tentando elaborar modelos simples dos diferentes estados metálicos que dão conta, de forma qualitativa e quantitativa, das diferentes

propriedades dos metais. No decorrer desta procura, o sucesso tem convivido lado a lado com as, tão indesejadas, falhas. Muitos dos modelos iniciais, embora incorretos em certos aspectos, continuam quando devidamente usados, sendo suporte para físicos que estudam o estado sólido e para professores que se dedicam ao ensino de física. Não é possível continuar a desenvolver uma teoria do elétron livre sem recorrer ao uso de estatística quântica [3].

Os modelos de Drude e de Sommerfeld para os metais constituem os pilares da física do estado sólido. Consistem em considerar que os elétrons de valência do metal formam um gás de elétrons livres e independentes, estando apenas sujeitos a colisões. O modelo de Sommerfeld introduz o princípio de exclusão de Pauli e faz uso da estatística de Fermi-Dirac, enquanto que o modelo de Drude se baseia na estatística de Boltzmann, tal como a teoria cinética dos gases perfeitos. Ao modelo de Sommerfeld chama-se também modelo do elétron livre ou do gás de Fermi [1].

O modelo do elétron livre proposto por Drude, apesar de todas suas falhas, pode ser considerado como o modelo propulsor das principais teorias que tentam explicar as propriedades dos metais em termos do comportamento dos elétrons livres [2].

A idéia de associar propriedades elétricas dos metais às propriedades mecânicas dos polímeros ocorreu por volta dos anos 50, pela incorporação de cargas condutoras (negro de fumo, fibras metálicas ou fibra de carbono) a estes, produzindo os chamados “polímeros condutores extrínsecos” (extrínsecos, pois a carga condutora é adicionada). Recentemente, outra classe de materiais condutores, os “polímeros condutores intrínsecos”, vem sendo estudada e suas propriedades específicas têm contribuído muito para uso em diversas aplicações. Estes polímeros conduzem corrente elétrica sem a incorporação de cargas condutoras, são os polímeros conjugados.

Por muito tempo, as tentativas para obter um polímero condutor foram frustradas. Somente no início da década de 70, uma classe de polímeros foi preparada com significativa capacidade de conduzir eletricidade, embora a idéia de que sólidos orgânicos apresentassem alta condutividade elétrica, comparável à dos metais, tenha sido proposta há mais de meio século [4].

A descoberta dos polímeros condutores teve início acidentalmente em 1976 no laboratório de Hideki Shirakawa [5], localizado no Instituto de Tecnologia de Tóquio. Este químico japonês prescreveu a rota da síntese do poliacetileno a um de seus assistentes. Este aluno, ao invés de produzir, ao final da síntese, um pó infusível preto, inesperadamente obteve uma bonita película polimérica escura e de brilho metálico, semelhante a uma folha de alumínio. Posteriormente, este aluno percebeu que errara na composição molar de uma mistura catalítica importante no processo de síntese, utilizando uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a necessária.

A descoberta do poliacetileno condutor mostrou que não havia nenhuma razão para que um polímero orgânico não pudesse ser um bom condutor de eletricidade. Desta forma, outros polímeros condutores foram preparados [6].

As propriedades físicas e químicas particulares desses polímeros, aliado as propriedades eletrônicas dos metais com o baixo custo e a facilidade de processamento dos polímeros orgânicos, tornam esses materiais especialmente atrativos, a ponto de dispositivos compostos destes materiais orgânicos já estarem competindo com os seus equivalentes inorgânicos [7].

Os polímeros condutores e semicondutores são atualmente utilizados na fabricação de díodos emissores de luz (LEDs, Light Emitting Diodes), e aplicações potenciais em diversas áreas de biologia molecular eletrônicas, tais como contatos elétricos e blindagem, sensores molecular [8].

Em resposta à necessidade de novas formas de conversão de energia, sobretudo em eletricidade, aprimoram-se as técnicas baseadas em dispositivos fotoconversores. Nestes termos, é crescente o número de pesquisas em filmes semicondutores, como os do tipo II-IV (onde se pode citar o telureto de cádmio).

O telureto de cádmio aparece como sucessor de células baseadas em Si [9]. Apresenta um coeficiente de absorção da ordem de 10^{-4} cm^{-1} e a energia da banda proibida, 1,4 à 2,4 eV [10].

Neste trabalho estudamos as propriedades de filmes poliméricos dopados com nanopartículas de Telureto de cádmio, assim como a potencialidade de dispositivos de junção p-n contendo nanopartículas inorgânicas de telureto de cádmio (CdTe) e caracterizando suas propriedades elétricas.

O conteúdo deste trabalho está organizado em quatro capítulos. No capítulo 1 é apresentada uma pequena introdução sobre o assunto. No capítulo 2 são apresentadas revisões bibliográficas acerca dos sistemas estudados. No capítulo 3 as técnicas experimentais utilizadas são descritas. No capítulo 4 são apresentadas as descrições e procedimentos das análises realizadas. No capítulo 5 são apresentados os detalhes dos resultados e discussões das caracterizações de cada sistema estudado. No capítulo 6 são descritos alguns resultados dos estudos de possíveis aplicações para o material desenvolvido. Por fim, no capítulo 7 são apresentadas as conclusões finais.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

Neste trabalho estudamos a fabricação de filmes poliméricos dopados com nanopartículas de Telureto de cádmio (CdTe).

1.1.2. Objetivos Específicos

- Preparação de filmes poliméricos dopados com CdTe.
- Caracterizações dos filmes através das análises de TGA, FTIR, AFM e Uv-Vis.
- Caracterizações elétricas dos filmes através das análises de Tangente de perdas, Efeito Hall, Resistividade, Mobilidade e Densidade de Folha.
- Estudo para possíveis aplicações desse material.

Capítulo 2 Teoria e Revisão

2.1. Modelos de Drude e Sommerfeld.

Os metais ocupam uma posição distinta no estudo dos sólidos por possuírem várias propriedades especiais que outros materiais não têm, além de serem aproximadamente dois terços dos elementos da natureza.

As propriedades elétricas dos materiais são sem dúvida uma consequência importante de suas características microscópicas e por isso elas são, em muitos casos, utilizadas como critério de quantificação para defeitos estruturais presentes em materiais condutores.

O modelo matemático mais simples que conecta as características microscópicas com a condutividade elétrica é o modelo de Drude.

2.1.1 Modelo de Drude

A descoberta do elétron por J. J. Thomson em 1897 teve um grande e imediato impacto nas teorias da estrutura da matéria e sugeriam um mecanismo óbvio para a condução de metais. Apenas três anos após a descoberta de Thomson, Drude construiu sua teoria para a condução elétrica aplicando a teoria cinética dos gases aos metais, considerados como um gás de elétrons.

Na sua forma mais simples a teoria dos gases trata as moléculas de um gás como esferas sólidas idênticas, que se movem em linha reta até colidirem com outra molécula. Assume-se neste modelo que não há forças de interação entre as moléculas no período entre uma e outra colisão.

Embora haja apenas um tipo de partícula presente nos gases mais simples, nos metais deve haver no mínimo dois tipos: os elétrons negativamente carregados e os núcleos

positivamente carregados e que são também bem mais pesados que os elétrons, sendo por isso considerado como partículas imóveis.

No modelo de Drude considerar-se que quando os átomos de um elemento metálico se unem para formar um metal, os elétrons de valência são livres para circular pelo metal enquanto o íon pesado (núcleo e elétrons restantes) permanece imóvel. Este modelo está representado na Figura 1.

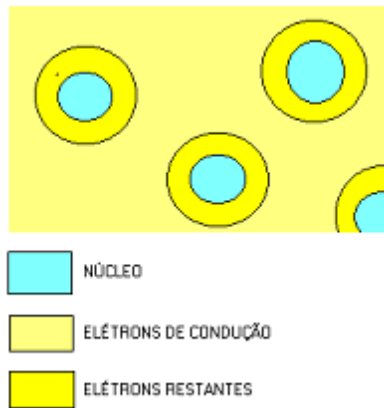


Figura 1. Modelo de Drude para formação de um metal [11].

Um átomo isolado de um elemento metálico tem um núcleo de carga $+eZa$, em que e é a carga do elétron ($e = 1.60 \times 10^{-19}$ coulombs) e Za é o número atômico. O núcleo está envolvido pelo gás de elétrons, de carga $-eZa$, sendo os elétrons da camada exterior, fracamente ligados ao núcleo, numericamente iguais a Z , chamados elétrons de valência. No metal, o conjunto dos NZ elétrons de valência provenientes de um conjunto de N átomos e que podem mover-se livremente, sobre um fundo de íons pesados e imóveis, são chamados elétrons de condução.

Drude aplicou a teoria cinética dos gases aos elétrons de condução, que se movem num percurso cheio de íons imóveis [3]. A Figura 2 ilustra o modelo:

2.1.2 Modelo de Sommerfeld para metais

Com o surgimento da Teoria Quântica e, conseqüentemente, com o entendimento de que elétrons satisfazem o princípio de exclusão de Pauling, a distribuição de Maxwell-Boltzmann (caso clássico) foi substituída pela distribuição de Fermi-Dirac.

Sommerfeld utilizou o princípio de exclusão de Pauling e processos de contagem de estados eletrônicos. O modelo de Sommerfeld é basicamente um modelo de Drude para o gás de elétrons livres, mas com um elemento novo que é a introdução dos efeitos quânticos através da distribuição de Fermi-Dirac no lugar da distribuição de Maxwell-Boltzmann [13].

2.1.2.1 Distribuição de Fermi-Dirac

Como estudado anteriormente, Sommerfeld reconheceu que a distribuição de Maxwell-Boltzmann, não era adequada ao estudo do gás de elétrons para $T > 0$ K (estados excitados), visto não ter em conta o princípio de exclusão de Pauli, devendo ser substituída pela distribuição de Fermi-Dirac (Fig. 3):

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - \mu) / kBT}}$$

na qual μ é o potencial químico (energia de Fermi termodinâmica), definido como a energia livre de Helmholtz de um elétron que fosse adicionado a um conjunto de N elétrons, $\mu = F_{N+1} - F_N$, ($F = U - TS$; U = energia interna, S = entropia).

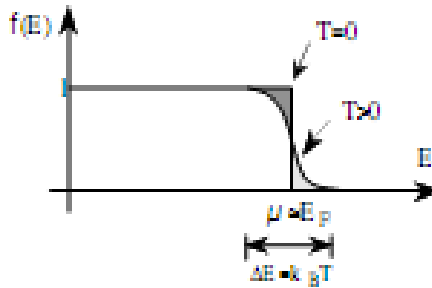


Figura 3. Função de distribuição de Fermi-Dirac para $T = 0\text{K}$ e para $T > 0\text{K}$. Para $T > 0$ a distribuição difere do caso $T=0$ porque alguns elétrons, imediatamente abaixo de E_F (região mais sombreada), foram excitados para níveis imediatamente acima de E_F (região menos sombreada) [1].

No caso de temperatura de 0K , temos que a matéria ocupa os estados de mais baixa energia possível. Todos os elétrons irão ocupar os estados quânticos de mais baixa energia.

No caso de semicondutores temos a banda e valência totalmente preenchida por elétrons e a banda de condução totalmente vazia com todos os estados desocupados. A função de Fermi-Dirac mostra que, quando aumentamos a temperatura, sua variação deixa de ser abrupta em $E = E_F$ (energia de Fermi), de forma que nem todos os estados com energia abaixo de E_F permanecem ocupados e nem todos os estados com energia acima de E_F ficam desocupados, como era a situação para $T = 0\text{K}$. Analisaremos o efeito desta alteração da probabilidade com a temperatura em metais, isolantes e semicondutores:

Nos metais estes apresentam um efeito relativamente reduzido com a variação da temperatura. Teremos uma redistribuição dos elétrons nos estados da sua banda de valência, sendo que o mesmo continuará apresentando características de boa condutividade elétrica e térmica. Teremos sim, variação do calor específico e efeitos termiônicos.

Em isolantes estes apresentam um efeito relativo menor ainda. Aumentando-se a temperatura, o número de portadores, lacunas na banda de valência e elétrons na banda de condução, continuará sendo nulo. Isto significa que o material permanece sendo isolante mesmo com o aumento da temperatura.

Os semicondutores apresentam relativamente à maior variação no seu comportamento ao aumentarmos sua temperatura acima de $T = 0$ K. No caso de $T = 0$ K, temos a função de Fermi-Dirac e o diagrama de banda simplificado do material como mostrado na Figura 4 a, com a função de Fermi-Dirac variando abruptamente entre 1 e 0 para $E = E_F$, localizado entre os níveis de valência e de condução.

O número de elétrons na banda de condução e também um número de lacunas na banda de valência, modifica-se ao aumentarmos a temperatura, como mostra a Fig. 4 b. Nesta situação nota-se que a função de Fermi-Dirac torna-se mais gradual e como consequência, ela deixa de ser 0 para energia acima de E_c (energia mínimo da banda de condução) e deixará de ser 1 para energia abaixo de E_v (energia máximo da banda de valência). Isto significa que teremos alguns poucos elétrons na banda de condução e umas poucas lacunas na banda de valência.

Concluimos assim novamente que, um material do tipo semicondutor comporta-se como um isolante à temperatura $T=0$ K e passa a comportar-se como um semicondutor apenas com temperatura acima de 0 K.

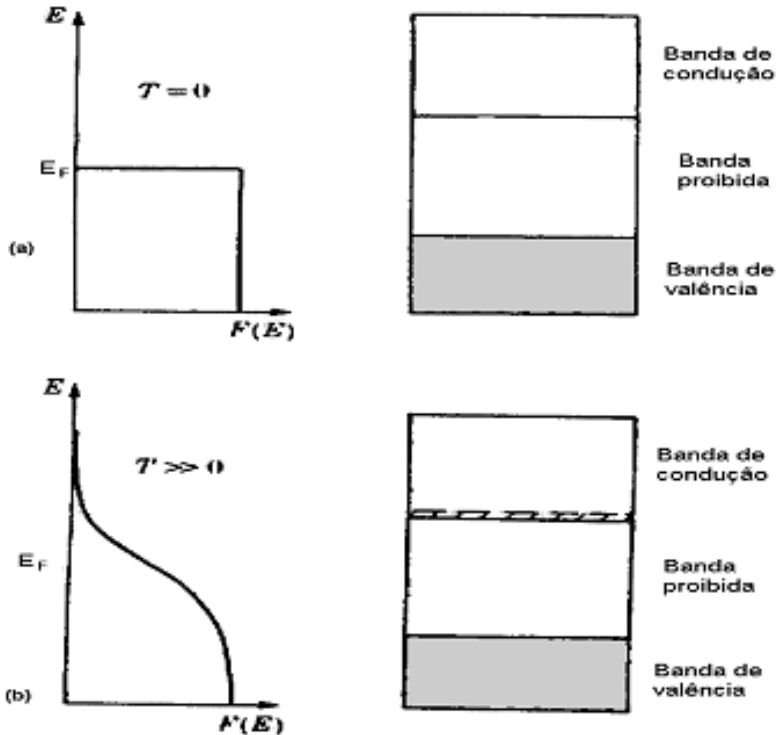


Figura 4. Função de Fermi-Dirac e diagrama de bandas de um semiconductor: (a) à temperatura de 0 K, sem portadores nas bandas de valência e de condução e (b) a uma temperatura bem maior que 0 K, com igual número de elétrons na banda de condução e de lacunas na banda de valência [14].

As definições demonstradas acima indicam os primeiros estudos relacionados à condutividade elétrica, que são dos metais. Esses conceitos são apresentados nesse trabalho como base para o estudo de novos materiais que venham substituir os metais, ou seja, materiais que apresentem características elétricas semelhantes a esse, como por exemplo, os polímeros.

2.2. Polímeros

2.2.1. O POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) (PVA)

O Poli(álcool vinílico) é uma resina sintética, solúvel em água, produzida em maior volume no mundo. É um polímero isolante, suas propriedades básicas dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise. É um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água com boas características interfaciais e mecânicas. Por suas excelentes propriedades, o PVA apresenta um grande número de aplicações industriais [15].

O álcool vinílico é um composto bastante instável que se transforma espontaneamente em acetaldeído. Por este motivo o respectivo polímero não pode ser obtido diretamente. Geralmente, é obtido por um método indireto que se inicia pela polimerização do acetato de vinila a poli(acetato de vinila) (PVAc), e este composto é então hidrolisado a poli(álcool vinílico) (PVA). A Figura 5 apresenta uma reação de obtenção do PVA.

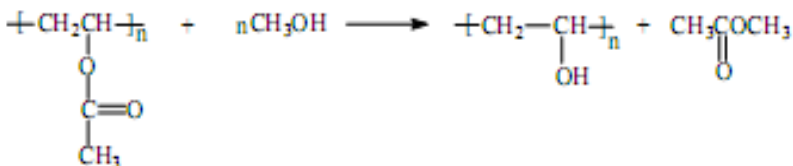


Figura 5. Saponificação do poli(acetato de vinila) produzindo poli(álcool vinílico) e o éster acetato de metila [16].

Atualmente o PVA é produzido por dois métodos:

- 1) reação do PVAc com uma quantidade estequiométrica de base, em presença de água;
- 2) por reação do PVAc com álcool, metílico ou etílico, na presença de um catalisador ácido ou básico.

É um polímero atóxico, altamente hidrofílico, biodegradável, biocompatível e por isso amplamente estudado para aplicações biomédicas. Com a sua excelente capacidade

de formação de filmes, PVA é um bom candidato para obtenção de membranas e hidrogéis [17]. O PVA pode ser encontrado comercialmente com cores de branco a amarelo, e na forma de pó ou em grânulos. Quanto às classes, existem dois tipos principais: os poli(álcoois vinílicos) totalmente hidrolisados e os parcialmente hidrolisados. Os poli(álcoois vinílicos) totalmente hidrolisados, como o nome diz, têm menos do que 1,5% em mols de grupos acetato presentes na molécula, enquanto que os parcialmente hidrolisados contêm pelo menos 20% em mols de grupos acetato residuais.

Como o nome poli(álcool vinílico) não denota um composto definido, torna-se difícil atribuir propriedades absolutas a este composto sólido. As propriedades físicas de cada classe de PVA são dependentes do grau de hidrólise, do conteúdo de água e da massa molar.

O poli(álcool vinílico) é solúvel em água, sua velocidade de dissolução depende da temperatura, dissolvendo-se lentamente em água gelada e mais rápido quando o sistema é aquecido, podendo ser completamente dissolvido quando este atinge 90⁰C. O PVA pode ser alongado como uma fibra cristalina, seus grupos hidroxila são suficientemente pequenos para se ajustar dentro de uma rede cristalina, apesar de sua estrutura atática (Figura 6).

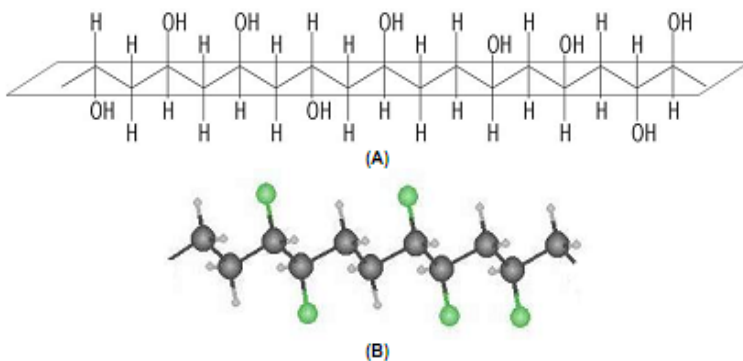


Figura 6. (A) Diagrama e (B) modelo mostrando a configuração atática no PVA, onde a cadeia carbono-carbono é representada por uma conformação

planar em zig-zag completamente estendida; as esferas verdes representam os grupos hidroxila [18].

A Tabela 1 resume algumas propriedades do poli(álcool vinílico) totalmente hidrolisado.

Tabela 1. Propriedades físicas do poli(álcool vinílico) totalmente hidrolisado [19].

Propriedades	Dados	Comentários
Forma	Grânulos	
Cor	Branca	
Capacidade Calorífica (cal/g/°C)	0,4	
Resistência à Abrasão	Boa a excelente	Proporcional à massa molar
Temperatura de Transição Vítreia (°C)	85	
Ponto de Fusão (°C)	228	
Efeito sob Luz		Ocorre degradação na presença de luz UV
Estabilidade ao Calor	Baixa degradação até 100°C	Degradação rápida e decomposição acima de 220°C.

Por meio de análises térmicas observa-se que o PVA não funde como um termoplástico, mas decompõe-se perdendo água vinda dos grupos hidroxila adjacentes, em temperatura de 150°C. Sua temperatura de fusão e sua entalpia de fusão (ΔH_{fus}) são de aproximadamente 220°C e 73,3 J/g, respectivamente. Sua temperatura de transição vítrea é de aproximadamente 85°C, no entanto muitos estudos encontraram também uma Tg em torno de 70°C [20].

Apesar de ser um isolante o PVA pode ser modificado e tornar-se um semicondutor através de dopagens, podendo conduzir corrente elétrica.

Nos últimos anos foram descobertos polímeros e substâncias que conduzem corrente elétrica de forma semelhante a metais e semicondutores. Estes polímeros não

convencionais apresentam grande potencial tecnológico, por exemplo, como dispositivos emissores de luz [21].

A condutividade elétrica dos polímeros foi primeiramente explicada com base no “modelo de bandas”, semelhante aos semicondutores inorgânicos. Num cristal, como em um polímero, a interação da cela unitária com todos os seus vizinhos leva à formação de bandas eletrônicas. Os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia constituem a banda de valência (B_V) e os níveis eletrônicos vazios de mais baixa energia, a banda de condução (B_C). Na linguagem da física do estado sólido, estas bandas são mais comumente chamadas pela terminologia HOMO (highest occupied molecular orbital) e LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) que correspondem aos limites das bandas de valência e de condução (Figura 7), de forma muito semelhante ao observado em um semicondutor inorgânico. A diferença entre a energia de nível LUMO e a energia de nível HOMO é chamada de lacuna de energia ou *band gap* do semicondutor (E_g). Essa diferença de energia define as propriedades elétricas intrínsecas do material.

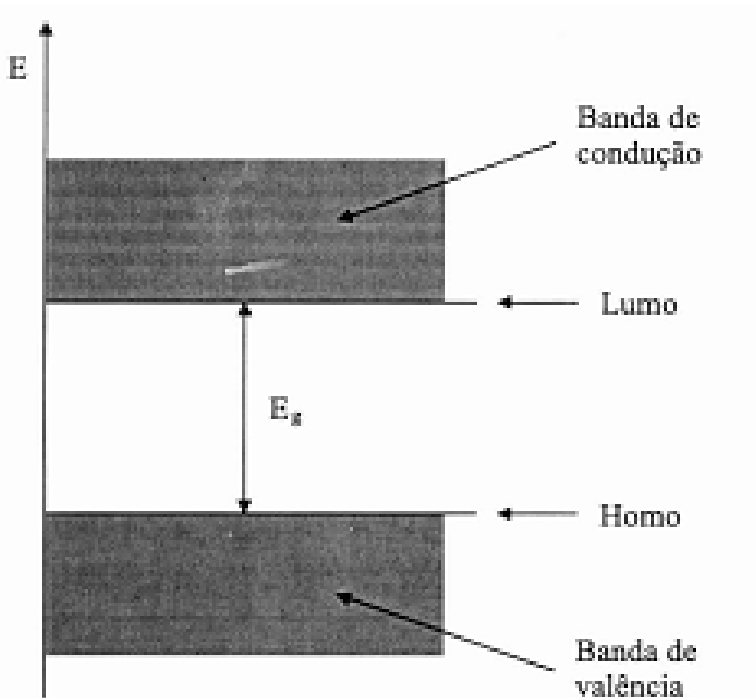


Figura 7. Diagrama de energia de um material semiconductor. De forma análoga aos semicondutores inorgânicos, os polímeros conjugados apresentam uma lacuna de energia E_g que separa a banda de valência da banda de condução. Os limites dessas bandas correspondem respectivamente ao HOMO e ao LUMO [22].

Nos polímeros condutores, a diferença de energia entre o orbital ocupado de maior energia (HOMO) e o orbital desocupado de menor energia (LUMO) [23] determina os comprimentos de onda absorvidos e emitidos pelo material. Assim, modificando uma ou mais destas propriedades, pode-se sintetizar polímeros com diferenças de energia HOMO-LUMO específicas, ou seja, com características ópticas e elétricas específicas, de acordo com as necessidades do dispositivo [7].

2.2.2. Polarons

Considerando-se o caso da oxidação, isto é, a remoção de um elétron da cadeia, há a formação de um cátion radical (também chamado de polaron em química de sólidos) [4]. Esta pode ser interpretada como a redistribuição de elétrons π , que polariza a cadeia polimérica apenas localmente, produzindo uma modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos. Em termos químicos, um polaron consiste em um íon radical com carga unitária e $\text{spin} = 1/2$, associado a uma distorção do retículo e à presença de estados localizados no *band gap* (Figura 8). No processo de formação do polaron, a banda de valência permanece cheia e a banda de condução vazia, e não há o aparecimento do caráter metálico, uma vez que o nível parcialmente ocupado está localizado no *band gap*.

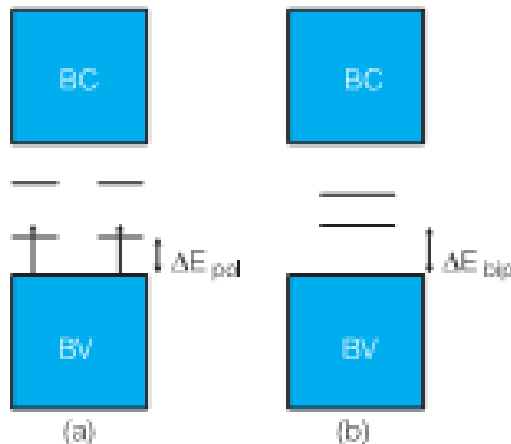


Figura 8. Modelo de bandas para um polímero condutor: a) polarons e b) bipolaron [4].

Quando um segundo elétron é removido da cadeia, podem-se ter duas situações: ou o elétron é removido da cadeia polimérica ocasionando a criação de mais um estado polaron

ou é removido do estado polaron já existente. No último caso, ocorre a formação de um bipolaron, que é definido como um par de cargas iguais. A formação de um bipolaron é favorecida em relação à formação de dois polarons, uma vez que o ganho de energia decorrente da interação de duas cargas com o retículo é maior do que a repulsão coulômbiana entre as cargas de mesmo sinal.

Portanto, assim como nos semicondutores inorgânicos, os polímeros condutores devem ser dopados para apresentar maior condutividade. Entretanto, de forma diferente dos semicondutores, os portadores de carga não são elétrons ou buracos localizados no interior de bandas e sim defeitos carregados, os polarons e bipolarons, localizados ao longo da cadeia polimérica. Essa particularidade influencia diretamente o mecanismo de transporte no interior da cadeia do polímero [24].

2.2.3. Excitons

Em termos simples, um elétron e uma carga positiva padrão estão ligados por uma força eletrostática em um sólido. Um elétron e um buraco gerado por uma excitação pode ser atraído para formar uma ligação, isso é chamado de exciton. Dependendo da natureza do sólido, o estado excitado desse par de elétrons-buracos pode ser localizado em uma ou mais moléculas.

Na figura 9 estão representados três tipos dessas excitações. O primeiro é chamado de Exciton de Frenkel, onde o par elétron-buraco está na mesma molécula, detalhado na Figura 9a. Para um elétron-buraco separado por várias moléculas, o resultado é chamado de Exciton de Wannier (Figura 9b). O intermediário entre os dois é o Exciton de transferência de carga, onde o elétron e o buraco estão em moléculas adjacentes, como mostrado na Figura 7c.

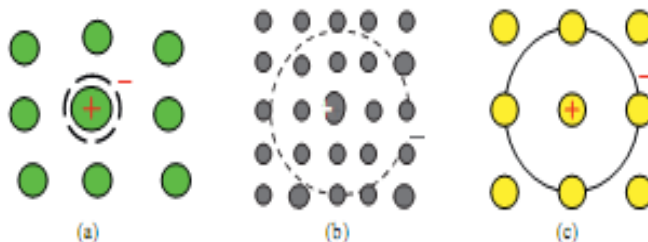


Figura 9. Excitons diversos: (a) Frenkel, (b) Wannier, e (c) Exciton de transferência de carga [25].

Os Excitons de Wannier em sólidos, tais como semicondutores, possuem grandes bandas permitidas, e os elétrons apresentam alta mobilidade (μ), sendo essa μ proporcional as bandas. Os buracos e os elétrons podem facilmente separar, significando baixas energias de interação. Os níveis de energia de um par elétron-buraco esquematizado estão na Figura 10a.

Os Excitons de Wannier são teoricamente possíveis para polímeros. A energia de ligação do exciton é da ordem de 0,4 eV. Estes valores são representativos de exciton molecular com um alto grau de localização em uma cadeia sob fortes interações elétron-rede. A otimização da cadeia de contatos pode resultar em excitons denominados excímeros, que são excitons compartilhados por várias unidades moleculares idênticas, ou os exciplexes, que partilhada os éxcitons por duas ou mais unidades moleculares diferentes.

Os éxcitons de Frenkels são geralmente utilizados para explicar os fenômenos de luminescência molecular em cristais através de um estado excitado em uma molécula fortemente ligada. O esquema de energia correspondente aos éxcitons de Frenkels é mostrado na Figura 10b. Os excitons de Frenkel são, portanto, uma aproximação fortemente vinculada com a excitação localizados na mesma molécula ou de um vizinho.

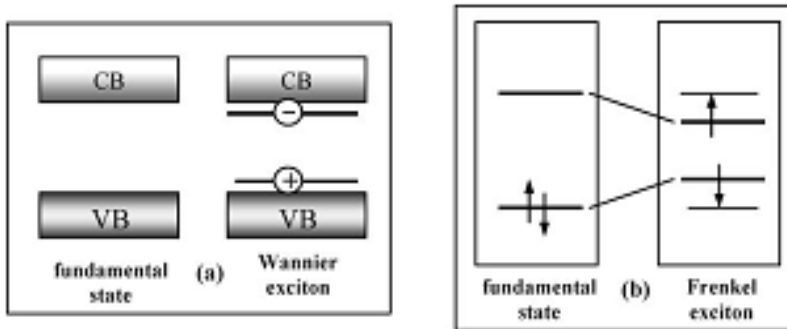


Figura 10. Representações de estados excitados: (a) em um clássico desenho de bandas de semicondutores com um Exciton de Wannier e (b) em um estado molecular com níveis distintos de Exciton de Frenkel [25].

2.2.4. Dopagem de Polímeros

O campo de polímeros condutores para optoeletrônica pode ser dividido em dois grandes grupos; a geração de luz e a captação luz. No grupo de geração de luz, as aplicações importantes incluem lasers e diodos poliméricos emissores de luz (PLEDs) para displays a cores ou a energia eficiente geração de luz branca. Já no grupo da captação luz, o foco principal é o desenvolvimento de células solares de polímeros para a produção de eletricidade.

Isto inspirou o desenvolvimento de polímeros condutores de baixo *band gap*, com o objetivo de captar também fótons de baixa energia de comprimentos de onda mais longos. Além disso, tem sido mostrado recentemente que os polímeros de baixo *band gap* podem ser usados em multicamadas de células solares também com esse intuito [26].

O fenômeno de dopagem induzindo a condutores elétricos é a idéia central que diferencia os polímeros condutores dos demais materiais poliméricos. De acordo com MacDiarmid [27], a definição de dopantes para polímeros condutores seria: “uma substância, onde uma quantidade relativamente pequena da mesma altera drasticamente as

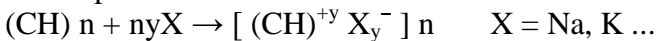
propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas e/ou estruturais do polímero, acompanhadas por um grande aumento na condutividade elétrica”.

Basicamente existem dois métodos principais para dopar um polímero condutor, a Dopagem Ácido/Básico e a Dopagem Redox.

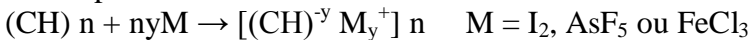
Na dopagem Ácido/Básico ocorre a criação de defeitos sem a alteração do número de elétrons do polímero. Por exemplo, se a dopagem ocorre por protonação, ou se, prótons são adicionados ao material, resulta num rearranjo estrutural do material. A compensação da carga positiva adicional ocorre pela incorporação de um contra-íon (ânion), que balanceia eletricamente o polímero [28].

No processo de dopagem a oxidação/redução da cadeia polimérica é efetuada por agentes de transferência de carga (aceptores/doadores de elétrons), convertendo o polímero de isolante em condutor ou semiconductor. Esses agentes são chamados de "dopantes" em analogia com a dopagem de semicondutores, porém são adicionados em quantidades muito superiores, pois a massa do dopante pode chegar a até 50 % da massa total do composto.

- Dopantes do tipo n → doadores de elétrons → redução da cadeia polimérica



- Dopantes do tipo p → receptores de elétrons → oxidação da cadeia polimérica.



Pelo teorema de Peierl, é energeticamente favorável localizar a carga iônica (resultante da dopagem) que aparece sobre a cadeia (criando um defeito) e ter ao redor desta carga uma distorção local do retículo (relaxação). Este processo resulta no aparecimento de estados eletrônicos localizados no interior do band-gap (Figura 11).

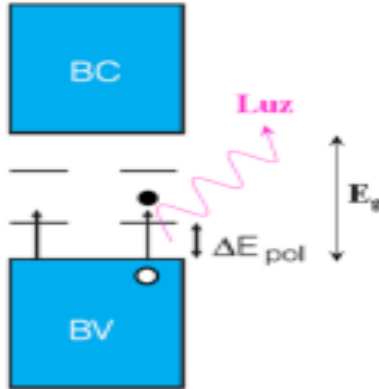


Figura 11. Preenchimento de níveis de energia para um polímero condutor, segundo o teorema de Peierl. Há uma recombinação dos portadores negativos (elétrons) e os positivos (buracos), num processo chamado de transição eletrônica. Essa transição resulta na emissão de energia na forma de luz.

Estes estados de energia criados no gap permitem transições eletrônicas que induzem marcantes mudanças de coloração com a dopagem. O processo de dopagem pode ser realizado por métodos químicos ou apenas pela exposição dos polímeros condutores aos vapores dos agentes de carga [6].

2.3 Telureto de cádmio

O Telureto de cádmio (CdTe) cristalino é um semiconductor de band gap direto ($E_g = 1,56 \text{ eV}$ a 300 K)[29] com um início de absorção a 826nm e um raio de Bohr de 7,3nm [30].

O CdTe não tratado é transparente. Quando as dimensões de um cristal de CdTe são reduzido a menos de alguns nm (dando origem a um *ponto quântico*) o seu pico de fluorescência desvia-se para o ultravioleta através da banda visível. O CdTe tem uma solubilidade bastante baixa em água.

Está disponível no mercado sob a forma de pó ou de cristais. Na tabela 1 temos algumas propriedades do telureto de cádmio.

Tabela 2. Propriedades do CdTe e CdS para o material bulk [31].

PROPRIEDADES	CdTe	CdS
Massa efetiva do elétron	$m_e = 0.11m_0$	$m_e = 0.2m_0$
Massa efetiva do buraco	$m_h = 0.35m_0$	$m_h = 0.7m_0$
Constante Dielétrica	$\epsilon = 10.9$	$\epsilon = 8.9$
Raio do Bohr do éxciton	$r_{ex} = 74 \text{ \AA}$	$r_{ex} = 30 \text{ \AA}$
Raio do Bohr do elétron	$r_e = 53 \text{ \AA}$	$r_e = 24 \text{ \AA}$
Raio do Bohr do buraco	$r_h = 17 \text{ \AA}$	$r_h = 7 \text{ \AA}$
Energia do Gap	$E_g = 1.49 \text{ eV}$	$E_g = 2.4 \text{ eV}$

Comparado com outros semicondutores II-VI como CdS e CdSe, o CdTe tem um *band gap* menor, portanto, espera-se mostrar um efeito mais forte de confinamento quântico de partículas de tamanho menor. Devido à forte confinamento de portadores de carga, as nanopartículas CdTe devem reforçar propriedades ópticas não lineares, o que pode ser útil em eletro-ópticos [32].

O telureto de cádmio é um dos mais importantes materiais para o desenvolvimento de alta eficiência de células solares, suas propriedades tornam um excelente candidato para aplicações fotovoltaicas [33].

Do ponto de vista estrutural (Figura 12) a forma *zincblende* (cúbico) é a mais estável do CdTe, enquanto *wurtzite* (hexagonal), é um material que foi observado em filmes finos, preparados por diferentes técnicas[34].

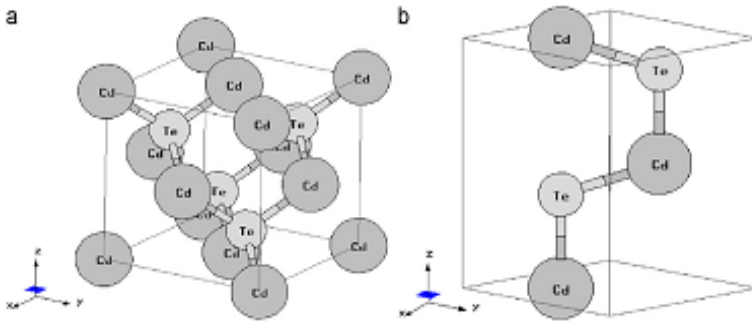


Figura 12. (a) A unidade de célula de CdTe em fase cúbica (b) a fase hexagonal [35].

O telureto de cádmio provou proporcionar um desempenho óptico bom em uma ampla gama de temperaturas e forneceu uma mecânica adequada e robustez para ser usado como um material de substrato. No entanto, é também o mais delicado dos materiais II-VI sendo facilmente arranhado ou propenso a clivagem. [36].

O CdTe é amplamente utilizado na heterojunção de CdS/CdTe para dispositivos fotovoltaicos, sendo emparelhado com *wafers* de sulfeto de cádmio de modo a criar uma junção de tipo *p-n*.

O CdTe possui band gap intermediário, com isso possui uma eficiência de conversão razoável, estabilidade e baixo custo [37].

Após a deposição, o CdTe é um semiconductor, normalmente tipo N, de alta resistividade e alta concentração de defeitos. Tais características foram responsáveis pela baixa eficiência das primeiras células de CdS/CdTe. Na tentativa de solucionar estes inconvenientes, foi desenvolvido, no início dos anos 80, um tratamento térmico, após a deposição do CdTe, que reduzia a densidade de defeitos. Estas melhoras nas propriedades físicas do CdTe têm sido responsáveis por um grande aumento na eficiência da célula [38].

Muitos métodos têm sido utilizados para a fabricação de camadas de CdTe, por exemplo, a eletro deposição, pulverização catódica, deposição por vapor químico, entre outros [39].

Os filmes de CdTe possuem alto coeficiente de absorção no espectro visível e sua banda de energia é muito próxima do valor ideal para uma conversão eficiente da luz solar em energia elétrica.

Os defeitos existentes em filmes de CdTe são os grandes responsáveis pelas propriedades elétricas destes filmes. A natureza iônica do CdTe permite fácil formação de vacâncias e defeitos intersticiais.

O maior limitador das propriedades elétricas destes filmes tem a ver com a natureza do CdTe, obtida por desvio estequiométrico com excesso de telúrio, pois este tipo de filme apresenta alta resistividade. Outra limitação é a dificuldade de se obter um contato ôhmico estável e com baixa resistividade.

A textura de filmes finos influencia suas propriedades mecânicas, magnéticas e elétricas. Em filmes finos a orientação inicial tem origem, de maneira geral, durante a formação da camada do filme sobre um substrato. Esta textura pode ser alterada através de tratamentos térmicos pós-deposição. Controlar a textura final de um filme fino é muito importante para as aplicações as quais estes filmes se destinam [40].

2.4 Substratos tipo-n e tipo-p (SnO_2 e SnO:Al)

Neste trabalho foram utilizadas lâminas de vidro recobertas com óxido de estanho e óxido de estanho alumínio. Estas configurações foram optadas por fornecer um material com dopagem tipo N e tipo P, uma boa janela óptica e uma boa condução elétrica, com baixo custo.

Há um grande número de TCOs (filmes finos de óxidos de condução transparente), os mais comumente conhecidos são

os sistemas binários ou tipo N, ou seja, SnO_2 , ZnO , Ga_2O_3 e CDO , In_2O_3 (mais conhecido como ITO se dopado com Sn) [41].

Uma grande variedade de materiais ternários e mais complexo de TCOs está sendo desenvolvidos e contínuos esforços estão sendo feitos para encontrar TCOs tipo P para conduzir além dos materiais acima mencionadas tipo N [42].

O óxido de estanho é um semiconductor do tipo N, com uma banda proibida de 3,6 eV, cristaliza-se em uma estrutura tetragonal do tipo rutilo, conforme mostra a Figura 13.

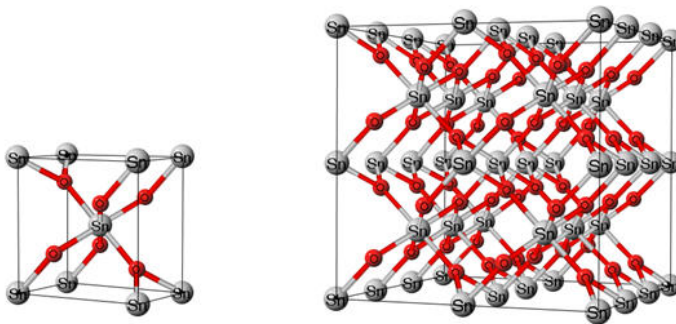


Figura 13. Célula unitária da estrutura tetragonal do tipo rutilo de SnO_2 [43].

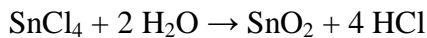
O óxido de estanho (SnO_2) pertence à família importante de materiais de óxido, que combinam baixa resistência elétrica com alta transparência óptica na faixa visível do espectro eletromagnético[44]. Essas propriedades são procuradas em uma série de aplicações, nomeadamente como materiais de eletrodos em células solares, diodos emissores de luz, eletrodos condutores transparentes, displays de tela plana e outros dispositivos optoeletrônicos. Outra propriedade dos SnO_2 é que, embora eles sejam transparentes no visível são altamente refletivos para luz infravermelha.

A sua condutividade elétrica é causada por vacâncias na sub-rede de oxigênio ou por presença de estanho intersticial. Contudo em SnO_2 espera-se uma pequena

quantidade do Sn intersticial, devido à facilidade com que eles se difundem para a superfície do filme onde são oxidados. Portanto as vacâncias de oxigênio devem dominar a condutividade dos filmes de SnO₂ [45].

Em todas as aplicações desses materiais a concentração de portadores de carga e, portanto, a condutividade aumenta com dopantes extrínsecos. No caso de SnO₂ estes são comumente dopados com antimônio e flúor. A alta dopagem com alumínio em filmes finos de SnO₂ é uma opção de dopante tipo P. O Al³⁺ aumenta a concentração de buracos na estrutura, portanto, a condutividade do material tipo P aumenta os transportadores pela conversão de elétrons em buracos.[41]

Uma das técnicas que pode ser utilizada para preparação de filmes finos de SnO₂ é a de spray pirólise. O método consiste em aplicar através de um borrifador (“spray”) uma solução de cloreto de estanho (SnCl₄) sobre o substrato de vidro pré-aquecido. A formação do óxido ocorre de acordo com a seguinte reação de hidrólise [46]:



2.5 Spray Pirólise

A técnica de spray pirólise é um método típico que tem sido utilizado para a deposição de materiais na forma de filme fino. Essa técnica é empregada com bastante eficiência em relação às técnicas que empregam vácuo. Sua aplicação estende-se a nível industrial, onde é empregada para recobrir grandes áreas superficiais [47].

Com relação às outras técnicas de obtenção de filmes, essa técnica apresenta um arranjo experimental simples, além de ser um método com um custo efetivo relativamente baixo, devido principalmente aos seus equipamentos simples. Não requer o uso de substratos ou reagentes químicos de alta pureza.

As composições dos filmes podem ser facilmente controladas com os reagentes usados na solução precursora. Diversos tipos de filmes já foram depositados por *spray-pirólise* e essa técnica tem sido usada há várias décadas em indústrias de vidros, na produção de células solares e na produção de eletrodos condutores elétricos.

A técnica de deposição de filmes finos por *Spray-pirólise* é uma variante dos processos de deposição por vapor químico (CVD), na qual se faz incidir um spray com uma solução aquosa (Nitratos, cloretos ou acetatos), contendo sais (cátions) solúveis em átomos do composto desejado, sobre um substrato previamente aquecido. No substrato irá ocorrer a vaporização dos reagentes voláteis e posterior decomposição térmica na superfície do substrato, com nucleação e crescimento do filme [48]. Na figura 14 está representado a pulverização do spray na superfície do substrato.

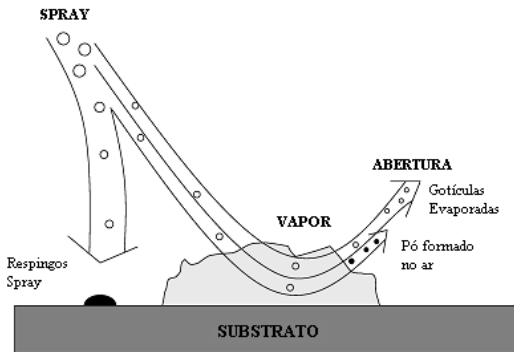


Figura 14. Desenho esquemático do transporte do spray na superfície do substrato [49].

A figura 15 mostra um esquema de um aparelho de spray-pirólise para a deposição de filmes finos. Este consiste de uma câmara de deposição do spray, prato quente, bico de gás para pulverização do spray e uma válvula de entrada da solução a ser depositada.

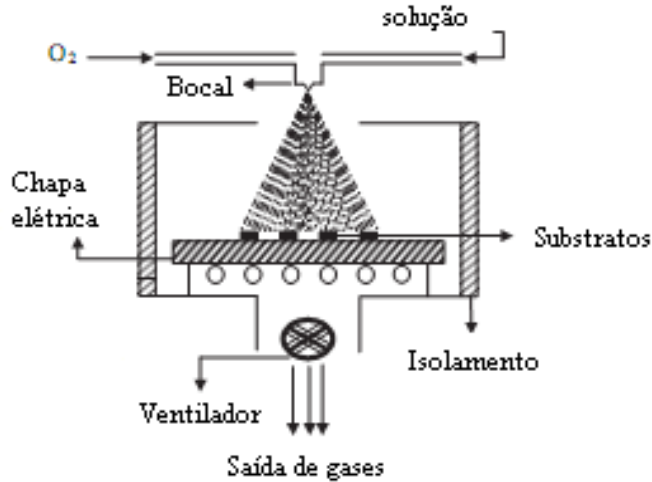


Figura 15. Configuração básica para a deposição de pulverização [41].

Para evitar a redução rápida na temperatura da placa quente, a pulverização é feita em curtos estouros. Os principais parâmetros de decomposição desta técnica são:

- ✓ Temperatura do substrato;
- ✓ Concentração da solução;
- ✓ Fluxo da solução;
- ✓ Pressão do gás de arraste;
- ✓ Tempo de deposição;
- ✓ Distância entre o bico atomizador e o substrato [47].

Capítulo 3 Procedimento

Experimental

3.1. Materiais

Os reagentes utilizados durante o desenvolvimento do trabalho são: cloreto de estanho II ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cloreto de estanho IV pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), cloreto de alumínio anidro (AlCl_3) e álcool polivinílico (PVA - 88% grau de hidrólise, 85,3 g/mol) foram adquiridos da Vetec. O álcool etílico absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) foi adquirido da LAFAN, acetona ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) e ácido clorídrico (HCl) foram adquiridos da Nuclear, ácido sulfúrico (H_2SO_4) foi adquirido da CRQ – Cromatos Produtos Químicos. Os reagentes citados anteriormente foram de grau pro-análise (PA-ACS) e sem purificação adicional.

As nanopartículas de telureto de cádmio (CdTe) foram cedidas pelo Grupo de pesquisa em Química de Materiais da Universidade Federal de São João Del Rei (UFSJ). Essas nanopartículas se diferenciam umas das outras através do tempo de reação, que foram de 1, 4, 9 e 32 horas.

3.2. Métodos

3.2.1. Preparação filmes contendo nanoparticulados CdTe

Na elaboração de filmes de telureto de cádmio, foi preparada separadamente uma solução de PVA 5%, com 5g de PVA em 100 mL de água deionizada sob agitação magnética a 80° C, por 30 minutos.

As amostras foram preparadas pelo processo de esterificação, onde 3mL da solução PVA 5%, 0,3mL da

solução contendo o nanoparticulado de CdTe e uma gota de ácido sulfúrico, foram homogeneizados sob agitação magnética e em refluxo a uma temperatura de 60°C por 1 hora.

As suspensões obtidas foram vertidas em placas de petri e permitindo-lhes a secar por 48 h em temperatura ambiente dentro de um dessecador.

Foram preparadas no total 5 amostras, 4 amostras com diferentes concentrações de nanopartículas de CdTe (1h, 4h, 9h e 32h) e uma amostra contendo apenas a base dos filmes, ou seja, do PVA 5%., como representado na figura 16.

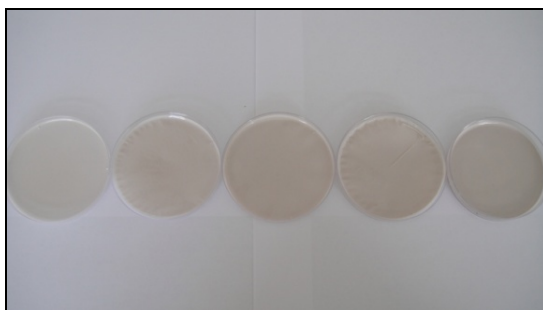


Figura 16. Filmes de PVA 5%, CdTe 1h, CdTe 4h, CdTe 9h e CdTe 32h, respectivamente.

Capítulo 4 Caracterizações e Procedimentos

4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA foi realizada no Laboratório de Controle da Qualidade Medicamentos, do departamento de Ciências Farmacêuticas na UFSC.

As medidas de TG foram realizadas em uma termobalança, modelo TGA-50 Shimadzu, sob atmosfera de nitrogênio dinâmica com uma vazão de 50mL/min.

Cerca de 8mg da amostra foi colocada em uma panela de platina e aquecida de 25°C a 900°C a uma taxa de aquecimento de 10°C / min.

4.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

As análises de infravermelho com transformada de Fourier de absorção foram realizadas nas membranas dos filmes. A razão da transmitância e o comprimento de onda (cm^{-1}) foram usados para a determinação dos materiais nos filmes. O espectrômetro utilizado foi o Fourier da Perkin Elmer, modelo 16CP, da Central de Análise do Departamento de Química da UFSC.

4.3 Microscopia de força atômica (AFM)

A análise de AFM foi realizado no PicoScan da Molecular Imaging do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies do departamento de Física da UFSC.

O microscópio de força atômica é composto basicamente por uma ponta, que varre a superfície da amostra em estudo. Mede-se a força de interação entre os átomos da ponta e os da superfície e utilizando recursos computacionais, os resultados

são transformados em imagens da superfície da amostra. Para um funcionamento adequado devem-se levar em conta fatores como umidade, temperatura e vibrações externas que podem causar distorções na imagem.

Nos equipamentos mais comuns, um detector mede essa deflexão através de um sistema óptico composto de um laser de diodo, espelho, e um fotodetector sensível à posição contendo em geral quatro quadrantes. Quando o *cantilever* muda de posição devido às alterações na topografia da amostra, a luz que ele reflete se move sobre o fotodetector. A partir da diferença na intensidade de luz entre os quadrantes do fotodetector, determinam-se as variações verticais e horizontais de posição do *cantilever* [50].

Os filmes foram analisados para obtermos uma imagem da superfície desses, para visualização das nanopartículas.

4.4 Tangente de perdas

Os filmes foram colocados entre duas placas metálicas, onde essas placas continham contatos elétricos feitos com fios de cobre revestidos com cola prata. A resistência paralela e capacitância das amostras foram medidos com uma ponte RLC HP 4284A entre 20 Hz e 1 MHz com polarização zero DC aplicado, realizados no Laboratório de Circuitos Integrados.

4.5 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível (UV-vis)

O espectro de UV-visível das amostras em filme de CdTe assim como as amostras de dispositivos, foram obtidos no espectrofotômetro Lambda 750 UV/Vis/NIR da Perkin Elmer no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies do departamento de Física da UFSC. Para os filmes e lâminas de vidros utilizamos a esfera e integradora URA (*universal reflectance accessory*) para medir a refletância ou transmitância espectral. Utilizou-se a esfera integradora de 150 mm de diâmetro

revestida internamente por sulfeto de bário (BaSO_4) que tem refletividade de luz em 99,8%.

Para a realização desta análise, foram preparadas os filmes contendo, PVA e nanopartículas de CdTe. Através desta técnica podemos avaliar o comportamento das partículas dispersas na suspensão e calcular o *band gap* de cada amostra.

4.6 Efeito Hall

A análise do Efeito Hall foi realizada no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies do departamento de Física da UFSC, utilizando uma Fonte de Corrente 220 e um Multímetro 2000, ambos da marca Keithley.

Essa análise acontece através da passagem de uma corrente pelo semiconductor, estando este sobre a presença de um campo magnético. O que ocorre nessa análise é o acúmulo de cargas positivas de um lado do semiconductor e de cargas negativas do lado oposto o que gera um campo elétrico na mesma direção da força magnética, só que em sentido contrário, até que as forças elétricas e magnéticas se igualem [51]. A figura 17 mostra como foi realizada a análise.

As amostras foram colocadas sobre uma placa de fenolite como suporte, depois feitos quatro contatos nas extremidades com cola prata. Em seguida colocadas no aparelho para realização das análises.

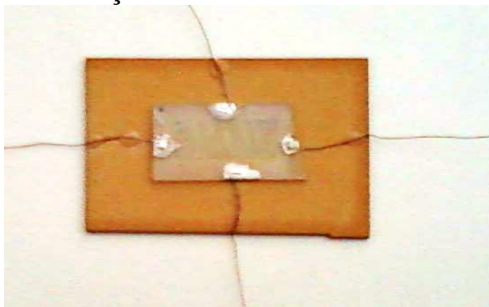


Figura 17. Imagem amostras utilizadas na análise do Efeito Hall.

4.7 Resistividade, Mobilidade e Densidade de Folha

As análises relacionadas com a resistividade foram realizadas no nosso próprio laboratório, o Laboratório de Materiais Elétricos do Departamento de Engenharia Elétrica da UFSC. As medidas foram feitas no Micro ohmímetro da marca HP modelo HEWLETT PACKARD 34420 A, e as amostras preparadas da mesma maneira das utilizadas no efeito hall.

A fim de verificar o comportamento eletrônico dos filmes, foram realizados ensaios de resistividade x temperatura. Estes ensaios foram feitos para as amostras de PVA dopadas em temperaturas variando de 21°C até -10°C.

Nesse caso, é comum utilizar a técnica de van der Pauw para determinação da resistividade da amostra. As geometrias comuns para essa avaliação tem 4 contatos elétricos nos quatro cantos de uma amostra aproximadamente quadrada (Figura 18), onde a espessura da amostra é conhecida e uniforme [52].

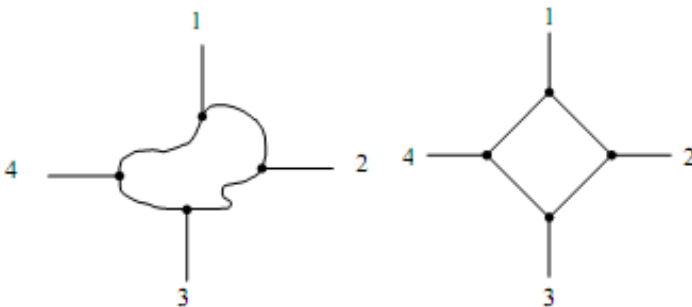


Figura 18. Desenho da configuração de Van der Pauw [53].

Segundo o teorema de Van der Pauw:

$$R_{1,2,3,4} = \frac{V_{12}}{I_{34}}$$

onde uma corrente elétrica I_{34} é passada entre os contatos 3 e 4 e V_{12} é a diferença de tensão medidas nos contatos 1 e 2.

Van der Pauw também demonstrou que a resistividade ρ do material de uma amostra pode ser calculada com a expressão:

$$\rho = \frac{\pi W}{\ln 2} \left(\frac{R_{1234} + R_{2341}}{2} \right) f$$

onde W é a espessura do filme.

Na prática, se mede as quatro combinações de resistência (R_{1234} , R_{1234} , R_{3421} , R_{2123}), se calcula a resistividade para todas as combinações e se faz a média.

A densidade de folha n_s é definida como:

$$n_s = \frac{I B}{q |R|}$$

onde R são as médias das resistividades.

A mobilidade μ é calculada através da expressão [54]:

$$\mu = \frac{1}{q n_s \rho}$$

Capítulo 5 Resultados e Discussões

No capítulo 5 são apresentados os resultados das análises realizadas durante o desenvolvimento do trabalho e demonstradas no capítulo anterior, assim como suas respectivas discussões. A ênfase desses resultados está na caracterização dos filmes preparados com as nanopartículas, sendo o dispositivo apenas uma possível aplicação apresentada, capítulo 6.

O primeiro estudo feito foi em relação à quantidade de material acrescentado ao filme. A Tabela 3 mostra então, o resultado da quantia de nanopartículas incorporado na matriz de PVA com uma precisão de $\pm 0,1\%$. A quantidade de material polarizável incorporadas nos filmes pode ser estimada pela relação de Clausius-Mossoti [55]:

$$\frac{K^2 - 1}{K^2 + 1} = \frac{4\pi}{3} \sum_j n_j \alpha_j$$

onde K é a constante dielétrica e n_j é a densidade e α_j é a polarizabilidade da espécie j .

Tabela 3. Montante de incorporação e concentração a partir de nanopartículas em solução e da constante dielétrica média dos filmes.

Nome Filme	Incorporação	Constante Dielétrica
0	0,00 %	67
1 h	0,23 %	1580
4 h	0,63 %	3264
9 h	0,36 %	1986
32 h	0,30 %	3197
Correlação	0,13	0,62

A correlação entre o coeficiente do tamanho das nanopartículas e do nível de nanopartículas incorporadas (-0,13) indica independência estatística, portanto, é provável que essa seja limitada pela densidade de grupos hidroxilas disponível na matriz. Por outro lado, a constante dielétrica está correlacionada com o tamanho das nanopartículas (0,61), e com o percentual de incorporação (0,84). Isto sugere que o mecanismo de polarização principal está relacionada com a quantidade de CdTe presentes nos filmes.

A fim de melhor compreender o mecanismo de incorporação, as curvas de termogravimétrica PVA e PVA dopado são mostradas na fig. 19.

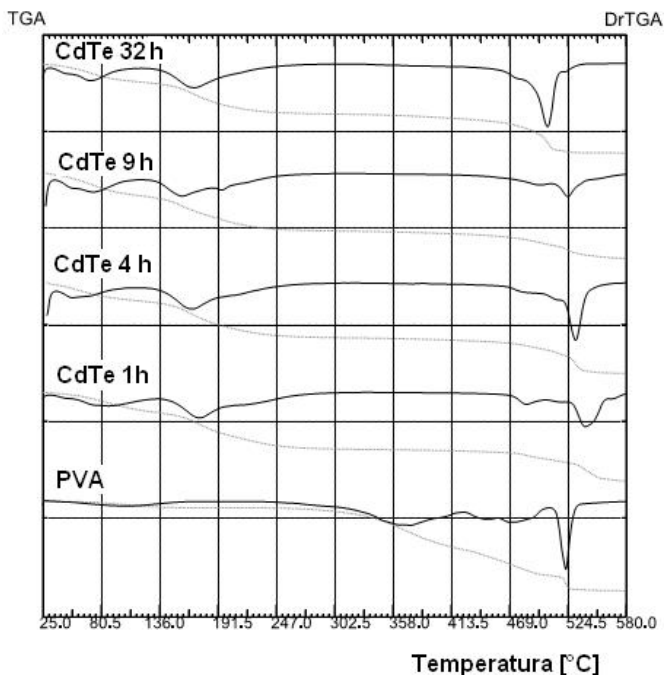


Figura 19. Curvas termogravimétricas de PVA e PVA dopado.

Os acontecimentos entre a temperatura ambiente e aproximadamente 135°C presentes em todas as curvas

correspondem à remoção de água absorvida fisicamente. As curvas de PVA dopado apresentam eventos extras entre aproximadamente 135°C e 247°C, correspondente à remoção de água quimicamente absorvida e a decomposição do grupo -OH da superfície de acordo com estudos anteriores [56]. Como a quantidade de nanopartículas é aumentada, os filmes tendem a reter mais água, provavelmente devido a um aumento da área superficial.

O PVA intrínseco começa a se decompor em temperaturas superiores a 250°C e atinge a sua decomposição máxima em cerca de 358°C. Este evento, entretanto, não está presente nas curvas correspondentes ao PVA dopado. Assim, as nanopartículas parecem fazer o polímero termicamente mais estável, provavelmente, pelo aumento de suas interconexões. Apesar da dopagem, todos os compósitos indicam uma auto-ignição a uma temperatura entre 470°C e 570°C.

A hipótese de um aumento na área superficial foi testada com imagens de AFM de topografia, onde as imagens em 3D são representadas na Figura 20. As imagens foram tomadas numa área de 2µm x 2µm e os seus parâmetros de rugosidade da superfície foram medidos. Todas as imagens mostraram boa topografia homogeneidade. Os dados são indicados na tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de rugosidade da superfície dos filmes.

Nome Filme	Média Rugosidade [Å]	RMS [Å]	Pico [Å]	Média da altura [Å]
0	0,0489	0,0727	1,7154	0,8559
1 h	1,0905	0,1198	2,9610	1,6747
4 h	0,0911	0,1264	3,4926	1,9808
9 h	0,2270	0,3970	12,713	10,635
32 h	0,1138	0,1452	2,4540	1,4584

Os valores da rugosidade RMS das superfícies mostram uma correlação de 0,27 com o percentual de incorporação de nanopartículas. Isso indica que a área de superfície é pouco

afetada pela incorporação de nanopartículas conforme o esperado. No entanto, o AFM não é capaz de analisar a superfície específica dos filmes, que podem ser mais correlacionados.

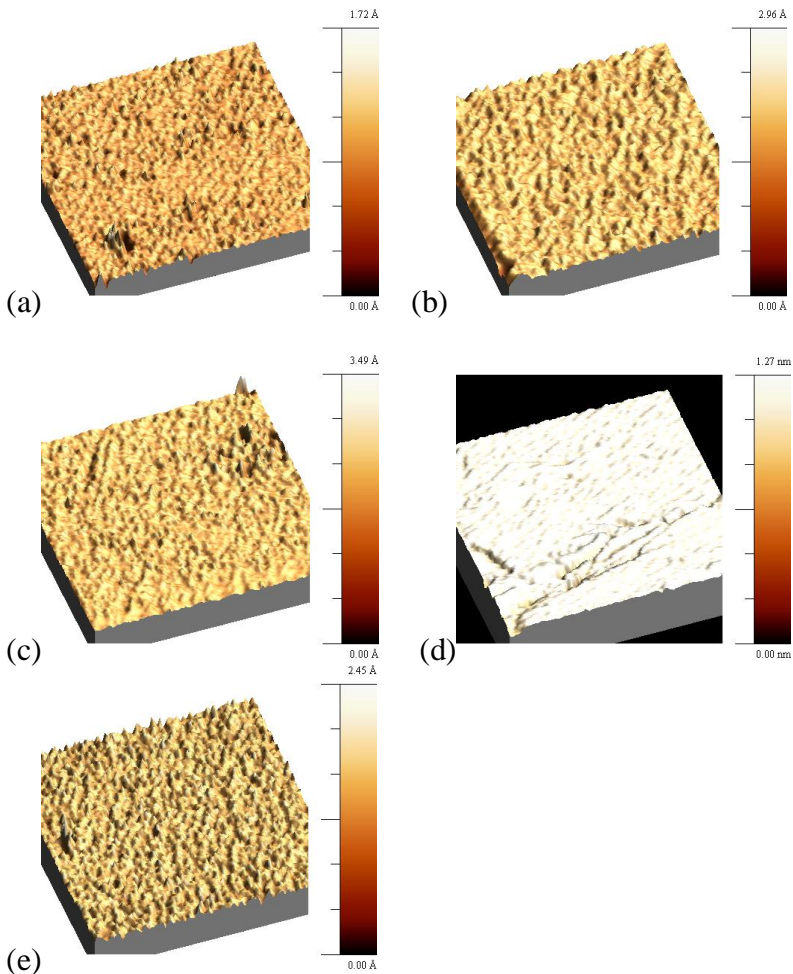


Figura 20. Imagens de AFM em 3D dos filmes de PVA e PVA dopados na escala de $2\mu\text{m}$: (a) PVA, (b) CdTe 1h, (c) CdTe 4h, (d) CdTe 9h e (e) CdTe 32h.

A próxima análise apresentada é a do FTIR. Para compreender melhor as interações entre as nanopartículas de prata e o polímero PVA foi utilizada Espectroscopia no Infra Vermelho por Transformada de Fourier (FTIR), cujos espectros são mostrados na Figura 21.

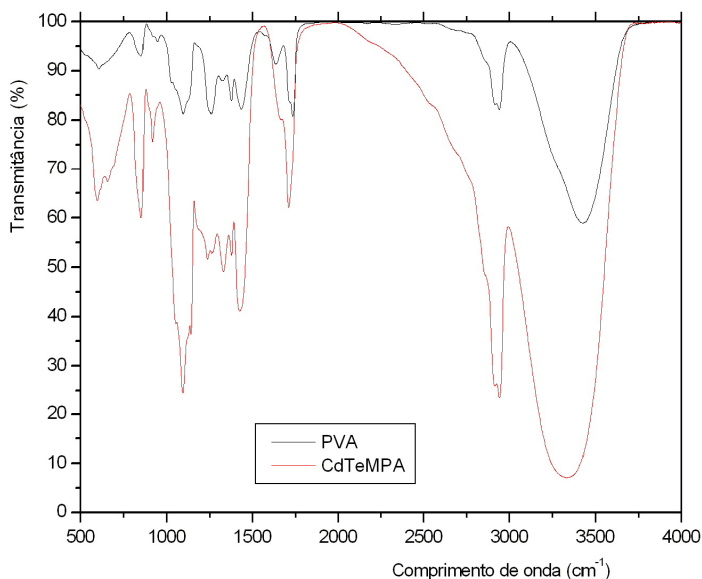


Figura 21. Espectro de absorção FTIR dos filmes de PVA com CdTe e PVA..

Os espectros de FTIR foram obtidos a partir dos filmes de PVA e PVA dopado, a fim de comprovar a incorporação de nanopartículas.

Iniciando a análise pelo PVA, que não é completamente hidrolisado (88%), observa-se a presença da banda de estiramento C=O em 1740 cm⁻¹. A banda do estiramento OH é claramente visível entre 3330 cm⁻¹ e 3.440 cm⁻¹, bem como a banda de estiramento CH em 2920 cm⁻¹ e ao desdobramento da banda de C-H em 1470 cm⁻¹. Esta característica é ligeiramente arredondada para o filme dopado indicando a absorção de

nanocristais de CdTe. Além disso, a curva correspondente ao PVA dopado mostra uma banda em 660 cm^{-1} que nós atribuímos ao Cd-S [57]. As bandas em 1260 cm^{-1} correspondente ao estiramento C-O e 1640 cm^{-1} correspondente ao estiramento C=O que são reduzidos, indicando que o tratamento com ácido também pode ter hidrolisado o PVA, reduzindo o número de íons acetato. No entanto, o processo não produz qualquer polialqueno indicado pela ausência da banda C=C de estiramento assimétrico entre 1900 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} .

Embora não haja clareza e nitidez do pico, existe uma ampla funcionalidade nas amostras dopadas que inicia perto de 1.900 cm^{-1} e continua até a banda em 2920 cm^{-1} . Isso pode estar associado com polienos seqüências que podem produzir estruturas polaron/bipolaron.

A partir dos dados de FTIR e TGA podemos inferir que as nanopartículas de CdTe são incorporadas ao PVA por seu ligante que é esterificado com o polímero através do grupo hidroxila. Isso apóia nossa idéia de que a incorporação de nanopartículas na matriz polimérica é limitada pela quantidade de grupos hidroxila disponível na estrutura.

A fim de continuar a exploração da região de absorção das nanopartículas medidas de UV-Vis foram tomadas. A variação das curvas foi adotada de acordo com a equação abaixo,

$$v = \left\langle \left\langle \frac{T_n - \mu_{T_n}}{\sigma_{T_n}} \right\rangle \right\rangle ,$$

onde, T_n é a transmitância, μ é a média e σ é o desvio-padrão da n ésima curva.

Os espectros na figura 22 revelam um pico máximo em torno de 540 nm , que corresponde à região de absorção do nanoparticulados. Esta banda é característica da região de impressão digital do PVA para todas as parcelas.

As curvas mostram um pico em 280 nm, que geralmente está relacionada às transições $\pi-\pi^*$, devido às ligações insaturadas, e com a alta absorção do grupo carbonila na extremidade da molécula de PVA [58, 59]. Quando a concentração das nanopartículas for maior, este pico é reduzido, indicando que esses grupos provavelmente participam das ligações éster e que ocorre um aumento de ligação cruzada, como observado antes na análise de TGA. Infelizmente, a separação HOMO-LUMO do PVA (~ 155 nm) não é observada aqui, pois está é geralmente difícil de ser observada com espectrômetros padrão de UV-Vis. No entanto, os espectros indicam que a adição de nanopartículas não altera a estrutura eletrônica de PVA de forma significativa.

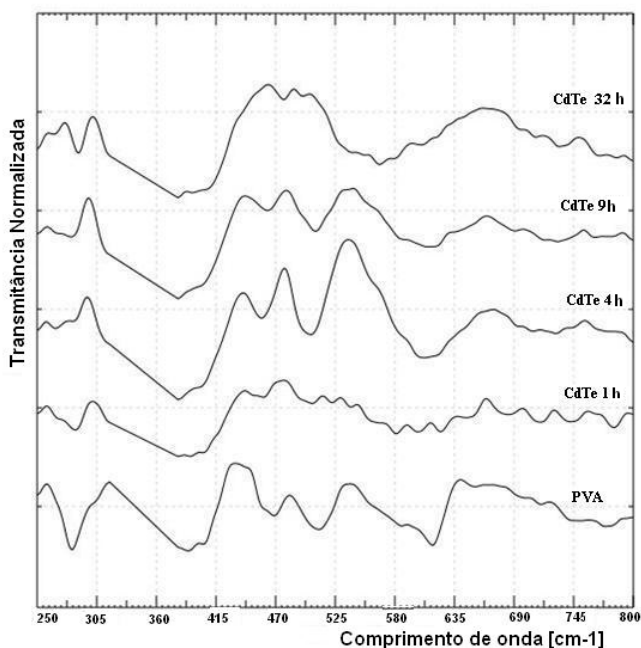


Figura 22. Espectro de absorção UV-Vis dos filmes de PVA e PVA dopados.

Dado que os semicondutores de *band gap* estreito foram incorporados à matriz de PVA, as propriedades semicondutoras dos filmes foram investigadas através de medidas de Van der Pauw [60]. Os resultados são mostrados na tabela 5.

Tabela 5. Resistividade dos filmes medidos com a técnica de Van der Pauw e a energia de ativação carga.

Nome Filme	Resistividade [KΩ.cm]	Taxa de Ativação da Energia [meV]
1 h	$3,4106 \times 10^8$	150
4 h	$1,573 \times 10^8$	19
9 h	$7,167 \times 10^8$	27
32 h	$3,181 \times 10^7$	250

Os dados mostram um coeficiente de correlação de 0,6 com a constante dielétrica, o que implica que a resistividade é dada pela quantidade de material polarizável incorporado na matriz polimérica. Este parece ser um resultado semelhante aos de um elemento de percolação adicionado a uma matriz isolante [61, 62]. No entanto, o nivelamento das nanopartículas evita esse comportamento. Para verificar essa hipótese, a resistividade do filmes é plotada versus a temperatura, mostrado na figura 23.

O gráfico mostra uma dependência explícita do aumento da temperatura, aumentando, assim a condutividade dos filmes, que é o comportamento esperado para um semicondutor.

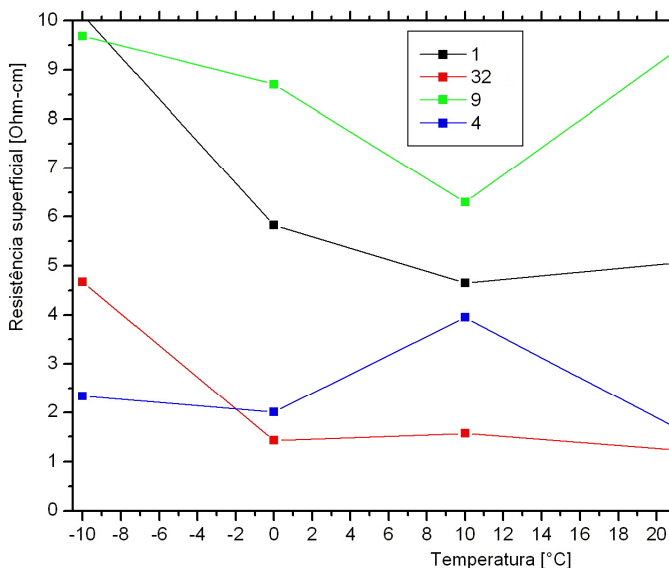


Figura 23. Gráfico da resistência superficial dos filmes pela temperatura.

Considerando que a resistividade segue um processo de Arrhenius[63, 64], como, uma taxa de ativação de energia, está pode ser encontrada diretamente pela inclinação de $\log(\sigma) \times (k_B T)^{-1}$ (Figura 24). Estes valores também são mostrados na tabela 4 e possui um coeficiente de correlação de -0,66 com o grau de incorporação de nanopartículas e um coeficiente de correlação de 0,71 com a concentração inicial de nanopartículas.

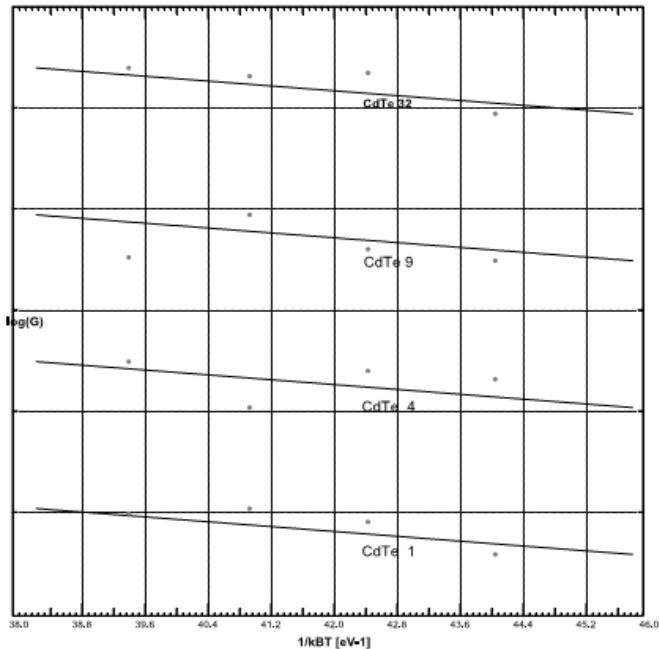


Figura 24. Gráfico da taxa de ativação de energia.

Esses dados indicam que a energia de ligação de éxcitons em massa de CdTe é de aproximadamente 11 meV [65], o que parece ser um valor assintótico, ou seja, uma linha reta que se aproxima indefinidamente de uma curva sem nunca poder tocá-la, para a energia de ativação da carga (tabela 4). Quando o material inorgânico é mais presente, mais energia parece ser necessária para ativar os transportadores dos pontos quânticos das estruturas polaron. Isso concorda com estudos anteriores de dissociação dos éxcitons em estruturas semelhantes [66].

A próxima análise mostra as propriedades eletrônicas dos filmes estudadas através de medições Hall. Os resultados são mostrados na tabela 6.

Tabela 6. Densidade de portadores e mobilidade obtidos através de medições Hall.

Nome Filme	Densidade de portadores [cm ⁻³]	Mobilidade [cm ² /V.s]
1 h	3,838 x 10 ¹⁰	0,477
4 h	3,759 x 19	10,585
9 h	2,380 x 10 ¹⁰	0,366
32 h	4,836 x 10 ⁹	40,569

A concentração do nanoparticulado (portador) tem um coeficiente de correlação de 0,34 com a constante dielétrica, e -0,44 com o grau de incorporação de nanopartículas. A mobilidade tem um coeficiente de correlação de -0,07 com o grau de incorporação de nanopartículas e 0,76 com a constante dielétrica. Isto implica que a adição de nanopartículas para os filmes aumenta a mobilidade dos elétrons. Embora estes valores sejam menores do que aqueles encontrados no CdTe bulk (~1.200 cm²/ V.s), [67] que são comparáveis ao de polímeros conjugados.

Isto sugere um processo semelhante à emissão Poole-Frenkel [68], onde certa energia é necessária para excitar um portador de um ponto quântico com uma estrutura polaron. Esse processo é ilustrado na figura abaixo (Figura 25)

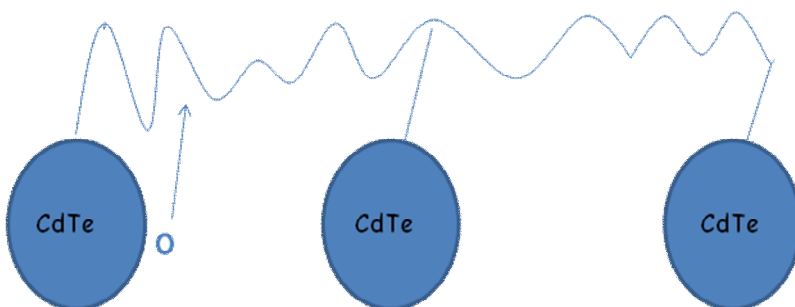


Figura 25. Esquema representativo da emissão de Poole-Frenkel.

Isto pode causar uma mudança no seu volume livre que, conseqüentemente, aumenta a mobilidade segmental [69]. Isto concorda com as energias de ativação da carga, apresentados na tabela 4, e com trabalhos anteriores relacionados com a incorporação de nanoparticulados calcogenetos em outro tipo de matrizes [70]. Além disso, a dependência da resistividade térmica se encaixa muito bem com o modelo de Kuivalainen[71]. Assim, fotoinduzida as nanopartículas de CdTe portadoras parecem induzir a excitações polaron/bipolaron na matriz polimérica como os encontrados em sistemas similares [72, 73, 74]. A estrutura polaron pode promover um salto de transporte de elétrons entre os pontos quânticos o que faz com que a aumente a mobilidade, o que é observado nos resultados apresentados [75].

A tangente de perda ($\tan \delta$) dos filmes foi levantada para estudar como o nanoparticulado contribui para as propriedades elétricas dos compósitos. As parcelas na figura 26 mostram o aparecimento de um pico que parece como um processo de relaxação em frequências altas de todos os filmes dopados. No entanto, essa é uma característica de um mecanismo de Maxwell-Wagner, onde a carga é construída na interface de dois meios de comunicação [76, 77]. Assim, embora os compósitos mostrarem homogeneidade e as nanopartículas serem covalentes ao polímero, existem duas fases elétricas, a fase de polímero isolante e o transporte de elétrons, que é apresenta por saltos entre os pontos quânticos. Isso pode ser assistida por pequenos polarons como os encontrados em outros tipos de materiais [78, 79].

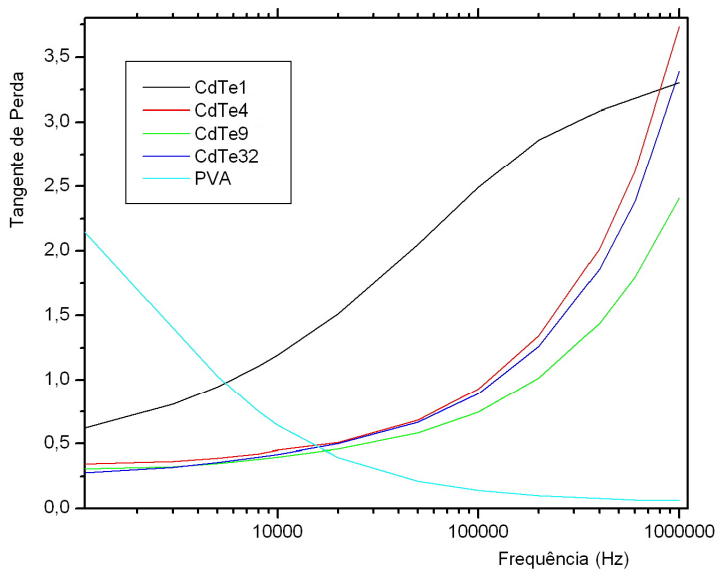


Figura 26. Gráfico da tangente de perdas pela frequência nos materiais poliméricos dopados e não dopados.

Capítulo 6 Exemplo de Aplicação

A aplicação aqui demonstrada é a fabricação de um dispositivo de uma junção p-n com os filmes dopados produzidos nesse trabalho entre essa junção.

6.1 Preparação de lâminas de vidro condutoras – Spray Pirólise

Lâminas de vidro de microscopia foram limpas com acetona, álcool etílico, ácido clorídrico 2M e água deionizada. Primeiramente as lâminas foram mergulhadas em uma solução de acetona e aquecidas por 15 minutos a uma temperatura de 60°C. Esse mesmo procedimento foi realizado com o álcool etílico. Após essa etapa, as lâminas foram mergulhadas na solução de ácido clorídrico durante 10 minutos. E por fim, essas lavadas com água deionizada.

Estas lâminas foram então submetidas à técnica de spray pirólise (citada na teoria) para a deposição de óxidos de estanho II e óxido de estanho dopado com alumínio.

Para a deposição do óxido de estanho IV as placas foram aquecidas a uma temperatura de 400°C por 10 minutos em um forno tipo mufla (*Fornitec modelo 3394*) em atmosfera de ar. Retiradas e submetida a borrifos de uma solução de cloreto de estanho IV em etanol (1g de SnCl_4 dissolvido em 1mL de álcool etílico) e recolocadas ao forno por mais dois minutos. Esse processo foi repetido por 5 vezes.

Para a deposição do óxido de estanho e alumínio as placas foram aquecidas a uma temperatura de 600°C por 10 minutos em um forno. As placas foram retiradas e submetida a borrifos de uma solução de cloreto de estanho e alumínio em etanol (1g de SnCl_4 e 0,1g de AlCl_3 dissolvido em 1mL de álcool etílico) e recolocadas ao forno por mais dois minutos.

Esse processo foi repetido por 5 vezes. Fotos das lâminas prontas são apresentadas na figura 27.

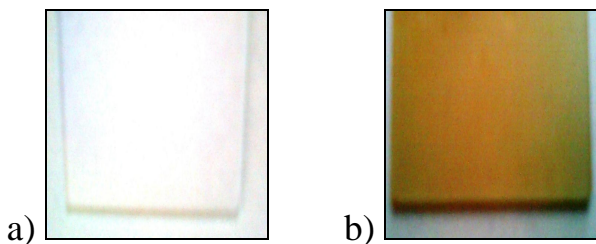


Figura 27. Imagens lâminas dopadas: a) lâmina dopada com estanha; b) Lâmina dopada com estanha e alumínio.

6.2 Elaboração do Dispositivo Eletrônico

Na preparação do dispositivo, pegou-se uma lâmina de vidro dopada com estanha e outra dopada com estanha e alumínio. Ao meio dessas placas foi alocado o filme e fixado uma placa na outra, fazendo um sanduíche.

Dois contatos elétricos foram feitos diretamente nos substratos, um contato na placa de estanha e outro na placa de estanha com alumínio, através da fixação de um fio de cobre com cola prata. O dispositivo elaborado é mostrado na Figura 28.

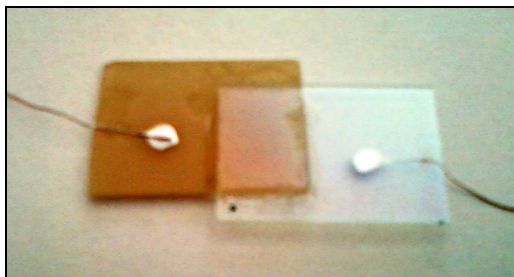


Figura 28. Imagem do dispositivo optoeletrônico.

Na análise do efeito hall, apresentado na figura 29, pode-se comprovar a fabricação de lâminas do tipo-p e do tipo-n. O campo magnético utilizado foi de 0,3T, medido no mesmo lugar onde fica a amostra no eletro-ímã.

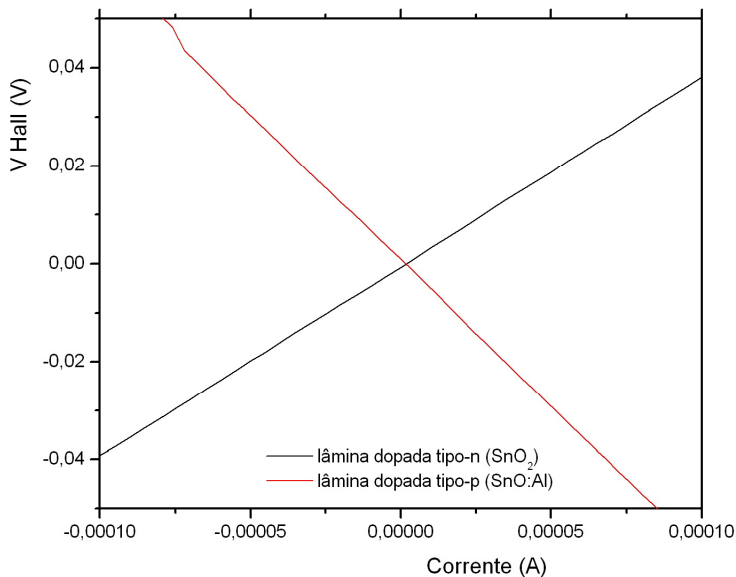


Figura 29. Gráfico do efeito hall para as lâminas dopadas tipo-n e tipo-p.

Nas figuras 30 e 31 são apresentados os espectros de absorção do Uv-Vis. Nota-se que nas lâminas tipo-n a transmitância é superior a 70%, já as lâminas do tipo-p a transmitância é inferior a 70%. Isso é coerente, pois a transparência da lâmina dopada apenas com o estanho é muito maior do que a dopada com estanho e alumínio (mostrado na figura 23).

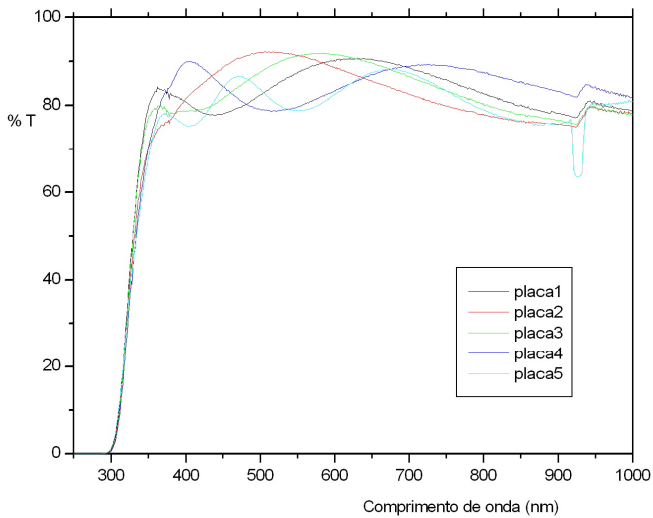


Figura 30. Espectro de absorção das lâminas dopadas tipo-n (SnO_x).

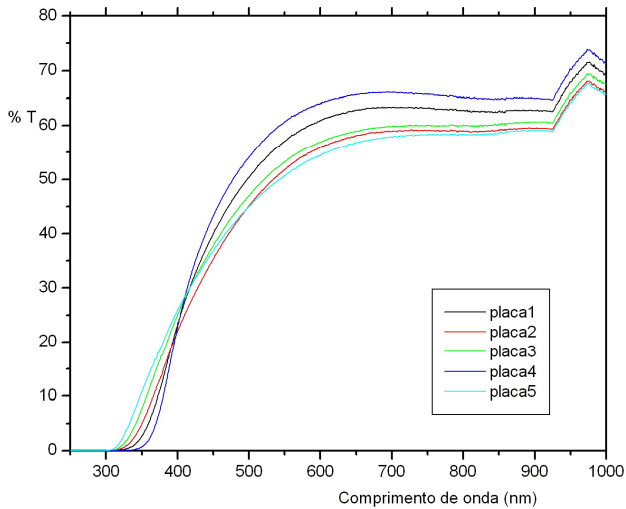


Figura 31. Espectro de absorção das lâminas dopadas tipo-p ($\text{SnO}_x:\text{Al}$)

Após a comprovação da produção das lâminas tipo-n e tipo-p, foi montado o dispositivo conforme o esquema mostrado na figura 32 e medido a sua curva corrente-tensão. Para obtenção dos parâmetros das medidas da curva corrente-tensão, utilizou-se uma fonte *DC Power Supply FA-3030* e *HP Hewlett Packard 34420A nanovolt/micro-ohmeter*.

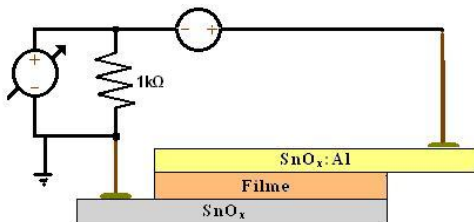


Figura 32. Dispositivo contendo substratos tipo-n, tipo-p e o filme.

Analisou-se o comportamento dos dispositivos com filmes de PVA, PVA dopados com CdTe 1h, 4h, 9h e 32h. O comportamento das curvas corrente-tensão dos dispositivos é mostrado nas figuras 33, 34, 35 e 36.

Observou-se que estrutura contendo o filme só de PVA sem a adição de nanopartículas não apresentam oscilações na curva I-V, ou seja, se comportou de maneira constante, apresentando um comportamento isolante.

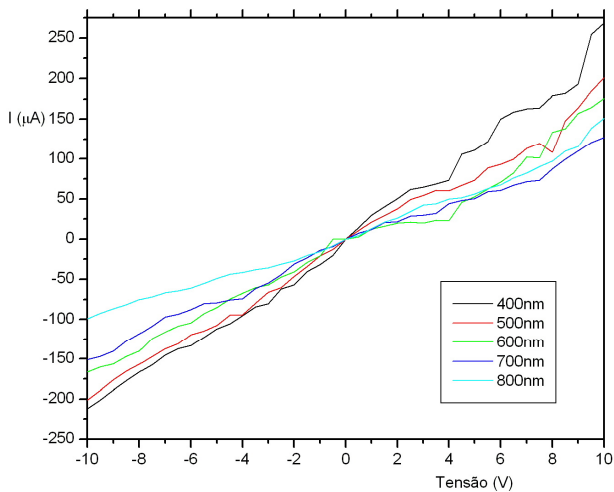


Figura 33. Curva de corrente-tensão (IV) para dispositivos com nanopartículas de CdTe 1h.

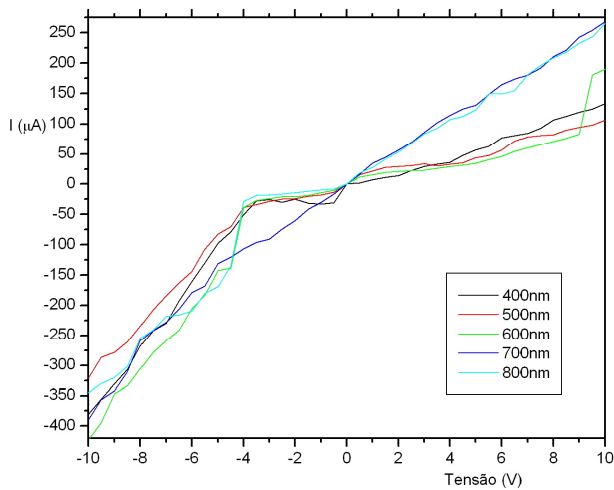


Figura 34. Curva de corrente-tensão (IV) para dispositivos com nanopartículas de CdTe 4h.

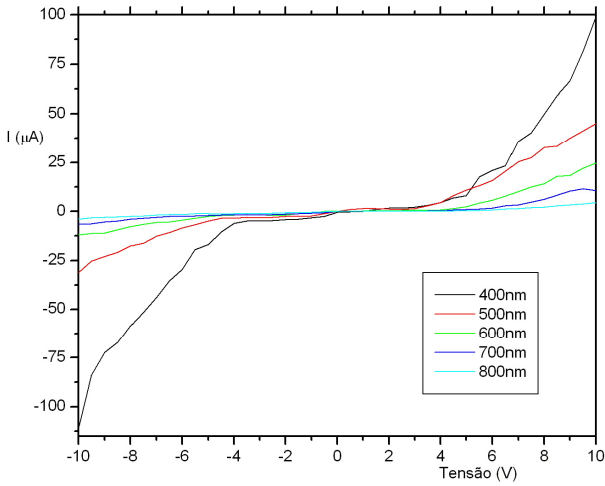


Figura 35. Curva de corrente-tensão (IV) para dispositivos com nanopartículas de CdTe 9h.

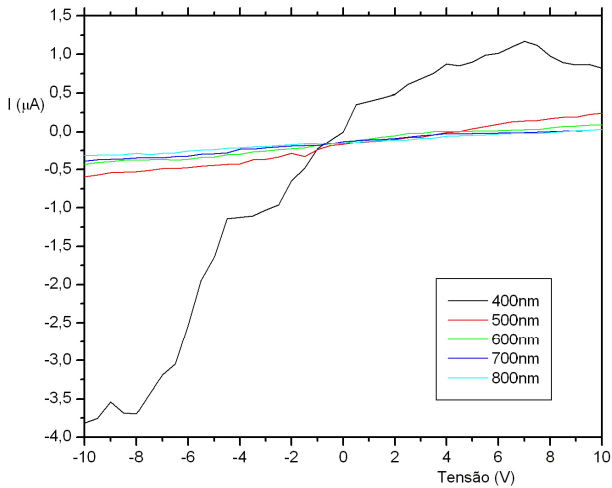


Figura 36. Curva de corrente-tensão (IV) para dispositivos com nanopartículas de CdTe 32h.

Capítulo 7 Conclusões

Nanopartículas de CdTe foram covalentemente ligadas a uma matriz polimérica de PVA em diferentes concentrações de nanoparticulados, formando filmes. Estes filmes foram estudados através de análise termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho e UV-Vis.

Observou-se que nível de incorporação de nanopartículas não depende da concentração de nanopartículas, pelo contrário, ela depende da densidade de grupos hidroxilas disponíveis. A matriz esterificada é termicamente mais estável, pois ocorre um aumento na reticulação da rede.

A incorporação de nanopartículas não muda significativamente a estrutura eletrônica do copolímero, pois ainda é possível ver a presença de CdTe no compósito através da absorção óptica.

Em relação às propriedades elétricas, nota-se que essas são distintas e emergem neste sistema. Por exemplo, os compósitos exibem condutividade que aumenta com a temperatura em uma forma similar a de um semicondutor. No entanto, esta parece ser uma quase partícula dominada no processo.

Nas análises de condutividade, densidade de carga e mobilidade que foram obtidos através da técnica Van der Pauw, as medições sugerem a presença de éxcitons fotoinduzidos, no qual as nanopartículas são facilmente dissociáveis. O resultado do par elétron-buraco potencialmente induz os polarons/bipolarons nestes compostos que geram um salto no transporte. Esse resultado pode ser explicado através da emissão de Poole-Frenkel.

A partir de todos os resultados adquiridos, pode-se dizer que obtivemos a formação de um compósito plástico, transparente, semicondutor e opticamente ativo.

Bibliografia

- [1] ALCÁCER, L. **TEXTOS DE FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO RELEVANTES PARA A ELECTRÓNICA ORGÂNICA**. IT - Instituto de Telecomunicações. 2009. 117p.
- [2] PÉREZ, C. A. S. **O MODELO DO ELÉTRON LIVRE DE DRUDE COMPLETA 100 ANOS**. Cad.Cat.Ens.Fís. v.17. n.3. 2000. p. 348-359.
- [3] **The free electron model of metals**. www2.ph.ed.ac.uk/teaching/course-notes/.../63/247-chapter1.pdf
- [4] FAEZ, R., REIS, C., FREITAS, P. S., KOSIMA, O. K., RUGGERI, G., PAOLI, M. **POLÍMEROS CONDUTORES**. Química Nova na Escola. n. 11. 2000. p.13-18
- [5] SHIRAKAWA, H. **NOBEL LECTURE: THE DISCOVERY OF POLYACETYLENE FILM - THE DAWNING OF AN ERA OF CONDUCTING POLYMERS**. REVIEWS OF MODERN PHYSICS... Japan. v. 73. 2001. p. 305-8577 THE NOBEL PRIZE IN CHEMISTRY 2000.
- [6] ABREU, M. M. S. P. **POLÍMEROS CONDUTORES: Fundamentos e aplicações**. Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de Lorena. São Paulo. 2010. 15 p.
- [7] JUSTINO, L. L. G. **ESTUDO DE OLIGOMEROS E POLIMEROS CONJUGADOS: APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE RMN E DE CÁLCULOS DE DFT**. Faculdade de Ciências e tecnologia da Universidade de Coimbra. 2006. 51 p.
- [8] MARQUES, A. P., BRETT, M., BURROWS, H. D., MONKMAN, A. P., RETIML, B. **SPECTRAL AND ELECTROCHEMICAL STUDIES ON BLENDS OF POLYANILINE AND CELLULOSE**. 2002. p. 2182 – 2188.
- [9] KUMARL, V., GAURL, J. K., SHARMAL, M. K., SHARMA, T. P. **ELECTRICAL PROPERTIES OF**

CADMIUM TELLURIDE SCREEN-PRINTED FILMS FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS. Chalcogenide Letters v. 5. n. 8. 2008. p. 171 – 176

[10] **ENERGIA SOLAR - PRINCÍPIOS E APLICAÇÕES.** Centro de Referência para Energia Solar e Eólica Sérgio de Salvo Brito – CRESESEBE. www.cresesb.cepel.br/tutorial/tutorial_solar.pdf

[11] BUFÁIÇAL, L. F. S. **O ANÁLOGO MECÂNICO DA LEI DE OHM.** Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin – IFGW. Campinas. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. 14 p.

[12] OLIVEIRA, I. S., JESUS de, V. L. B. **INTRODUÇÃO A FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO.** Editora Livraria da Física. 2005. 360 p.

[13] ALBUQUERQUE, S. S. **VIOLAÇÃO DA TEORIA DE ESCALA EM SISTEMAS UNIDIMENSIONAIS COM DESORDEM DILUÍDA E SISTEMAS COM ACOPLAMENTOS DE LONGO-ALCANCE.** Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física, Maceió. 2006. 128 p.

[14] SWART, J. W. **CONCEITOS BÁSICOS PARA SEMICONDUTORES.** UNICAMP. CAMPINAS. www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap02.pdf

[15] ARANHA, I. B., LUCAS, E. F. **POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) MODIFICADO COM CADEIAS HIDROCARBÔNICAS: AVALIAÇÃO DO BALANÇO HIDRÓFILO/LIPÓFILO.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 11, n. 4. 2001. p. 174-181

[16] BILLMEYER, F. W.; Textbook of Polymer Science – 2^a Edição - Wiley International Edition, NY and London, p 416-418, 1971.

[17] MARTINS, V. C. A., VANELLA, M. G., PLEPIS, A. M. G. **REOLOGIA DE GEIS DE COLÁGENO E SUAS BLENDS COM PVA.** 21^o Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica. Instituto de Química de São Carlos. p. 120 – 126. São Carlos.

[18] FERNANDES, D. M., **ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE BLENDA DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)/LIGNINA MODIFICADA**, Maringá, Abril de 2005. 152p.

[19] John Wiley & Sons, **Encyclopedia of Polymer Science & Technology**. V. 14, p. 149-199, 1969.

[20] FERNANDES, D. M., **ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE BLENDA DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)/LIGNINA MODIFICADA**, Maringá, Abril de 2005. 152p.

[21] FIGUEIREDO, J. **NOTAS DE FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO**. Faculdade de Ciências e Tecnológica, Universidade de Algarve, Portugal, 2006, 264 p.

[22] HÜMMELGEN, I. A., ROMON, L. S., LIMA, J. R. **POLÍMEROS CONJUGADOS COMO CAMADA ATIVA DE DIODOS EMISSORES DE LUZ E FOTODETECTORES**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* - 1998, p. 55-63

[23] HELLSTRÖM, S., LINDGREN, L., ZHOU, Y., ZHANG, F., ANDERSON, M. R., INGANÑAS, O. **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THREE SMALL BAND GAP CONJUGATED POLYMERS FOR SOLAR CELL APPLICATIONS**. *Polym. Chem.* 2010

http://www.rsc.org/delivery/_ArticleLinking/DisplayHTMLArticleforfree.cfm?JournalCode=PY&Year=2010&ManuscriptID=c0py00152j&Iss=Advance_Article

[24] RIBAS, M. R. **APLICAÇÃO DE MÉTODOS DE MECÂNICA-QUÂNTICA EM POLÍMEROS ORGÂNICOS SEMICONDUTORES**. Universidade Federal do Paraná – UFPR. Curitiba. 2004. 103 p.

[25] MOLITON, A. **SOLID-STATE PHYSICS FOR ELECTRONICS**. Series Editor Pierre-Noël Favennec. 1ed. United State. 2009. 408p.

[26] PERSON, E., ZHANG, F., ANDERSON, M., MANNO, W., INGANÑAS, O. **A CONJUGATED POLYMER FOR**

- NEAR INFRARED OPTOELECTRONIC APPLICATIONS.** Adv. Mater. v. 19 2007. p. 3308–3311
- [27] MACDIARMID, A.; EPSTEIN, A. J. Secondary doping in polyaniline. Synthetic Metals, v. 69, p.85-92, 1995.
- [28] PAULA de, G. F. **DESENVOLVIMENTO DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE POLÍMEROS CONDUTORES APLICADOS A SENSORES GUSTATIVOS PARA AVALIAÇÃO DE CAFÉS.** Universidade de São Carlos. São Carlos. 2005. 116 p.
- [29] ALI, A., SHAH, N. A., MAGSOOD, A. **CHARACTERIZATION OF CADMIUM TELLURIDE THIN FILMS FABRICATED BY TWO-SOURCE EVAPORATION TECHNIQUE AND AG DOPING BY ION EXCHANGE PROCESS.** Solid-State Electronics. v.52. 2008. p. 205–210
- [30] KUM, M. C., YOO, B. Y., BOZHILOV, N., CHEN, W., MULCHANDAMI, A., MYUNG, N. V. **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CADMIUM TELLURIDE NANOWIRE.** Nanotechnology. v. 19. 2008. p. 426-791
- [31] REYNOSO, V. C. S. **CONTROLE DO CRESCIMENTO DE NANOESTRUTURAS SEMICONDUTORAS DO TIPO CDTE E CDTES EM MATRIZ VÍTREA BOROSILICATO.** Instituto de Física Gleb Wataghin. UNICAMP. CAMPINAS. 149 p.
- [32] EL-SADEK, M. S., KUMAR, J. R., BABU, S. M. **THE ROLE OF POTASSIUM TELLURITE AS TELLURIUM SOURCE IN MERCAPTOACETIC ACID-CAPPED CDTE NANOPARTICLES.** Current Applied Physics. v. 10. 2010. p. 317–322
- [33] BAKR, N. A. **EFFECT OF THERMAL ANNEALING ON ZINC DIFFUSED- CDTE THIN FILM.** Egypt. J. Sol. v. 23. n. 2. 2000. p. 325 – 332.
- [34] SANDOVAL, S. J., CRUZ, J. S., RUIZ, G. E. G., PEREZ, R. C., DELGADO, G. T. **STRUCTURAL PROPERTIES OF THIN FILMS OF THE NOVEL**

CUX(CDTE)YOZ SEMICONDUCTOR SYSTEM. Journal of Crystal Growth. v. 294. 2006. p. 243–249

[35] **HOSSEINI, S. M. OPTICAL PROPERTIES OF CADMIUM TELLURIDE IN ZINC-BLENDE AND WURZITE STRUCTURE.** Physica B. v. 403. 2008. p. 1907–1915

[36] **KISS, F. D., FERRAZ, A. C. THE OXIDATION MECHANISM OF CDTE (110) SURFACE.** Brazilian Journal of Physics. v. 36. n. 2A. June. 2006. p. 291 – 293.

[37] **KUMAR, V., GAUR, J. K., SHARMA, M. K., SHARMA, T. P. ELECTRICAL PROPERTIES OF CADMIUM TELLURIDE SCREEN-PRINTED FILMS FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS.** Chalcogenide Letters. v. 5. n. 8. August 2008. p. 171 – 176.

[38] **CRUZ, L. R., LIMA, S. M., FERREIRA, C. L., DHERE, R. G. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE FILMES FINOS DE CdTe DEPOSITADOS PELA TÉCNICA CSS E SUBMETIDOS AO TRATAMENTO COM CdCl₂.**

<http://www.materia.coppe.ufrj.br/mirror/sarra/artigos/artigo10071/index.html>

[39] **MIKLI, V., HIEE, J., VILJUS, M., NISUMAS, R., TRAKSAMAA, R., KALLAYUS, U. RECRYSTALLIZATION OF CDTE FILM UNDER CONDITIONS OF HIGH TEMPERATURE AND MECHANICAL PRESSURE.** ScienceDirect. Thin Solid Films. v. 516. 2008. p. 7041–7045

[40] **QUADROS, J. R. CORRELAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES ÓTICAS E A MICROTATURA DE FILMES FINOS DE CDTE TRATADOS COM CDCL₂.** Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro. 2008. 168 p.

[41] **MEHDI, M., MOHAGHEGUI, M., SAREMI, M. THE INFLUENCE OF AL DOPING ON THE ELECTRICAL, OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF SNO₂ TRANSPARENT CONDUCTING FILMS DEPOSITED**

- BY THE SPRAY PYROLYSIS TECHNIQUE.** J. Phys. D: Appl. Phys. v. 37. 2004. p. 1248–1253
- [42] **BATZIL, M., DIEBOLD, U. THE SURFACE AND MATERIALS SCIENCE OF TIN OXIDE.** Progress in Surface Science. v. 79. 2005. p. 47–154.
- [43] **E. A. FLORIANO, E. A., SCALVI, L. V. A, SAMBRANO, J. R. DETERMINAÇÃO DE DIAGRAMAS DE BANDAS DE ENERGIA E DA BORDA DE ABSORÇÃO EM SnO_2 , DEPOSITADO VIA SOL-GEL, SOBRE QUARTZO CERÂMICA 55.** UNESP. Bauru. 2009. p. 88-93
- [44] **LY, M. DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE DE FILME ANTI-REFLEXO DE SULFETO DE ZINCO PARA CÉLULAS SOLARES.** Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2007. 66 p.
- [45] **E.C.S. PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES FINOS DE DIÓXIDO DE ESTANHO PURO E DOPADO COM FLÚOR.** 2006. Universidade Federal da Bahia, Bahia. 2006. 86 p.
- [46] **CARDOSO, W., LONGO, C., PAOLI, M. PREPARAÇÃO DE ELETRODOS OPTICAMENTE TRANSPARENTES.** Quim. Nova, v. 28. n. 2. 2005. p. 345-349.
- [47] **REGRAGUI, M., ADDOUA M., OUTZOURHIT A., et al. PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PYROLYTIC SPRAY DEPOSITED ELECTROCHROMIC TUNGSTEN TRIOXIDE FILMS.** Thin Solid Films. v. 358. 2000. p. 40-45
- [48] **SOUZA, DE J. FILMES FINOS DE ÓXIDO DE CÉRIO DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE.** Universidade Estadual da Norte Fluminense. CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ. OUTUBRO/2005. 87p.
- [49] **DAINIUS PEREDNIS & LUDWIG J. GAUCKLER. THIN FILM DEPOSITION USING SPRAY PYROLYSIS.** Journal of Electroceramics. v. 14. 2005. p. 103–111

- [50] Suryajaya, Nabok A, Davis F, et al. **Optical and AFM study of electrostatically assembled films of CdS and ZnS colloid nanoparticles.** Applied Surface Science. v. 254. n. 15. 2008. p.4891-4898
- [51] PERDOMO, L. V., MAESTRO, L. F. **CONSTRUÇÃO DE MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA EFEITO HALL.** Relatório Final. Instituto de Física Gleb Wataghin. UNICAMP. Campinas/SP. 12p.
- [52] **PERFORMING VAN DER PAUW RESISTIVITY MEASUREMENTS.** Quantum Design Application Note. Março/2007. p. 1076-304.
www.qdusa.com/sitedocs/appNotes/ppms/1076-304.pdf
- [53] BARROS, A. S. **CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE JUNÇÕES P-N PBTE PARA APLICAÇÃO EM DETECTORES DE INFRAVERMELHO.** São José dos Campos: INPE. 2004. 108p.
- [54] DALPONTE, M. **JUNÇÕES RASAS EM SI E SIMOX.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2004. 118p.
- [55] See for instance: Y. Korniyushin, Sci. Sinter. v. 41. 2009. 225 and B. D. Fabes, D. P. Birnie III and B. J. J. Zelinski, **THIN SOLID FILMS.** v. 254. 1995. p.175
- [56] M.G. Li, H. Bala, X.T. Lv, X.K. Ma, F. Sun, L.Q. Tang and Z.C. Wang, Mater. Lett. v. 61. 2007. p. 690.
- [572] S. S. Kawar, B. H. Pawar, Chalcogenide Lett. v. 6. 2009. 219.
- [58] K. A M. Abd El-Kader, S. F. Abdel Hamied, A. B. Mansour, A. M. Y. El-Lawindy and F. El-Tantaway, Polym. Test. v. 21. 2002. 847.
- [59] S. K. Mallapragada and N. A. Peppas, J. Polym. Sci. Pol. Phys. v. 34. 1996. p. 1339.
- [60] L. J. Van der Pauw, Philips Tech. Rev. 26 (1958) 220.
- [61] K. Kalaitzidou, H. Fukushima and L. T. Drzal, Materials v. 3. 2010. 1089.
- [62] M. Stromme, G. A. Niklasson and R. Ek, Appl. Phys. Lett. v. 82. 2003. 648.

- [63] L. Ying, G. J. -Hong, T. Z. Long, X. Y. -Sheng and Z. Z. -Tai, *Acta Phys. Chim. Sin.* v. 17. 2001. 792.
- [64] C. Zhang, C. -J. Li, G. Zhang, X. -J. Ning, C. -X. Li, H. Liao and C. Coddet, *Mater. Sci. Eng. B.* v. 137. 2007. 24.
- [65] B. Segall, D. T. F. Marple, in: M. Avens, J. S. Prener (Ed.), **INTRINSIC EXCITON ABSORPTION, IN PHYSICS AND CHEMISTRY OF II-VI COMPOUNDS.** North-Holland. Amsterdam. 1967. p. 319-378.
- [66] J. S. Salafsky, *Phys. Rev. B* v. 59. 1999. 10885.
- [67] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed. Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [68] GANICHEV, S. D., ZIEMANN, E., PRETTL, W. **DISTINCTION BETWEEN THE POOLE-FRENKEL AND TUNNELING MODELS OF ELECTRIC-FIELD-STIMULATED CARRIER EMISSION FROM DEEP LEVELS IN SEMICONDUCTORS.** *Physical Review.* v. 61, n.15. 2000. 10361-10365.
- [69] T. Miyamoto and K. Shibayama, *J. Appl. Phys.* v. 44 1973. 5372.
- [70] D. Nesheva, Z. Levi and V. Pamukchieva, *J. Phys.: Condens. Matter.* v.12. 2000. 3967.
- [71] P. Kovalainen, H. Stubb, H. Isotlo, P. Yli, C. Holmstrom, *Phys. Rev.* v. 31. 1985. 7900.
- [72] S. Nespurek, V. Herden, M. Kunst and W. Schnabel, *Synth. Met.*, v. 109. 2000. 309.
- [73] J. Kim, S. Park and N. F. Scherer, *J. Phys. Chem. B*, v. 112. 2008. 15576.
- [74] E. Benseddik, A. Bonnet and S. Lefrant, *J. Appl. Polym. Sci.* v. 68. 1998. 709.
- [75] X. Jiang, Y. Harima, L. Zhu, Y. Kunugi, K. Yamashita, M. -A. Sakamoto and M. -A. Sato, *J. Mater. Chem.*, v. 11. 2001. 3043.
- [76] K. -I. Kamiyoshi, T. Fujimura and T. Yamakami, *Sci. Rep. Res.Inst. Tohoku Univ. Phys. Chem. Metall.*, v. 19. 1967. 125.
- [77] G. Perrier and A. Bergeret, *J. Appl. Phys.*, v. 77. 1995.

2651.

[78] E. Iguchi, Y. Tokuda, H. Nakatsugawa and F. Munakata, J. Appl. Phys., v. 91. 2002. 2149.

[79] E. Igushi, N. Nakamura and A. Aoki, J. Phys. Chem. Solids, v. 58. 1997. 755.