

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC  
Departamento de Física – FSC  
Programa de Pós Graduação em Física – PPGFSC

Silvia Pelegrini

**Efeito do dopante cloro nas propriedades Estruturais e  
Ópticas de filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$**

Tese submetida ao  
Programa de Pós Graduação em Física  
como parte dos requisitos para a  
obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. André Avelino Pasa  
Co-orientador: Prof. Dr. Alexandre Da CasViegas

Março 2014  
Florianópolis

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Pelegrini, Silvia

Efeito do dopante cloro nas propriedades Estruturais e Ópticas de filmes finos de Cu<sub>2</sub>O / Silvia Pelegrini ; orientador, André Avelino Pasa ; coorientador, Alexandre Da Cas Viegas. - Florianópolis, SC, 2014.

105 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

1. Física. 2. Óxido cuproso. 3. eletrodeposição. 4. dopagem com cloro. 5. propriedades estruturais e ópticas. I. Pasa, André Avelino. II. Viegas, Alexandre Da Cas. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.





*À meus pais*



*“If I have seen further it is by standing on the shoulders of giants”*

*Isaac Newton 1676*





## *Agradecimentos*

*Agradeço imensamente;*

*Ao meu querido orientador, Prof. Dr. André Avelino Pasa, por toda a dedicação e apoio prestado não somente nos momentos de dúvidas, mas também nas horas de descontração, a quem tenho grande admiração. Ao meu co-orientador Prof. Dr. Alexandre Da Cas Viegas.*

*Aos meus pais Valentin Pelegrini e Lizalaine Manfredini Pelegrini por todo amor e confiança depositada em mim.*

*À UFSC, em especial ao LDRX e ao LCME pelo acompanhamento oferecido durante as medidas de Raios-X, MEV e TEM.*

*À todos os meus colegas de trabalho e amigos pelo apoio que me deram nesta caminhada. Em especial à duas amigas guerreiras Thaise e Daisy (em memória). Agradeço de coração a meus irmãos Leandro e Juliana e ao meu namorado Paulo.*

*À coordenação do curso de Pós Graduação em Física pela oportunidade e ao secretário Antônio, pela colaboração. Ao CNPq e Capes por todo o apoio financeiro;*

*Ao meu supervisor na Itália Leandro Lorenzelli e a todos os colegas de trabalho da Fondazione Bruno Kessler – FBK por me receber e disponibilizar toda a infra-estrutura durante meu estágio Sanduíche.*

*Aos membros da banca, que se disponibilizaram a avaliar este trabalho;*

*À Deus que esteve presente em todas as situações.*

*Enfim, a todos que colaboraram, por pouco que seja, para que eu pudesse obter sucesso neste meu trabalho. E graças a todos tenho hoje muito mais a agradecer do que pedir.*



## RESUMO

### **Efeito do dopante cloro nas propriedades Estruturais e Ópticas de filmes finos de $\text{Cu}_2\text{O}$**

Palavras Chaves: óxido de cobre, eletrodeposição, propriedades estruturais e ópticas.

Esta tese se concentra em eletrodepositar filmes finos de óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) dopado com cloro e estudar as características estruturais e ópticas desses filmes. Os filmes foram eletrodepositados potenciostaticamente com duas concentrações de cloreto de cobre ( $\text{CuCl}_2$ ) na solução de deposição (0,01 e 0,1 M). Para a caracterização estrutural dos filmes utilizou-se a técnica de difração de Raios-X (DRX), obtendo-se os valores dos parâmetros de rede e informações sobre textura dos filmes produzidos. Utilizou-se também Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG – MEV) e Transmissão (TEM) para investigar a morfologia de crescimento e a estrutura dos filmes. Para determinar as fases presente nos filmes foi utilizada a Espectroscopia Raman. As propriedades ópticas foram investigadas através de espectros de reflectância, o que possibilitou determinar os índices de refração ( $n$ ) e o *gap* ( $E_g$ ) dos filmes estudados. A cristalinidade do material sofreu influência da quantidade de cloro adicionada ao eletrólito, o que é importante, pois pode influenciar nas propriedades elétricas e catalíticas deste material. Para obter informações sobre a composição química e a incorporação do cloro nos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) e Espectroscopia de Emissão Óptica pela Descarga Luminescente (GDOES). Medidas de capacitância ( $CxV$ ) e curvas de diodo Schottky ( $IxV$ ) foram realizadas para caracterizar o tipo de semicondutor, demonstrando que os filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  são semicondutores tipo n.



## ABSTRACT

### **Chlorine doped effect in Structural and Optical properties of the Cu<sub>2</sub>O thin films**

Keywords: copper oxide, electroplating, structural and optical properties.

This thesis focuses on the electrodeposition of thin films of cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O) doped with chlorine and to study the structural and optical properties. The films were electrodeposited potentiostatically with two concentrations of copper (CuCl<sub>2</sub>) chloride in the deposition solution (0.01 and 0.1 M). For structural characterization of the films was used the X-Ray diffraction (XRD), obtaining the values of lattice parameters and information about texture of the films. Scanning Electron Microscopy (FEG - SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) were used to investigate the growth morphology of the films. To determine the phases present in the films was used Raman Spectroscopy. The optical properties were investigated by Reflectance Spectra, which made possible to determine the refractive index ( $n$ ) and gap ( $E_g$ ) of the films. The crystallinity of the material was influenced by the amount of chlorine added to the electrolyte, which is important as it can influence the electrical and catalytic properties of this material. For information about the chemical composition and the incorporation of chlorine in the films of Cu<sub>2</sub>O, were used Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and Optical Emission Spectroscopy by Luminescent Discharge (GDOES) techniques. Capacitance measurements ( $CxV$ ) curves and Schottky diode ( $IxV$ ) measurements were performed to characterize the type of semiconductor, demonstrating that the Cu<sub>2</sub>O films are n - type semiconductors.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Representação da estrutura cristalina cúbica do a) $\text{Cu}_2\text{O}$ e monoclinica do b) $\text{CuO}$ Os átomos de oxigênio são representados pelas esferas vermelhas e os de cobre pelas amarelas. ....	29
Figura 2.2 a) Diagrama representando um conjunto de níveis para defeitos em $\text{Cu}_2\text{O}$ , onde $V_{\text{O}}$ são vacâncias de oxigênio, $\text{Cu}_i$ (cobre octoédrico e tetraédrico) são defeitos anfotéricos, ou seja, podem se comportar como um doador ou aceitador, e $(V_{\text{O}}-V_{\text{Cu}})$ é um complexo formado entre $V_{\text{Cu}}$ e $V_{\text{O}}$ . BC representa o fundo da banda de condução e BV o topo da banda de valência. b) Estrutura de $\text{Cu}_2\text{O}$ , onde os átomos de cobre estão representados pela cor cinza e os átomos de oxigênio pela cor vermelha. Em verde e azul temos as posições intersticiais octaédrica e tetraédrica, respectivamente [4]. ....	30
Figura 2.3 Níveis de energia das impurezas: flúor, bromo e cloro, localizadas dentro do <i>gap</i> do $\text{Cu}_2\text{O}$ . Onde BC é a banda de condução e BV é a banda de Valência. A ilustração foi adaptada da referencia [38]. ....	32
Figura 2.4 Gráfico logarítmico de resistividade vs. concentração molar de $\text{CuCl}_2$ . Neste caso a temperatura de deposição é de $60^\circ\text{C}$ e o pH da solução é de 7,5 [16]. O <i>inset</i> está representando o <i>plote</i> linear da região com baixa resistividade. ....	33
Figura 2.5: Esquema demonstrando o aparato experimental para o processo de eletrodeposição .....	34
Figura 2.6: Esquema ilustrando o mecanismo de formação de depósitos por eletrodeposição em superfícies sólidas [48, 63]. ....	36
Figura 2.7: Gráfico da corrente em função do tempo ou transiente [44]. ....	37
Figura 2.8: Voltamograma com a indicação da presença de laço de nucleação, pico de redução e as regiões 1 e 2 que indicam os disparos da corrente para um eletrodo de trabalho diferente e igual, respectivamente, aos íons a serem reduzidos [44]. ....	39
Figura 2.9: Imagem de TEM de um substrato catalítico na qual aparecem vários tipos de defeitos de superfície, tais como: bordas, dobras, terraços, vacâncias e adátomos individuais [56]. ....	41
Figura 2.10: “ <i>twin bounding</i> ” ou apenas <i>twin</i> , representado de maneira macroscópica e nanométrica respectivamente. Em a) através de uma foto de um cristal com o <i>twin</i> indicado na figura por uma linha pontilhada. Em b) através de Microscopia electrónica de Transmissão	

(TEM) em escala de 5 nm. ....	42
Figura 2.11: Alguns tipos de <i>twin</i> (conhecidos também como contorno de macla), tais como, a) e b) <i>twin</i> de planos (111), c) de penetração, d) e e) rotação etc [59]. ....	42
Figura 2.12: a) Representa um esquema da interface do <i>twin</i> e b) uma difração de elétrons, onde a seta indica os spots da difração onde ocorreu um “ <i>twin plane</i> ” [60]. ....	43
Figura 3.1: Procedimento de montagem do eletrodo de trabalho para a etapa de eletrodeposição. ....	45
Figura 3.2: Para um cristal cúbico, temos: a) e d) Projeção esférica, b) e e) Relação entre a projeção esférica e estereográfica, c) e f) Projeção estereográfica. ....	49
Figura 3.3: Figuras de pólo para o planos {100} com orientação aleatória (isotrópica) dos grão em a) e com orientação preferencial (anisotrópica) dos grão em b) [66]. ....	50
Figura 3.4: Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Transmissão [63]. ....	52
Figura 3.5: Difração de elétrons feita em um TEM com energia de 100 KV sobre um material a) amorfo, b) monocristalino e c) policristalino [60]. ....	53
Figura 3.6: Esquema demonstrando as etapas de preparação de uma amostra tipo <i>cross section</i> de filme fino sobre um substrato de silício para a observação da mesma no microscópio eletrônico de transmissão (TEM) [63]. ....	54
Figura 3.7: Gráfico da Reflectância em função do comprimento da radiação eletromagnética que incide sobre filmes de fotoresiste depositados sobre um substrato de silício espesso (500 $\mu\text{m}$ ). A figura foi adaptada da referência [77]. ....	55
Figura 3.8: Representação do fenômeno de Reflectância de uma onda eletromagnética ao incidir sobre um filme fino depositado sobre um substrato espesso. ....	56
Figura 3.9: Gráfico de $(ahv)^2$ vs. $hv$ para diferentes tamanhos de partículas de $\text{Cu}_2\text{O}$ , plotado pelo método de Tauc [82]. ....	58
Figura 3.10: Representa as curvas de capacitância, bem como as equações destas curvas, para dois semicondutores diferentes, um a) tipo n e o outro b) tipo p [24]. ....	59
Figura 4.1: Para ambas as concentrações de $\text{CuCl}_2$ adicionadas a solução, temos: a) Voltamogramas de filmes com velocidade de varredura de 10mV/s e b) Transientes de corrente. Em a) é indicado o pico de redução onde correm os depósitos de $\text{Cu}_2\text{O}$ dopados com cloro. ....	62



Figura 4.2: Fotos de alguns filmes de óxido de cobre sobre substrato de ouro, a diferença entre as cores representa diferentes espessuras. ....	62
Figura 4.3: Em a) temos um esquema representando o setup de medida Fe (50 nm)/ Cu <sub>2</sub> O (500 nm)/ Au (50 nm) e b) Curvas de diodo Schottky ( <i>I</i> x <i>V</i> ) e Capacitância ( <i>C</i> x <i>V</i> ) (dentro do conjunto). ....	63
Figura 4.4: Raios-X de amostras de Cu <sub>2</sub> O depositadas em solução contendo 0,01 M de CuCl <sub>2</sub> para diferentes espessuras. ....	64
Figura 4.5: Raios-X de amostras de Cu <sub>2</sub> O depositadas em solução contendo 0,1 M de CuCl <sub>2</sub> para diferentes espessuras. ....	65
Figura 4.6: Gráfico representando as porcentagens das intensidades dos picos (111) e (200) para amostras depositadas com concentração de CuCl <sub>2</sub> igual a 0,01 M e 0,1 M respectivamente, em função da espessura dos filmes. ....	66
Figura 4.7: Parâmetro de rede para amostras de Cu <sub>2</sub> O depositadas em solução contendo a) 0,01 M de CuCl <sub>2</sub> e b) 0,1 M de CuCl <sub>2</sub> em função da espessura dos filmes. ....	67
Figura 4.8: Figuras de polo para (111) e 2θ=36,43° estão representadas em: a) e c) para Cu <sub>2</sub> O contendo concentrações de 0,01 e 0,1 M de CuCl <sub>2</sub> na solução respectivamente, em e) temos esta mesma figura de pólo para o substrato Au/ Si-n. As figuras de polo para (200) e 2θ=42,29° estão representadas em: b) e d) para Cu <sub>2</sub> O contendo concentrações de 0,01 M CuCl <sub>2</sub> e 0,1 M CuCl <sub>2</sub> na solução respectivamente, em f) temos esta mesma figura de pólo para o substrato Au/ Si-n. As espessuras destes filmes são 850 e 1000 nm para Cu <sub>2</sub> O contendo na solução concentrações de 0,01 M e 0,1 M de CuCl <sub>2</sub> respectivamente. ....	69
Figura 4.9: Gráfico de intensidade versus Φ, com χ fixo em aproximadamente 55° para filmes depositados com solução de deposição contendo a) 0,01 M CuCl <sub>2</sub> e b) 0,1 M CuCl <sub>2</sub> . ....	70
Figura 4.10: Imagem de FEG para amostras depositadas em solução contendo 0,01 M CuCl <sub>2</sub> e espessura de a) 850 nm e c) 600 nm. Imagem de FEG para amostras depositadas em solução contendo 0,1 M CuCl <sub>2</sub> e espessura de b) 850 nm e d) 600 nm. Todas as imagens foram realizadas em ampliação de 50.000 vezes. ....	71
Figura 4.11: A) mostra uma imagem de TEM da seção transversal de um filme de Cu <sub>2</sub> O contendo 0,01 M CuCl <sub>2</sub> adicionados na solução de deposição. As figuras B e C, mostram as difrações de elétrons para as regiões 01 e 02 respectivamente indicadas na figura 4.11 A. ....	72
Figura 4.12: A) Representa uma imagem de TEM da seção transversal de um filme de Cu <sub>2</sub> O depositados com solução de 0,1 M CuCl <sub>2</sub> . A figura B) mostram a difração de elétrons para a regiões circular indicada na	

figura 12 A).....	73
Figura 4.13: Para um filme de $\text{Cu}_2\text{O}$ depositado em solução contendo 0,1 M $\text{CuCl}_2$ , a figura A) representa uma imagem de alta resolução obtida por microscopia eletrônica de Transmissão (HRTEM). Os <i>insets</i> representam uma Imagem filtrada da região inferior do conjunto de planos {111} e sua respectiva Transformada de Fourier da imagem filtrada. A figura B) representa uma difração de elétrons da região próxima onde pode ser observado spots duplicados do plano (111).....	74
Figura 4.14: EDS de uma amostra de $\text{Cu}_2\text{O}$ com 600 nm de espessura e solução contendo 0,01 M de $\text{CuCl}_2$ , onde se observa a presença de Cloro com 0,8 % em relação aos demais elementos. ....	75
Figura 4.15: EDS de uma amostra de $\text{Cu}_2\text{O}$ com 600 nm de espessura e solução contendo 0,1 M de $\text{CuCl}_2$ , onde se observa a presença de Cloro com 2,2 % em relação aos outros elementos.....	76
Figura 4.16: Análise quantitativa da concentração atômica dos elementos em porcentagem em função da profundidade do filme. Em a) a análise foi feita para um filme fino de $\text{Cu}_2\text{O}$ com 850 nm de espessura e 0,01 M de $\text{CuCl}_2$ adicionados na solução e em b) para um filme fino de $\text{Cu}_2\text{O}$ com 1000 nm de espessura e 0,1 M de $\text{CuCl}_2$ adicionados na solução. ....	77
Figura 4.17: Raman para amostras de $\text{Cu}_2\text{O}$ com diferentes espessuras (indicadas na figura) contendo a) 0.01M $\text{CuCl}_2$ e b) 0.1M $\text{CuCl}_2$ na solução eletroquímica. ....	78
Figura 4.18: Espectro de reflectância de um filme de $\text{Cu}_2\text{O}$ sobre substrato de Au dopado com Cloro, para espessura de 1100 nm. ....	79
Figura 4.19: Índice de refração em função do comprimento de onda da radiação incidente para filmes de $\text{Cu}_2\text{O}$ depositados eletrólito contendo a) 0,01 M e b) 0.1 M de $\text{CuCl}_2$ em função de diferentes espessuras.....	80
Figura 4.20: Índice de refração em função da espessura dos filmes para filmes de $\text{Cu}_2\text{O}$ com 0,1 M e 0,01 M de $\text{CuCl}_2$ na solução e comprimentos de onda fixados em 1400 nm aproximadamente. ....	81
Figura 4.21: Gráfico de $(n^2-1)^{-1}$ vs $(h\nu)^2$ para um filme de $\text{Cu}_2\text{O}$ com 1100 nm de espessura depositados com 0.1 M de $\text{CuCl}_2$ acrescentado à solução de deposição.....	82
Figura 4.22: Gráfico com os valores obtidos de a) $E_d$ e b) $E_m$ , denominados energia de dispersão e energia do oscilados respectivamente.....	82
Figura 4.23: A) Gráfico de $(ah\nu)^2$ vs. $h\nu$ extrapolado em zero, representando o <i>plote</i> de Tauc, onde obteve-se o valor do $E_g$ . B) Gráfico dos valores de $E_g$ vs. espessura dos filmes, para filmes depositados em concentrações de $\text{CuCl}_2$ igual a 0,01 M e 0,1 M.....	84

Figura 0.1: a) direção  $[1-10]$  dentro de uma célula unitária cúbica, e b) representação do plano  $(0-11)$ , onde o ponto  $g$  é o ponto de interseção do plano  $(0-11)$  com o eixo  $-y$ . ..... 93



## LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

<i>a</i>	Parâmetro de rede
Au	Ouro
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CE	Contra eletrodo
CI	Circuitos Impressos
Cu <sup>+</sup>	Íons de cobre
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Ácido láctico
CuCl <sub>2</sub>	Cloreto de cobre
Cu <sub>2</sub> O	óxido cuproso, óxido de cobre (I)
CuO	óxido cúprico
CuSO <sub>4</sub>	Sulfato de cobre
<i>d</i>	Distância interplanar
DMS	Semicondutor Magnético Diluído
DRX	Difração de raios-X
<i>E<sub>d</sub></i>	Energia de dispersão
<i>E<sub>g</sub></i>	Energia do <i>gap</i> de um semicondutor
<i>E<sub>m</sub></i>	Energia do oscilador
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de trabalho
eV	Elétron -Volts
Fe	Ferro
GDOES	Espectroscopia de Emissão Óptica pela Descarga Luminescente
<i>hν</i>	Energia do fóton
(hkl)	Índices de Miller
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
M	Molaridade
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
<i>n</i>	Índice de refração
NaOH	Hidróxido de sódio
pm	picômetro
Si	Silício
SCE	Eletrodo de Calomelano Saturado
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão

$V_O$   
 $V_{Cu}$

Vacâncias de oxigênio  
Vacâncias de cobre

# SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>11</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>13</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>15</b>
<b>LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS.....</b>	<b>21</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>25</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>29</b>
2.1 – O semicondutor $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	29
2.2 – Eletrodeposição.....	34
2.3 – Imperfeições e Defeitos em Superfícies.....	40
2.4 – Falhas e Defeitos em sólidos cristalinos.....	41
<b>3. METODOLOGIA.....</b>	<b>45</b>
3.1 – Eletrodeposição de $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	45
3.2 – Caracterização Estrutural.....	47
3.3 – Caracterização Óptica.....	54
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>61</b>
4.1 – Eletrodeposição de $\text{Cu}_2\text{O}$ dopado com cloro.....	61
4.2 – Caracterização Elétrica.....	63
4.3 – Caracterização Estrutural.....	64
4.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG).....	70
4.5 – Microscopia Eletrônica Transmissão (TEM).....	72
4.6 – Caracterização Química.....	75
4.7 – Espectroscopia Raman.....	78
4.8 – Caracterização Óptica.....	79
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>87</b>
<b>6. PRESPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>91</b>

<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>93</b>
<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>95</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>97</b>



## 1. INTRODUÇÃO

O óxido de cobre ou óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) é um material semiconductor do tipo p de estrutura cúbica de corpo centrado e parâmetro de rede de 0,427 nm [1, 2]. Possui um *gap* direto com largura de 2,17 eV e resistividade que varia no intervalo de  $10^2 \Omega\cdot\text{cm}$  a  $10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$ , dependendo do método de preparação [3]. É um material de baixa toxicidade, baixo custo de produção, alto coeficiente de absorção óptica e os elementos cobre e oxigênio são muito abundantes na natureza. Esses requisitos tornam o  $\text{Cu}_2\text{O}$  muito atrativo para a produção em larga escala [4]. Existe uma ampla variedade de aplicações para este material, como sensor de umidade e gás, transistores, células solares, entre outras. A síntese deste material é feita a partir de processos como oxidação térmica [5], oxidação anódica, redução química, *sputtering* [6, 7], evaporação térmica, processo sol gel [8], eletrodeposição [9, 10, 11] e outros [12, 13]. Em particular, a eletrodeposição se mostrou muito atrativa para a obtenção de vários materiais, desde metais a semicondutores. É uma técnica versátil que possibilita a produção de filmes com baixo custo, além de não necessitar de vácuo.

Devido à existência de defeitos puntiformes, neste caso vacâncias de cobre, o  $\text{Cu}_2\text{O}$  apresenta uma dopagem natural do tipo p [14]. Entretanto, trabalhos recentes mostraram a possibilidade de controlar o tipo de portador de carga majoritário deste material através do controle da concentração de oxigênio ou adição de dopantes no processo de eletrodeposição. Estes estudos sugerem que a predominância de portadores do tipo p está associada às vacâncias de cobre e os portadores do tipo n estariam associados às vacâncias de oxigênio [24]. Tanto o caráter n quanto p dependem do pH do eletrólito no processo de eletrodeposição. Por outro lado, um estudo teórico [4] contradiz o fato de que vacâncias de oxigênio geradas somente pelo decréscimo de pH poderiam dar origem a um óxido de cobre do tipo n, sem adição de dopantes. De fato, resultados similares [2] reforçam a tese de que vacâncias de oxigênio não poderiam agir como doadores em  $\text{Cu}_2\text{O}$ , porque não têm níveis de ionização dentro do *gap*.

Diante disso, a maneira adequada de mudar a condutividade do  $\text{Cu}_2\text{O}$  seria através da adição de dopantes ao material. Além de fornecer a condutividade desejada (p ou n) os dopantes agregam ao semiconductor

benefícios que aumentam a aplicabilidade destes materiais.

No caso do óxido cuproso estudos indicam que a incorporação de cloro ou bromo [15, 16, 17] pode mudar a condutividade de p para n, substituindo o ânion oxigênio (O) pelo halogênio cloro ou bromo. Na técnica de eletrodeposição bastaria adicionar  $\text{CuCl}_2$  ou  $\text{CuBr}_2$  na solução (eletrólito), semelhante ao processo de inserção de dopantes com propriedades magnéticas no crescimento de semicondutores magnéticos diluídos (DMS) [18, 19].

Estudos sobre caracterização estrutural e ótica de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado com cloro não são relatados com frequência na literatura, a maior parte dos trabalhos se concentra em caracterizar  $\text{Cu}_2\text{O}$  sem dopagem [20, 21, 22, 23]. Certamente tais estudos são muito importantes para melhorar a aplicabilidade desse material em dispositivos eletrônicos e em células solares. Estudos sobre falhas e defeitos superficiais, são necessários em processos de catálise e fotocatálise e não tem sido relatados com frequência na literatura para o caso do  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado com cloro. Estes estudos juntamente às pesquisas desenvolvidas no LFFS – UFSC, mostram a viabilidade de se desenvolver dispositivos como diodos e transistores a partir da eletrodeposição sucessiva do material em diferentes condições, possibilitando também a produção de homojunções pn de  $\text{Cu}_2\text{O}$  [24]. A produção de homojunções np de  $\text{Cu}_2\text{O}$  por eletrodeposição é vantajosa, pois reduz o custo e os procedimentos de fabricação, o que pode reativar os estudos deste material para o aumento da sua eficiência na produção de energia fotovoltaica [25]. Células solares de heterojunções de  $\text{Cu}_2\text{O}$  têm eficiência de aproximadamente 2%, sendo esta baixa eficiência atribuída à inexistência de  $\text{Cu}_2\text{O}$  tipo n. No entanto, a eficiência estimada com homojunções pn de  $\text{Cu}_2\text{O}$  é de aproximadamente 19% [26], o que eleva mais uma vez a importância de se desenvolverem estudos desse material com portadores de carga majoritária negativa.

A fabricação de estruturas por eletrodeposição é uma alternativa que se adapta à produção em larga escala, pode utilizar recursos de litografia usuais da indústria de dispositivos semicondutores e diminuir os custos de produção em relação às técnicas usuais de evaporação e *sputtering*.

Existem outros fatores que contribuem para a importância de se estudar os semicondutores e suas características óticas como foi feito nesta Tese. Por exemplo, a região visível do espectro eletromagnético, com comprimento de onda na faixa de 700 até 400 nm, corresponde a energia de fótons na faixa de 1,7 até 3,1 eV. Estes valores são da mesma ordem de grandeza das energias dos *gaps* em vários semicondutores e

também das energias de transições eletrônicas em vários átomos. Por esta razão, foi possível desenvolver, nas últimas décadas vários dispositivos que convertem eficientemente luz em corrente elétrica, e vice-versa [70].

O grupo do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS-UFSC) tem como uma das linhas de pesquisa o desenvolvimento de materiais semicondutores por eletrodeposição. O grupo possui boa experiência sobre a produção e caracterização do  $\text{Cu}_2\text{O}$  tipo p tendo sido utilizado este semicondutor como emissor em transistores de base metálica [27, 28].

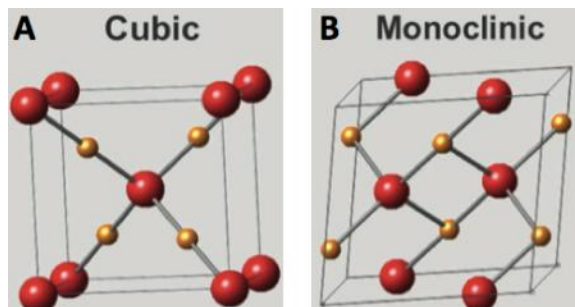


## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 – O semicondutor $\text{Cu}_2\text{O}$

As primeiras evidências do aparecimento de propriedades semicondutoras em óxidos metálicos foram observadas em óxidos de cobre, mais precisamente em óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) em 1917. Dispositivos baseados em semicondutores de  $\text{Cu}_2\text{O}$  são conhecidos a mais de 90 anos, antes mesmo do surgimento da era do germânio e silício. As duas formas mais comuns de óxidos de cobre são o óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) e o óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ).

A Figura 2.1 mostra a comparação entre as estruturas cristalinas de ambos os óxidos de cobre, onde o  $\text{Cu}_2\text{O}$  e o  $\text{CuO}$  apresentam estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e monoclinica, respectivamente [29].



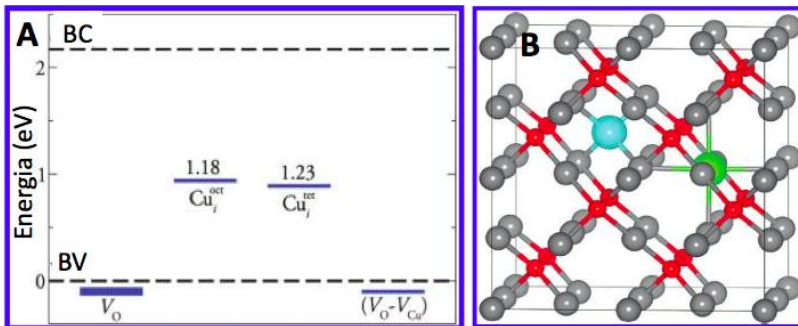
**Figura 2.1** Representação da estrutura cristalina cúbica do a)  $\text{Cu}_2\text{O}$  e monoclinica do b)  $\text{CuO}$ . Os átomos de oxigênio são representados pelas esferas vermelhas e os de cobre pelas amarelas.

O  $\text{Cu}_2\text{O}$  tem sido explorado em estudos de diversas áreas, tais como: fotocatalise, células foto eletroquímicas de hidrólise da água [30], em heterojunções com óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) tipo n para aplicações em dispositivos fotovoltaicos [37], nanofios [31], transistores [27], sensor de gás, mais recentemente em sensor de gás combinado com estruturas de grafeno, conferindo ao dispositivo maior eficiência [32], em catalise [33], spintrônica [34], e em homojunções que prometem aumentar a eficiência de dispositivos fotovoltaicos de 2% para 19% [35, 36] quando

comparadas as heterojunções de ZnO – n /Cu<sub>2</sub>O – p [37].

O estudo de defeitos e vacâncias em óxido cuproso tem se concentrado em investigar filmes finos de Cu<sub>2</sub>O do tipo p. Em um desses estudos Raebiger *et. al.* [2], aborda a origem do caráter tipo p do Cu<sub>2</sub>O (originado devido as vacâncias de cobre), e vão além quando afirmam que vacâncias de oxigênio não poderiam atuar como um doador neste semiconductor, pois não introduzem níveis de ionização dentro do *gap*.

Outro trabalho mais recente de Scalon e Watson [4] mostra que os níveis de transição do complexo ( $V_O - V_{Cu}$ ) formado por vacâncias de cobre ( $V_{Cu}$ ) e vacâncias de oxigênio ( $V_O$ ) estão fora do *gap* e, portanto, não contribuiriam para a condutividade do tipo n, de forma que a condutividade do tipo p dominaria em todas as condições de crescimento estudadas. A figura 2.2 a) representa um diagrama com um conjunto de níveis para defeitos em Cu<sub>2</sub>O.



**Figura 2.2** a) Diagrama representando um conjunto de níveis para defeitos em Cu<sub>2</sub>O, onde  $V_O$  são vacâncias de oxigênio,  $Cu_i$  (cobre octoédrico e tetraédrico) são defeitos anfotéricos, ou seja, podem se comportar como um doador ou aceitador, e  $(V_O - V_{Cu})$  é um complexo formado entre  $V_{Cu}$  e  $V_O$ . BC representa o fundo da banda de condução e BV o topo da banda de valência. b) Estrutura de Cu<sub>2</sub>O, onde os átomos de cobre estão representados pela cor cinza e os átomos de oxigênio pela cor vermelha. Em verde e azul temos as posições intersticiais octaédrica e tetraédrica, respectivamente [4].

Observando a Figura 2.2 a), nota-se que o excesso de elétrons deixado para trás após a formação de vacâncias de oxigênio ( $V_O$ ) está dentro da banda de valência (logo abaixo do topo da banda de valência), juntamente com o complexo  $(V_O - V_{Cu})$ . Abaixo da banda de condução ficam os defeitos anfotéricos intersticiais  $Cu^{oct}$  e o  $Cu^{tet}$  em 1,18 eV e 1,23 eV, respectivamente, onde suas posições atômicas estão indicadas

na estrutura da Figura 2.2 b). Diante disso, é improvável que qualquer um dos defeitos considerados possa levar a uma condutividade tipo n de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sem a adição de dopantes.

A tabela 2.1 apresenta valores para a energia de formação de defeitos em  $\text{Cu}_2\text{O}$  tipo p, tais como,  $V_{\text{Cu}}$ ,  $\text{O}_i$  (tet) (oxigênio intersticial tetraédrico) e  $\text{O}_i$  (oct) (oxigênio intersticial octaédrico) obtidos para meio rico em cobre retiradas da referencia [38, 2]. Resultados referentes a  $V_{\text{Cu}}$  obtidos por A. Soon *et al.* para dois diferentes tamanhos de células unitária de  $\text{Cu}_2\text{O}$  também são apresentados. É possível observar através dos valores das energias de formação apresentados na tabela 2.1, que para um  $\text{Cu}_2\text{O}$  tipo p, vacâncias de cobre seriam os defeitos mais favoráveis já que apresenta menor energia de formação. Para meios rico em oxigênio a energia de formação de  $V_{\text{Cu}}$  é menor ainda do que em meios rico em cobre. Tais resultados foram obtidos por cálculos de DFT (Teoria do Funcional da Densidade), onde é possível descrever exatamente sistemas altamente complexos, ou seja, compostos por N elétrons, usando uma função de três variáveis, a densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$  [39].

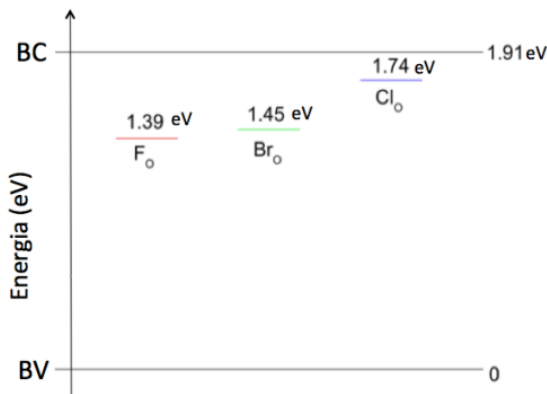
**Tabela 2.1:** Energia de formação de  $V_{\text{Cu}}$ ,  $\text{O}_i$  (tet) e  $\text{O}_i$  (oct) obtida para meio rico em Cu para dois diferentes tamanhos de célula (com 48 e 96 átomos) [37, 2].

Átomos na célula	$V_{\text{Cu}}$ (eV)	$\text{O}_i$ (tet) (eV)	$\text{O}_i$ (oct) (eV)
48	0,47	1,47	1,90
96	0,7	1,3	1,8

Analisando relatos experimentais na literatura ainda não esclarecidos, para o aparecimento de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -n sem dopagem, é provável que a condutividade do tipo n decorra de uma camada de inversão formada durante a deposição eletroquímica, devido a uma grande densidade de estados de defeitos na superfície [4].

Contudo, uma forma de se obter  $\text{Cu}_2\text{O}$  tipo n via eletrodeposição é pela inserção de dopantes de maneira controlada na solução. Um estudo teórico [40] investigou o comportamento dos halogênios cloro, flúor e bromo como possíveis substitutos do oxigênio em  $\text{Cu}_2\text{O}$  (tendo como condição de contorno a produção de  $\text{Cu}_2\text{O}$  em ambiente ácido).

Todos os halogênios estudados conferiram ao  $\text{Cu}_2\text{O}$  um comportamento de condução do tipo-n, já que os níveis de energia introduzidos ficaram bem próximos da banda de condução, como pode ser observado na Figura 2.3. O cloro apresentou o nível de energia mais raso dos doadores, 0,17 eV abaixo da banda de condução, sendo assim o melhor candidato a dopante entre os três halogênios [40].

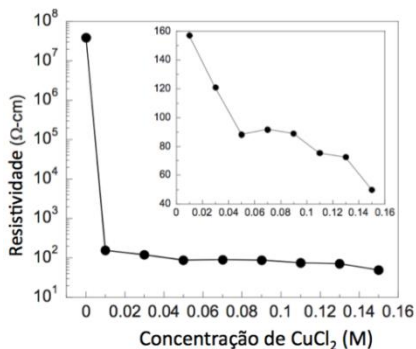


**Figura 2.3** Níveis de energia das impurezas: flúor , bromo e cloro, localizadas dentro do *gap* do  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Onde BC é a banda de condução e BV é a banda de Valência. A ilustração foi adaptada da referencia [38].

Existe na literatura relatos de formas de se controlar a condutividade do  $\text{Cu}_2\text{O}$  durante o processo de deposição eletroquímica pelo controle do pH. Por exemplo, para amostras depositadas em pH inferior ou igual a 7,5, um potencial constante de até -0,20 V é aplicado obtendo-se a condução do tipo n, enquanto que para as amostras depositadas em pH acima de 9,0 com um potencial constante de -0,40 V, resulta em um semicondutor do tipo p, com a solução mantida em temperatura constante de 60°C em ambos os casos [24].

Até agora, no entanto existem poucas informações sobre dopagem de  $\text{Cu}_2\text{O}$  para a obtenção deste semicondutor tipo n [15, 16, 4], e o dopante relatado nestes estudos foi o cloro, que será também empregado nesta pesquisa. Existem diversas questões em aberto sobre a dopagem de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Uma delas é a possibilidade de redução significativa da resistividade deste material. Foi observado em apenas dois trabalhos de X. Han e colaboradores [16, 17], que com a adição de cloro a resistividade pode chegar a 48  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Esta baixa resistividade ampliaria a aplicabilidade deste material em diversos dispositivos eletrônicos.





**Figura 2.4** Gráfico logarítmico de resistividade vs. concentração molar de  $\text{CuCl}_2$ . Neste caso a temperatura de deposição é de  $60^\circ\text{C}$  e o pH da solução é de 7,5 [16]. O *inset* está representando o *plote* linear da região com baixa resistividade.

É possível observar na figura 2.4 que para o  $\text{Cu}_2\text{O}$  não dopado a resistividade é da ordem de  $10^7 \Omega\cdot\text{cm}$ . No entanto, ao acrescentar-se uma pequena quantidade de 0,01 M de  $\text{CuCl}_2$  na solução, há uma queda brusca na resistividade, chegando a  $160 \Omega\cdot\text{cm}$ . Com o aumento continuado da quantidade de cloro, a resistividade permanece pouco alterada, chegando a  $48 \Omega\cdot\text{cm}$  para a concentração de 0,15 M de  $\text{CuCl}_2$ . Estes resultados são muito significativos, porém apenas o grupo de M. Tao, nos dois trabalhos citados acima, relatou esses resultados.

Estudos que relacionam propriedades ópticas, elétricas e magnéticas de filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  tipo p em função da densidade de vacâncias de Cu neste material vêm sendo explorados pelo grupo LFFS da UFSC nos últimos anos.

Propriedades como parâmetro de rede, direção de crescimento, gap de energia, índice de refração, resistividade elétrica e magnetização de saturação foram estudadas em função do pH do eletrólito e dos substratos utilizados (Si, Ni, Au). Também foi observado que vacâncias de Cu podem levar filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  tipo p (não dopados) a apresentarem resposta ferromagnética a campos magnéticos externos aplicados. Por outro lado, quando dopados com íons de cobalto o sinal de magnetização é fortalecido, este fato pode ser atribuído a formação de defeitos pela dopagem [34].

Estudos de rugosidade de filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  tipo p em função do substrato também foram realizados [41]. Tais resultados indicam quais superfícies geram menor rugosidade para que futuras

multicamadas sejam depositadas em sequência sobre este material. Estes estudos levaram ainda à utilização deste material como emissor em transistores de base metálica [27, 28]. Projetos futuros pretendem aplicar este material em células foto eletroquímicas de hidrólise da água e células solares com o uso de homojunções pn deste material.

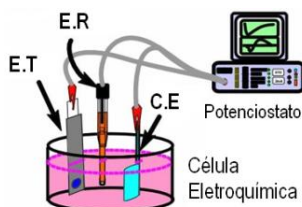
Desta forma, estudos que explorem tanto pesquisas e aplicações usando filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  tipo p quanto n se tornam necessárias para dar continuidade a linha de pesquisa dentro do grupo.

A partir do que foi apresentado nesta seção, a técnica de eletrodeposição seria adequada para obter  $\text{Cu}_2\text{O}$  tipo n e, portanto, será descrita na próxima seção.

## 2.2 – Eletrodeposição

A eletrodeposição ou deposição eletroquímica é um processo onde reações de oxiredução envolvendo íons dissolvidos em um eletrólito (solução) resultam na formação de depósitos [42]. Juntamente com a transferência de cargas através da interface eletrodo/eletrólito, ocorre a deposição do produto da reação na superfície do substrato (eletrodo). Tais reações onde ocorre a formação de depósitos podem ser reações de redução ou reações de oxidação [43] e envolvem estímulos elétricos externos. As camadas crescem devido às reações eletroquímicas, ou seja, reações químicas motivadas pela passagem de corrente elétrica. Tais reações ocorrerem na interface do eletrodo com o eletrólito e sempre terão envolvida a transferência de cargas elétricas entre os dois meios. A movimentação das cargas pode ser no sentido de correntes catódicas, provocando a redução das espécies, ou correntes anódicas, envolvendo a oxidação das espécies [44].

A ilustração 2.5 representa uma célula eletroquímica com três eletrodos. Os três eletrodos representados na figura 2.5 são: eletrodo de trabalho (E.T), eletrodo de referência (E.R) e contra-eletrodo (C.E).



**Figura 2.5:** Esquema demonstrando o aparato experimental para o processo de eletrodeposição [45].

Existem duas técnicas eletroquímicas comumente utilizadas para o crescimento dos materiais. Uma delas é a deposição **potenciostática**, na qual se promove as reações de oxi-redução mantendo constante a diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho (ET) e o eletrodo de referência (ER), enquanto se registra os valores de corrente elétrica entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. A curva que representa o comportamento da corrente de deposição em função do tempo é denominada transiente de corrente.

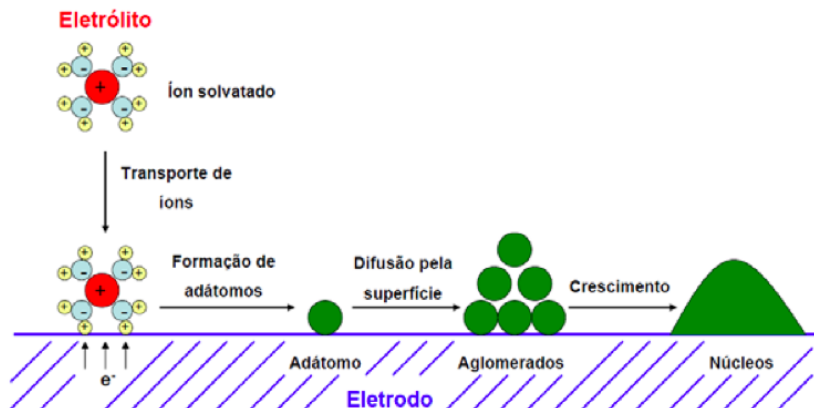
A outra técnica é a deposição **galvanostática**, em que se cresce o material mantendo fixo o valor da corrente elétrica entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, independente dos valores observados para o potencial elétrico entre os eletrodos de referência e o de trabalho, os quais podem ser registrados em função do tempo (transiente de tensão) [44].

### 2.2.1 – Mecanismos de Eletrodeposição

A eletrodeposição pode ser descrita por uma série de passos, os quais serão citados abaixo na sequência em que ocorrem na cuba eletrolítica [46]:

1. Transporte dos íons solvatados da solução para a superfície do eletrodo;
2. Transferência de elétrons na interface eletrodo-eletrólito;
3. Perda da esfera de solvatação e formação de adátomos;
4. Difusão dos adátomos na superfície do eletrodo;
5. Aglomeração dos adátomos e formação de embriões/núcleos;
6. Incorporação de adátomos nos núcleos formados (grãos);
7. Formação de camadas compactas a partir do momento que os grãos se tocam e evolução das características morfológicas do depósito;

O processo se inicia quando íons solvatados na solução chegam até a superfície do eletrodo de trabalho e recebem elétrons do eletrodo de trabalho. Neste instante ocorre a perda da esfera de solvatação e a formação dos adátomos, ou seja, átomos com uma certa mobilidade que se encontram adsorvidos na superfície, mas que ainda não foram incorporados ao material do eletrodo sólido.



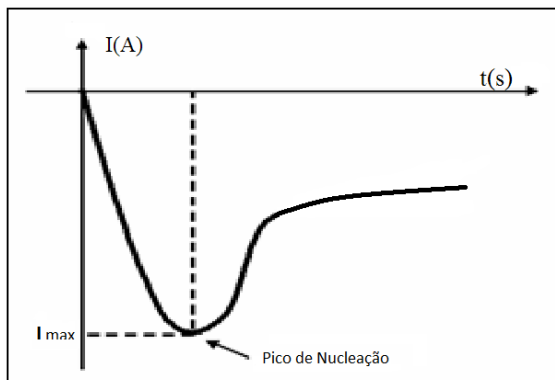
**Figura 2.6:** Esquema ilustrando o mecanismo de formação de depósitos por eletrodeposição em superfícies sólidas [48, 63].

A difusão dos adátomos pela superfície vai culminar num aglomerado ou núcleos de crescimento que servirão de sítios para a ancoragem dos próximos adátomos e a consequente formação da camada sólida (depósito) [47]. O fenômeno descrito acima e a sequência de passos que ocorrem neste processo podem ser visualizados no esquema representado na Figura 2.6 [48].

## 2.2.2 – Eletrodeposição Potenciostática

Neste trabalho, a técnica eletroquímica utilizada será a deposição potenciostática. Na deposição potenciostática a evolução da corrente com o tempo pode ser expressa num gráfico denominado de transiente de corrente com o intuito de se obter informações, como a taxa em que ocorrem as reações envolvidas, carga depositada e mecanismos de nucleação e crescimento.

A figura 2.7 apresenta um transiente de corrente característico deste método onde se pode observar uma típica variação da corrente em função do tempo de deposição.



**Figura 2.7:** Gráfico da corrente em função do tempo ou transiente [44].

Para entender a curva da figura 2.7 é preciso dar atenção ao fato de que o potencial elétrico entre os eletrodos é mantido constante, portanto, o que faz a corrente variar com o tempo está diretamente ligado aos mecanismos de eletrodeposição. O acréscimo inicial da corrente (em módulo) se deve ao crescimento dos núcleos que consequentemente aumentam a área eletroativa (regiões onde ocorre a transferência de carga elétrica na superfície). Na fase de nucleação há a formação dos núcleos de crescimento, apresentando particularidades de acordo com o tipo de superfície em que o depósito irá se formar, isto é, se o substrato e o material a ser depositado são de mesma natureza, metal ou semiconductor, por exemplo. Se o material a ser depositado for semelhante àquele do substrato, não será observada a formação de núcleos de crescimento. Porém quando forem diferentes, o transiente de corrente apresenta um ponto de maior intensidade, o pico de nucleação, ilustrado na figura 2.7 [49]. Conforme vão sendo consumidos os íons próximos à superfície, a taxa da reação e, consequentemente, a corrente elétrica, começam a diminuir até atingir um valor que depende do tempo na raiz quadrada. Esta dependência é descrita pela lei de Cottrell conforme a expressão a seguir [50]:

$$|I| = \frac{nFD^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.1)$$

onde, D é o coeficiente de difusão,  $C^\infty$  é concentração das espécies no interior da solução, n é o número de elétrons envolvidos na reação, F é a

constante de Faraday e  $t$  é o tempo.

Durante o processo, ocorre ainda o recobrimento da superfície pelo crescimento lateral dos núcleos que se tocam e passam a crescer na direção vertical a superfície. O crescimento é limitado pelo transporte de íons do volume da solução para a superfície, que explica a diminuição lenta da corrente para tempos maiores, controlado pela equação de Cottrell.

Outro dado importante retirado da análise do transiente de corrente é a carga eletrodepositada. Calculando-se a integral da curva  $I \times t$  do transiente é obtido o valor da área sob o gráfico que será igual a carga reduzida durante a deposição. Isto só será possível se a eficiência do experimento for de 100%, isto é, se toda a carga for resultante do processo de eletrodeposição. No entanto, eficiências de 100% acontecem raramente, pois na maioria dos casos outras reações eletroquímicas ocorrem em paralelo, como a reação de evolução de hidrogênio [51, 44].

Com a carga depositada determinada, é possível fazer uma estimativa da espessura ( $h$ ) do filme. Através de relações entre a carga total ( $Q$ ), densidade do material depositado ( $\rho$ ), volume do depósito e o número de elétrons envolvidos na reação, chega-se a uma expressão do tipo:

$$h = \frac{M \cdot Q}{n \cdot e \cdot \rho \cdot A \cdot N_A} \quad (2.2)$$

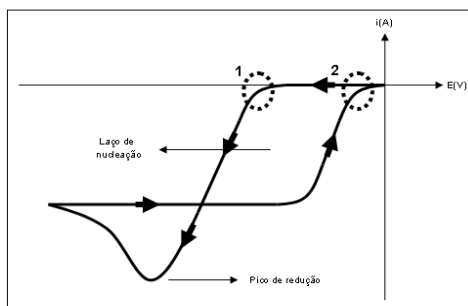
onde,  $M$  é a massa molecular do material;  $N_A$  é o número de Avogadro;  $A$  é a área do depósito;  $n \cdot e$  é o número de elétrons envolvidos na reação multiplicado pela carga elementar do elétron.

### 2.2.3 – Voltametria

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica alternativa para acompanhar as possíveis reações eletroquímicas que ocorrem no eletrodo de trabalho e localizar os potenciais elétricos onde elas ocorrem. A técnica envolve o monitoramento da corrente elétrica que flui na célula mediante varredura no potencial elétrico. Este recurso é bastante utilizado para o caso de deposições potencioestáticas, onde se pode encontrar o potencial elétrico ideal para realizar o crescimento das

camadas [52]. Geralmente a voltametria é empregada antes da deposição, tanto para confirmar dados obtidos a partir da literatura, quanto para obter novas possíveis informações acerca dos potenciais onde ocorrem as reduções.

Para extrair informações do processo eletroquímico por voltametria, é realizada uma varredura do potencial aplicada no eletrodo de trabalho enquanto é medida a corrente elétrica no contra eletrodo [44]. Obtendo-se o gráfico desta varredura temos um voltamograma que está exemplificado na figura 2.8.



**Figura 2.8:** Voltamograma com a indicação da presença de laço de nucleação, pico de redução e as regiões 1 e 2 que indicam os disparos da corrente para um eletrodo de trabalho diferente e igual, respectivamente, aos íons a serem reduzidos [44].

Com medidas voltamétricas pode-se chegar aos valores de potencial ou de corrente para os quais as reações iniciam-se. Além de informações sobre a cinética de transferências de elétrons na interface eletrodo-eletrólito. Alguns voltamogramas podem apresentar um laço de nucleação. Isto ocorre sempre que o material a ser depositado for diferente daquele do substrato, conforme descrito na seção 2.2.2.

O laço aparece quando a corrente elétrica dispara em um valor mais alto de potencial, em módulo, (região 1 da figura 2.8) do que aquele esperado para eletrodos de trabalho de mesma natureza do íon a ser reduzido (região 2). Este fato se deve a um acréscimo de energia necessário para formar os núcleos na superfície de natureza diferente da espécie a ser depositada. Caso sejam de mesma natureza, não se deve esperar um laço de nucleação e a corrente de disparo está localizada bem próxima à região 2 da figura 2.8 [44].

## 2.3 – Imperfeições e Defeitos em Superfícies

Esta e a próxima seção se concentram em abordar alguns aspectos importantes sobre defeitos geralmente encontrados em cristais. Alguns defeitos foram observados nos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopados com cloro. Estes defeitos serão discutidos mais detalhadamente na seção de resultados.

Defeitos em cristais significam perturbações ou imperfeições presentes na rede cristalina do sólido. Cristais “quase perfeitos” podem ter aplicação óptica e dielétrica que dependem de suas propriedades volumétricas como índice de refração e permissividade dielétrica, respectivamente [53, 54]. Os defeitos em cristais podem ser divididos nos seguintes grupos:

- a) Defeitos pontuais: vacâncias, átomos intersticiais, átomos de impurezas e combinações destas;
- b) Defeitos lineares: discordâncias ou deslocamentos;
- c) Defeitos bidimensionais: falhas de empilhamento e contornos de grão;
- d) Defeitos tridimensionais: precipitados, inclusões e buracos.

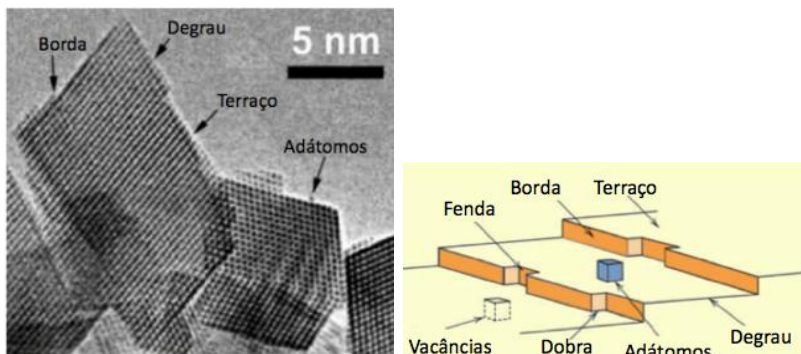
Em alguns casos, o estudo destes defeitos superficiais se torna indispensável, por exemplo, processos envolvendo catálise e fotocatalise necessitam de superfícies texturizadas para melhorar a eficiência das reações químicas. Dominando técnicas de fabricação que possam selecionar determinados planos cristalinos de um material, é possível agregar benefícios que melhorem a eficiência de dispositivos dependendo da aplicação. Filmes de grafeno com  $\text{Cu}_2\text{O}$  cristalino em forma de compósito tem sido também estudados muito recentemente na literatura para a aplicação em fotocatalise. Tais exemplos apontam a importância do estudo de superfícies e seus defeitos [55].

Vários tipos de defeitos de superfície estão representados esquematicamente na figura 2.9 incluindo: bordas, dobras, terraços, vacâncias, e adátomos individuais (ou seja, os átomos adsorvidos na superfície). A imagem de TEM da figura 2.9 representa os defeitos encontrados em um substrato catalítico de um automóvel, onde defeitos como esses influenciam em processos que ocorrem no interior do catalisador [56].

No entanto, é necessário que se haja um domínio amplo no conhecimento de diversas técnicas de caracterização como a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), para garantir um estudo completo sobre as imperfeições em sólidos e superfícies.



Outros aspectos importantes envolvendo defeitos encontrados em cristais são discutidos mais detalhadamente na próxima seção, focando em defeitos que foram encontrados nos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopados com cloro estudados neste trabalho.



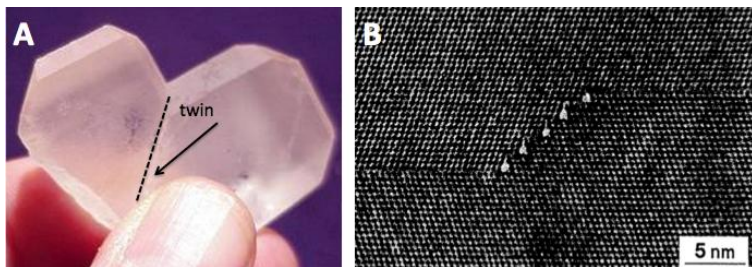
**Figura 2.9:** Imagem de TEM de um substrato catalítico na qual aparecem vários tipos de defeitos de superfície, tais como: bordas, dobras, terraços, vacâncias e adátomos individuais [56].

## 2.4 – Falhas e Defeitos em sólidos cristalinos

Os defeitos interfaciais são contornos que possuem duas dimensões e normalmente separam as regiões dos materiais que possuem diferentes estruturas cristalinas e/ou orientações cristalográficas. Dois exemplos dessas imperfeições são os contornos de grãos e as falhas de empilhamento [56].

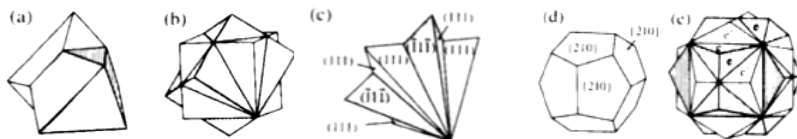
Uma tensão mecânica aplicada pode causar a formação de deslocamentos em sucessivos planos de cristais, assim, cada deslocamento move-se através do cristal e pode deixar em seu rastro um plano deslocado por um vetor de rede (não-Bravais).

Desta forma, o resultado da passagem de uma família de deslocamentos é uma região na qual o cristal originado é uma imagem especular do cristal original. Tal processo é conhecido como *twinning* ou maclagem, e a região invertida, ou a superfície de contorno desta região, que está representada na figura 2.10, é conhecida como *twin* ou contorno de macla [57].



**Figura 2.10:** “*twin bounding*” ou apenas *twin*, representado de maneira macroscópica e nanométrica respectivamente. Em a) através de uma foto de um cristal com o *twin* indicado na figura por uma linha pontilhada. Em b) através de Microscopia electrónica de Transmissão (TEM) em escala de 5 nm [58].

Além do *twin* de deformação, explicado acima, existem outros tipos de *twin*, tais como: *twin* de crescimento, de rotação, de planos, de penetração, entre outros. Alguns deles estão ilustrados na figura 2.11, para um cristal cúbico [59].



**Figura 2.11:** Alguns tipos de *twin* (conhecidos também como contorno de macla), tais como, a) e b) *twin* de planos (111), c) de penetração, d) e e) rotação etc [59].

Para um cristal cúbico de face centrada perfeito, planos (111) sucessivos são arranjados no seguinte padrão:

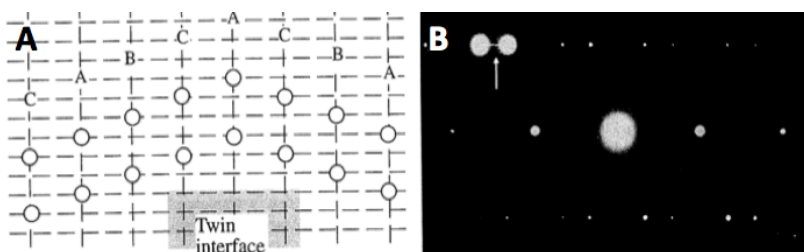
...ABCABCABC...,

depois do deslizamento, caso ocorra um *twin* de deformação, o padrão passará a ser:

...ABCABCABCBACBACBA...,

onde a letra sublinhada está indicando o contorno da região deslizada. Este tipo de *twin* pode ser considerado como um meio de aliviar o stress induzido por alguma tensão mecânica aplicada [57]. A figura 2.12 a) ilustra bem este esquema de formação de *twin* e em b) é observada uma

difração de elétrons que detectou um tipo específico de *twin*, o “*twin plane*” [60].



**Figura 2.12:** a) Representa um esquema da interface do *twin* e b) uma difração de elétrons, onde a seta indica os spots da difração onde ocorreu um “*twin plane*” [60].

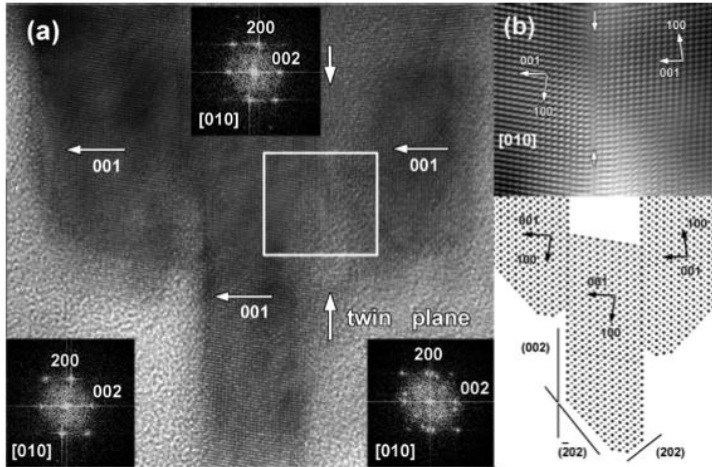
Outro exemplo é o arranjo:

...ABCABCABABCABCABC...,

sendo que neste caso o plano indicado pela letra sublinhada esta fora do passo, porém não está dividindo arranjos espelhados. De modo geral, essas imperfeições (defeitos interfaciais), são chamadas de “falhas de empilhamento” [57].

*Twining* é um fenômeno de proeminência em cristais, que contribui com a formação de novos componentes na textura dos filmes, influenciando a evolução microestrutural. O *twinning* é uma consequência de falhas nos arranjos das monocamadas sobre a superfície cristalina, é um processo inerente durante todos os estágios da evolução microestrutural: nucleação, coalescência, crescimento do cristal e crescimento dos grãos. Essas etapas da evolução microestrutural são fenômenos fundamentais na formação estrutural de filmes policristalinos.

Uma possível explicação energética para este fenômeno seria que o campo de estresse gerado pelo deslocamento e por átomos de impurezas, poderia ser aliviado pela formação de *twinning*, como já foi citado anteriormente. Em geral, a frequência do aparecimento de *twinning* é supostamente dependente da energia de contorno do *twin* e também das condições em que os filmes foram produzidos ou processados [61].



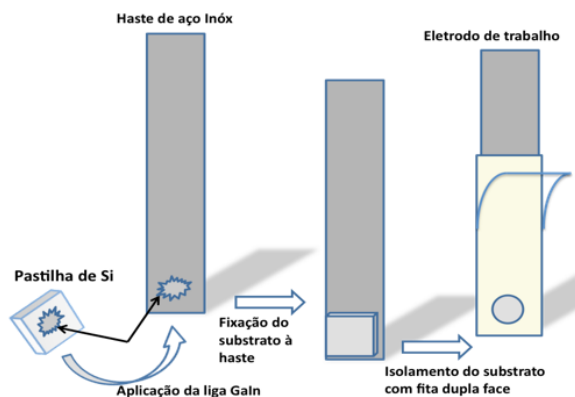
**Figura 2. 13:** a) Imagem de HRTEM de nanofios de CuO com crescimento lateral na direção [100] os *insets* correspondem as transformadas de Fourier das 3 regiões. Em b) se observa uma imagem filtrada de um *twin* que está indicado por flechas verticais, o quadrado marcado na figura a) é a região que foi filtrada em b) [62].

A figura 2.13 a) apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) de nanofios de CuO onde é possível observar alguns planos cristalinos com crescimento lateral na direção [100]. Os *insets* correspondem as transformadas de Fourier das 3 regiões indicadas na figura pelas flechas brancas horizontais. Em b) se observa uma imagem filtrada de um *twin* que está indicado por flechas verticais, o quadrado marcado na figura a) é a região onde foi realizado o processamento da imagem [62].

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 – Eletrodeposição de $\text{Cu}_2\text{O}$

A técnica de deposição eletroquímica explicada na seção 2.2 é constituída de uma célula eletroquímica com três eletrodos. Os três eletrodos utilizados neste trabalho foram: uma folha de platina como contra-eletródo, calomelano saturado (SCE – *Saturated Calomel Electrode*) como eletrodo de referência e como eletrodo de trabalho foi usado um filme de ouro evaporado sobre substrato de silício. Como eletrodo de referência foi sempre utilizado o eletrodo de SCE e os potenciais aplicados e medidos serão apenas indicados em V ao invés de V vs. SCE. O eletrodo de trabalho será descrito a seguir e a sua montagem está representada na figura 3.1.



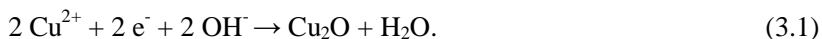
**Figura 3.1:** Procedimento de montagem do eletrodo de trabalho para a etapa de eletrodeposição.

Os substratos utilizados para a deposição de óxido de cobre foram filmes de ouro evaporados em lâminas de silício tipo n monocristalinas, com orientação (100) e resistividade variando entre 6 e 9  $\Omega\text{cm}$ . O silício foi previamente mergulhado em solução aquosa (deionizada) de 5% de ácido fluorídrico (HF). Esta etapa se faz necessária devido a existência de uma camada nativa de óxido de silício

no substrato. Após esta etapa é realizada a evaporação do ouro em uma evaporadora de canhão de elétrons, com pressão inicial de aproximadamente  $5 \times 10^{-7}$  Torr, corrente de 50 mA e taxa de deposição de 0,5 Å/s, obtendo-se filmes de ouro com aproximadamente 50 nm de espessura.

O substrato de silício com a camada de ouro é “colado” em uma barra de aço-inox (suporte) utilizando-se uma liga de gálio-índio (GaIn) com 75% de gálio e 25% de índio (em peso). Esta liga faz com que o contato entre a amostra de silício e o aço-inox se torne ôhmico. Posteriormente é realizada uma delimitação da área (em  $0,5 \text{ cm}^2$ ) do substrato onde será realizada a eletrodeposição. Para isso, utiliza-se uma máscara circular feita com fita adesiva dupla face, como está ilustrada na figura 3.1. Assim, o eletrodo de trabalho está pronto para ser mergulhado no eletrólito (solução) para o início da deposição.

A reação eletroquímica envolvida na deposição de  $\text{Cu}_2\text{O}$  é a redução de  $\text{Cu}^{2+}$  representada pela reação:



A redução do  $\text{Cu}^{2+}$ , dependendo do potencial aplicado, também pode levar a formação de depósitos de cobre através da reação  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$ . Para uma mesma solução aplicando-se potenciais mais negativos, da ordem de -0,8 V, teremos a redução de íons de cobre e o crescimento de uma camada de cobre. O que vai definir a preferência entre óxido cuproso tipo p ou n será a acidez do ambiente dos íons de cobre (pH do eletrólito) e o dopante utilizado. A deposição de  $\text{Cu}_2\text{O}$  do tipo p é normalmente favorecida em ambiente básico, enquanto que a deposição do tipo n é favorecida em ambientes com valores menores de pH, sendo o potencial de deposição do  $\text{Cu}_2\text{O}$ -n (-0,2 V) bem menor (em módulo) do que o do Cu (-0,8 V) metálico.

Para se definir os potenciais de eletrodeposição adequados para o crescimento dos óxidos de cobre do tipo p e n é necessário que se façam voltametrias. Através da varredura de potencial pode-se conhecer o comportamento da corrente de redução ou oxidação para o eletrólito e substrato utilizados. Nesta Tese o eletrólito utilizado é a solução composta por 0,4 M  $\text{CuSO}_4$  (sulfato de cobre), 3,0 M  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  (ácido láctico),  $\text{CuCl}_2$  (cloreto de cobre) e NaOH (hidróxido de sódio), onde o ácido láctico serve como complexante dos íons de Cu de modo a minimizar os efeitos de precipitação no eletrólito.

Na tentativa de dopar os filmes de óxido cuproso para crescerem com caráter tipo n foi adicionado cloro na solução em concentrações de

0,01 M e 0,1 M de cloreto de cobre ( $\text{CuCl}_2$ ). A finalidade de se dopar filmes de óxido de cobre com Cl é obter um semiconductor tipo n com condutividade controlada pela concentração de dopante incorporado ao material. Para o controle do pH em 7,5, valor de pH utilizado na literatura, são adicionadas controladamente gotas de uma solução contendo 5,0 M de hidróxido de sódio (NaOH) ao eletrólito. Durante a eletrodeposição a temperatura foi fixada em 60 °C e o potencial no eletrodo de trabalho foi de -0,2 V, esses parâmetros foram escolhidos de acordo com estudos da literatura e voltametrias realizadas previamente as deposições.

### 3.2 – Caracterização Estrutural

Uma das técnicas de caracterização estrutural das amostras foi a Difração de Raios-X (DRX) usando um equipamento da marca Phillips X'Pert com radiação  $\text{Cu K}\alpha_1$  de 1,54 Å, no qual obteve-se os difratogramas e as figuras de pólo para análises da estrutura cristalina e textura dos filmes eletrodepositados.

Para a obtenção de Raios-X, elétrons são gerados e acelerados por uma diferença de potencial de 0,1 KeV até 1 MeV contra um alvo metálico. Quando atingem o alvo, os elétrons acelerados conseguem arrancar elétrons da camada interna do átomo metálico, deixando-o ionizado. Um átomo ionizado tende a voltar ao estado de mínima energia e por isso, um elétron de camada mais externa salta para ocupar esta posição mais vazia. Este salto é acompanhado da emissão de uma radiação característica, chamada Raios-X [64, 63].

Em um difratograma pode-se observar picos de intensidade referentes aos ângulos de incidência em que a Lei de Bragg [64] é satisfeita. Através desta lei podemos obter a distância entre os planos cristalográficos, sendo que cada pico se relaciona com um plano cristalográfico em específico.

O parâmetro de rede ( $a$ ) para um material com estrutura cúbica pode ser calculado através da equação 3.2, que relaciona a distância interplanar ( $d$ ) com os índices de Miller ( $h$ ,  $k$ ,  $l$ ), sendo eles, os três índices que representam um plano cristalino no espaço [63].

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.2)$$

### 3.2.1 – Textura de filmes finos

Alguns materiais têm suas propriedades relacionadas a uma dada direção cristalográfica, sendo de extrema importância o controle da orientação preferencial em processos de fabricação. Por exemplo, o silício monocristalino é o material mais usado na composição das células fotovoltaicas, atingindo cerca de 60% do mercado. A uniformidade da estrutura atômica que resulta em um cristal único é ideal para potencializar o efeito fotovoltaico. Por outro lado, o silício policristalino, constituído por um número muito elevado de pequenos cristais, dispõe de uma quota de mercado de cerca de 30%. As descontinuidades da estrutura atômica dificultam o movimento de elétrons e encorajam a recombinação com os buracos, o que reduz a potência de saída. Em contrapartida, o processo de fabricação é mais barato do que o do silício monocristalino [65].

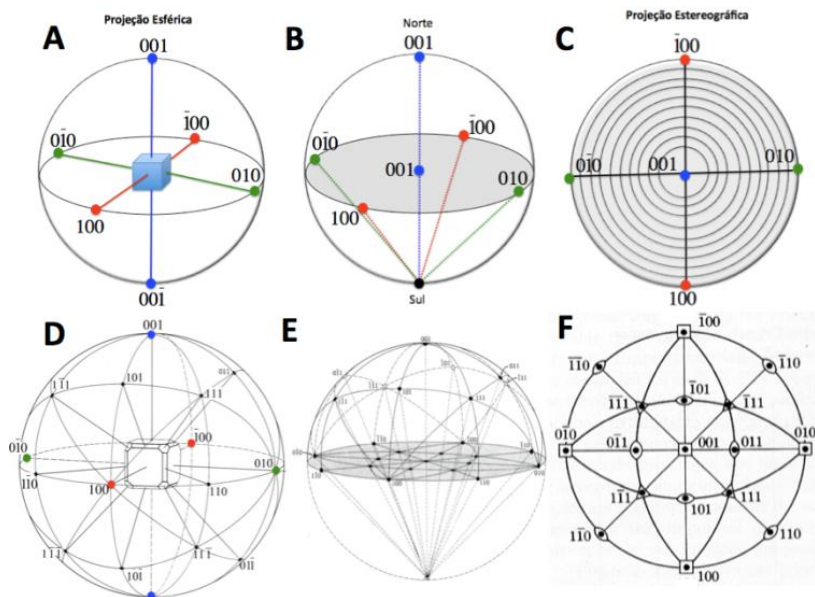
Uma das formas mais comuns para se avaliar a orientação preferencial de um material é através da determinação da figura de polo referente a uma dada direção cristalográfica  $[u\ v\ w]$ , ou seja, as medidas das intensidades de uma linha particular de difração em função da orientação tridimensional da amostra. Para esta determinação utiliza-se um acessório específico (ou porta amostra) chamado de goniômetro. Este acessório permite a rotação da amostra em todas as direções ( $\Phi$  - rotação e  $\chi$  - inclinação), paralelamente às medidas de intensidade difratada para uma condição fixa de  $2\theta$ . Os resultados são apresentados através de uma projeção estereográfica (2D), denominada figura de polo (ver figuras 3.2 e 3.3).

Materiais policristalinos não apresentam anisotropia tão pronunciada como no caso de monocristais. Idealmente, se todos os grãos estiverem orientados aleatoriamente, o material é completamente isotrópico. Em muitos casos é importante que os métodos de fabricação de materiais em geral levem a uma característica conhecida como textura cristalográfica. A textura é a existência de uma orientação preferencial para os grãos, de maneira que as propriedades do material não sejam as mesmas em todas as direções [66].

Em outras palavras, figuras de polo são projeções estereográficas que mostram a distribuição de retas normais de um determinado plano cristalográfico. A figura 3.2 representa um sistema de coordenadas ajustado à amostra, para um único cristal cúbico (monocristalino). A figura 3.2 a) mostra uma projeção esférica, onde foi representado o mapa das distribuições das retas normais aos planos de



um cubo no **espaço**. Os polos onde estão localizadas essas retas normais estão representados pelos círculos coloridos. A figura 3.2 b) mostra o hemisfério Norte do cubo, projetado no plano do equador de uma esfera. Se o polo Norte é projetado no centro do mapa, então o ponto de vista está no polo Sul e vice-versa. E finalmente a figura 3.2 c) mostra o mapa das distribuições das retas normais aos planos de um cubo no **plano**, ou seja, uma projeção estereográfica. As figuras 3.2 d), e) e f) representam as mesmas descrições das figuras 3.2 a), b) e c) respectivamente, porém para um cristal contendo outros planos [67].



**Figura 3.2:** Para um cristal cúbico, temos: a) e d) Projeção esférica, b) e e) Relação entre a projeção esférica e estereográfica, c) e f) Projeção estereográfica.

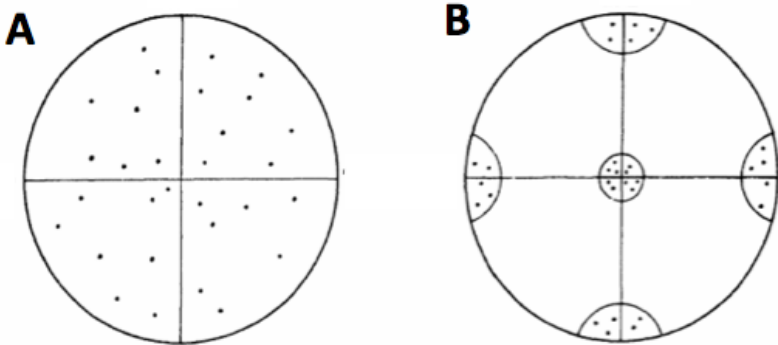
A textura final do filme depende de fatores como as características iniciais do substrato, os processos de fabricação ou conformação empregados e da temperatura de processamento [66]. Para o caso de filmes crescidos por eletrodeposição o pH da solução também pode influenciar a textura dos filmes [68], isso pode ser observado na tabela 3.1, onde filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  foram crescidos nas mesmas condições, isto é, mesmo substrato, mesma temperatura e mesmo potencial de

deposição, porém em solução com diferentes pHs. Nota-se na tabela que a orientação preferencial de crescimento dos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sofreu alteração com a mudança do pH, ao mesmo tempo que se manteve constante os demais parâmetros de deposição.

**Tabela 3.1:** Direção preferencial de crescimento de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  para diferentes valores de pH do eletrólito [68].

Substrato	pH	Temp.	Potencial Aplicado	Orientação Preferencial
$\text{In}_2\text{O}_3$	9.0	60°C	-400 mV	(100)
$\text{In}_2\text{O}_3$	9.9	60°C	-400 mV	(110)
$\text{In}_2\text{O}_3$	12.0	60°C	-400 mV	(111)

Como já foi dito, uma figura de polo é definida para um plano cristalográfico específico. Supondo um material de estrutura cúbica, pode-se construir uma figura de polo para a família de planos {100} deste material [66]. Assim, para uma distribuição aleatória de orientações teríamos algo semelhante a figura 3.3 a). Se os planos {100} estiverem orientados perpendicularmente ao plano da superfície, a figura de polo seria descrita pela figura 3.3 b). Esta ilustração está exemplificando figuras de polo em duas condições extremas 0 e 100% de textura, este modelo é conhecido como o modelo de Cullity [69].



**Figura 3.3:** Figuras de pólo para o planos {100} com orientação aleatória (isotrópica) dos grão em a) e com orientação preferencial (anisotrópica) dos grão em b) [66].

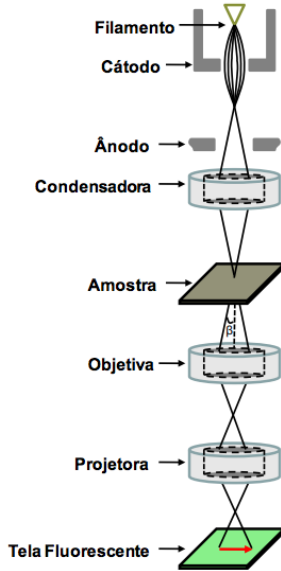
### 3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV – FEG) e Transmissão (TEM)

A caracterização morfológica dos filmes produzidos foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC com o uso de um Microscópio Eletrônico de Varredura de emissão de campo (MEV-FEG) da marca JEOL JSM-6701F. Quando um feixe de elétrons incide sobre um material, a análise dos elétrons espalhados permite observar detalhes muito menores do que se consegue com a luz visível num microscópio óptico. Como no microscópio eletrônico a onda utilizada é de um feixe de elétrons (onda de matéria) é possível observar detalhes com dimensões de alguns ângströms, devido ao baixo comprimento de onda deste feixe, comparado com o da luz visível [70, 71].

O detector EDS é um espectrômetro por dispersão em energia, usado frequentemente na caracterização composicional na área da microscopia eletrônica de materiais. Quando um feixe de elétrons, com energia tipicamente da ordem de algumas dezenas de KeV, incide sobre a superfície de uma amostra, diferentes fenômenos físicos podem ocorrer. Dentre eles está a geração de raios-X (característico). O raio-X característico é emitido por um átomo quando após um evento de espalhamento inelástico entre o elétron do feixe e o elétron atômico, uma vacância eletrônica é gerada. Esta vacância é ocupada por outro elétron do átomo, e neste processo um fóton (raio-X característico) é gerado. Este fóton possui a energia associada à transição eletrônica das camadas atômica envolvidas, e desta forma pode-se identificar o elemento que constituiu a amostra. A Lei de Mosley associa a energia do raio-X característico com o número atômico [72]. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a essa radiação. Portanto, se tivermos um detector de raios-X acoplado ao microscópio eletrônico podemos identificar os elementos da amostra. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes e a proporção entre eles. Assim, com o EDS é possível associar as observações morfológicas do MEV com a análise composicional em diferentes pontos na superfície da amostra [73, 74].

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) também foi empregada na análise estrutural deste trabalho. A TEM é uma técnica na qual um feixe de elétrons é transmitido através de uma amostra ultra fina e a imagem formada é resultado da interação entre este feixe e a

amostra. Após esta interação, através do uso de lentes magnéticas, a imagem é aumentada e focalizada numa tela fluorescente ou num filme fotográfico.



**Figura 3.4:** Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Transmissão [63].

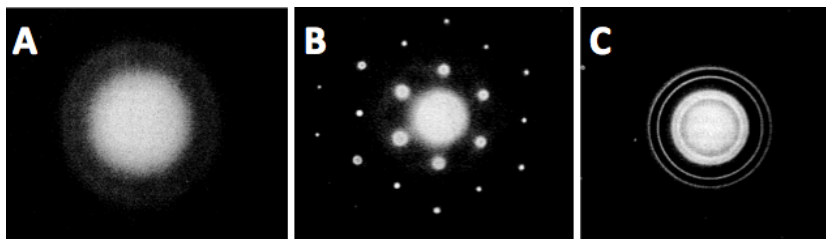
Uma câmera CCD é utilizada para capturar a imagem. Para pequenas magnificações, o contraste nas imagens do microscópio é devido à absorção dos elétrons pelo material, que tem relação com a espessura do filme e com a composição do material. Para grandes magnificações complexas interações ondulatórias modulam a intensidade da imagem. O feixe primário de elétrons é produzido por emissão termiônica em um filamento acelerado entre o cátodo e o ânodo, e colimado por lentes magnéticas constituídas por bobinas de corrente contínua com núcleos de aço. A fonte de emissão um filamento de tungstênio. O interior do microscópio eletrônico de transmissão é mostrado na figura 3.4 [63, 75].

A Difração de elétrons no TEM também foi utilizada para obter informações sobre a estrutura cristalina do material. Através desta medida é possível identificar os planos cristalinos em regiões específicas

da amostra, como na superfície ou próximo ao substrato.

A figura 3.5 mostra alguns padrões de difrações de elétrons realizados em diferentes materiais.

Para cada material um padrão diferente de difração é observado. A figura 3.5 A) representa uma difração de elétrons realizada sobre a superfície de um material com estrutura amorfa, em B) observa-se um padrão de difração de um material monocristalino e em C) o padrão de difração é de um material com estrutura policristalina.

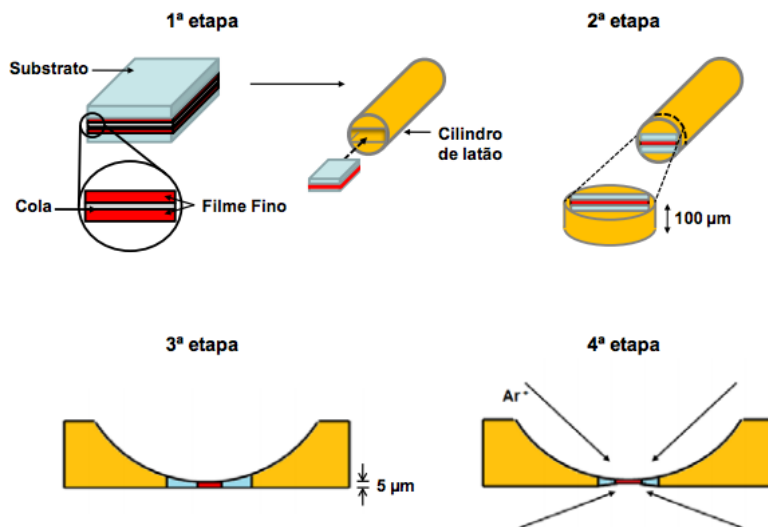


**Figura 3.5:** Difração de elétrons feita em um TEM com energia de 100 KeV sobre um material a) amorfo, b) monocristalino e c) policristalino [60].

Tanto a preparação de uma amostra a ser observada no TEM, quanto realizar as difrações de elétrons, requer treinamento adequado. Visando observar a estrutura cristalina e o crescimento longitudinal ao longo do substrato (Au/Si), ou seja, a seção transversal dos filmes, foi empregado o tipo *cross-section* de preparação de amostras. Neste caso, as etapas em que a técnica de *cross-section* é dividida estão ilustradas na figura 3.6, e cada etapa é descrita a seguir:

- A amostra é cortada de modo a formar duas fatias, que então são coladas uma contra a outra, face a face, e a estrutura formada é apresentada na figura 3.6. Esta estrutura é então colocada em um cilindro de latão, onde se encaixa perfeitamente.
- Com o uso de uma serra de fio são cortados discos de 500  $\mu\text{m}$  de espessura deste cilindro, que então são lixados até uma espessura final de 100  $\mu\text{m}$ .
- Posteriormente, no centro destes discos é formado um cone com o uso de um equipamento chamado Dimple, ao final desta etapa a parte central do disco tem espessura de 5  $\mu\text{m}$ .
- A última etapa é o polimento iônico, realizado pelo equipamento

denominado de *Precision Ion Polishing System* – PIPS, este polimento irá diminuir a espessura central de tal forma que possibilite a passagem dos elétrons pela amostra quando for realizada a microscopia de transmissão [63].



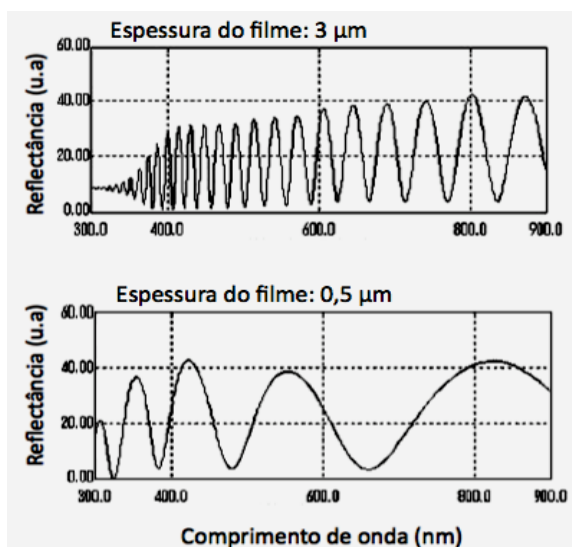
**Figura 3.6:** Esquema demonstrando as etapas de preparação de uma amostra tipo *cross section* de filme fino sobre um substrato de silício para a observação da mesma no microscópio eletrônico de transmissão (TEM) [63].

### 3.3 – Caracterização Óptica

As propriedades ópticas são aquelas que caracterizam como os materiais respondem a uma radiação externa, emitindo, absorvendo ou refletindo a luz [70]. Desta forma, a espectroscopia óptica realizada neste trabalho terá o papel de obter sinais de reflectância de uma dada amostra em função do comprimento de onda da radiação incidente sobre a mesma. Através de tais espectros de reflectância foi obtido o índice de refração da amostra em função do comprimento de onda e posteriormente através do índice de refração podemos encontrar valores para o *gap* [80] das amostras de  $\text{Cu}_2\text{O}$  estudadas.

O equipamento utilizado para a obtenção das medias de reflectância é um espectrofotômetro da marca Perkin-Elmer, modelo

Lambda 750, com esfera integradora. A comparação entre os sinais de reflectância da amostra de referência e da amostra incidente resulta no valor da reflectância da amostra [63, 76]. Após a realização das medidas no espectrofotômetro é obtido um gráfico de reflectância por comprimento de onda. A figura 3.7 representa um espectro de reflectância em função do comprimento de onda da radiação eletromagnética ao incidir sobre camadas de fotoresiste com espessuras de 3000 nm e 500 nm, depositados sobre substrato de Si [77]. Quanto maior a espessura do filme, mais franjas de interferência serão observadas no espectro.



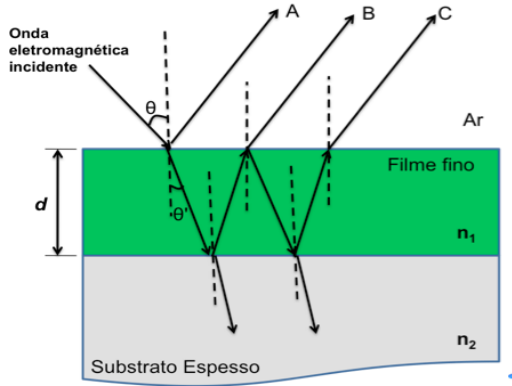
**Figura 3.7:** Gráfico da Reflectância em função do comprimento da radiação eletromagnética que incide sobre filmes de fotoresiste depositados sobre um substrato de silício espesso (500 μm). A figura foi adaptada da referência [77].

### 3.3.1 – Medidas de Índice de refração

Os valores do índice de refração ( $n$ ) e do  $gap$  ( $E_g$ ) do semiconductor de  $Cu_2O$ , serão extraídos a partir dos espectros de reflectância obtidos no espectrômetro. O sistema em estudo consiste de um filme fino depositado sobre um substrato espesso, como apresentado

na figura 3.8 onde uma onda eletromagnética incide sobre este filme formando um pequeno ângulo  $\theta$  ( $\sim 8^\circ$ ) com a reta normal a superfície.

Porém, quando o coeficiente de absorção do filme não for aproximadamente zero, basicamente os feixes A e B contribuirão para o fenômeno de reflectância.



**Figura 3.8:** Representação do fenômeno de Reflectância de uma onda eletromagnética ao incidir sobre um filme fino depositado sobre um substrato espesso.

Quando a energia do fóton incidente é menor do que a energia do *gap* do semiconductor, então a probabilidade de absorção é pequena e o índice de refração é real, em boa aproximação [78]. Caso a espessura do filme seja da ordem do comprimento de onda da luz incidente ou superior, o sinal de reflectância terá uma oscilação que surge devido à interferência entre os feixes A e B da figura 3.8, sendo que os máximos e mínimos que obedecem a relação:

$$\frac{4\pi \cdot n_1 \cdot d}{\lambda_m} = m\pi \quad (3.3)$$

onde,  $m$  é a ordem da interferência,  $n_1$  é o índice de refração do filme,  $d$  é a espessura do filme e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente. Para interferência construtiva, ou seja, quando os feixes A e B estão em fase, os valores de  $m$  são pares e esta interferência construtiva se observa nos pontos de máximo do espectro de reflectância.

O contrário ocorre para a interferência destrutiva entre A e B, de modo que os valores de  $m$  são ímpares. Esta interferência é captada



pelo detector e este sinal corresponde aos pontos de mínimo no espectro de reflectância. Pode-se determinar o valor da ordem da interferência ( $m$ ) através das seguintes equações [63]:

$$m \cong \frac{\lambda_m}{\lambda_{m+1} - \lambda_m} \quad (3.4)$$

$$m \cong \frac{\lambda_m}{\lambda_m - \lambda_{m-1}} \quad (3.5)$$

$$m \cong \frac{\lambda_{m+1} + \lambda_{m-1}}{\lambda_{m+1} - \lambda_{m-1}} \quad (3.6)$$

Conhecendo-se então o valor de  $m$  pode-se determinar o índice de refração de um filme sobre um substrato através da equação 3.3 para comprimentos de onda referentes aos máximos e mínimos do espectro de reflectância. O coeficiente de extinção ( $k$ ) é calculado levando-se em conta a diferença entre o valor do índice de refração entre um mínimo e um máximo e o coeficiente de extinção do máximo ou mínimo anterior [63], conforme a equação:

$$k_m^2 = n_m^2 - n_{m-1}^2 - k_{m-1}^2 \quad (3.7)$$

O coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) é dado por  $4\pi k/\lambda$  e a relação entre o coeficiente de absorção e a energia da radiação incidente ( $h\nu$ ), para um semiconductor com *gap* direto é dada pela equação abaixo [79].

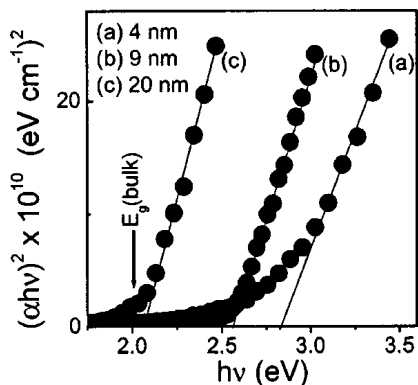
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.8)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência da onda eletromagnética incidente,  $A$  uma constante que reflete a qualidade cristalográfica do material e  $E_g$  é o *gap* de energia do semiconductor.

### 3.3.2 – Medidas de *gap*

Para encontrar os valores de *gap* ( $E_g$ ) dos filmes estudados foi empregado o método de Tauc. Este método consiste em construir um gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  e extrapolá-lo a zero [80, 81], como mostrado na figura 3.9 [82]. A partir da equação 3.8 discutida anteriormente foram

construídos os gráficos de  $(\alpha hv)^2$  vs.  $hv$  para as amostras de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado com cloro, esses resultados serão apresentados na seção 4.



**Figura 3.9:** Gráfico de  $(\alpha hv)^2$  vs.  $hv$  para diferentes tamanhos de partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , plotado pelo método de Tauc [82].

### 3.4 – Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica será realizada através de medidas de Capacitância e Corrente vs. tensão. Tais medidas são importantes na caracterização de propriedades de transporte como o aparecimento de barreira Schottky (comportamento retificador) que trás informações sobre propriedades como o tipo de portador majoritário de carga (buracos ou elétrons) no semiconductor.

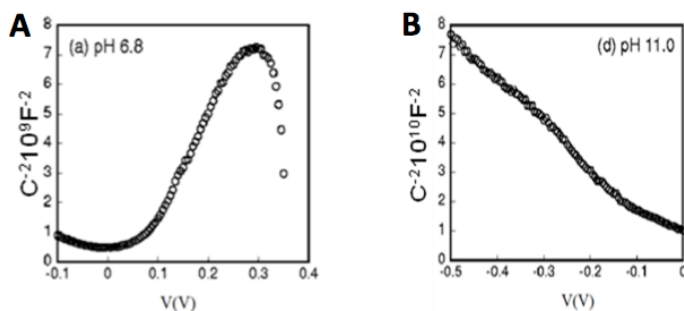
#### 3.4.1 – Curva de Corrente vs. Tensão ( $I \times V$ )

A caracterização elétrica é de fundamental importância neste trabalho, pois é através dela que será possível obter informações sobre as interfaces e assim constatar se a junção entre o metal e o semiconductor  $\text{Cu}_2\text{O}$  é uma junção Schottky ou se nos fornece um contato ôhmico. Quando são realizadas medidas elétricas entre homojunções pn de um semiconductor, observamos uma curva  $I \times V$  parecida com a curva obtida para junções Schottky, porém com o disparo da corrente direta ocorrendo em valores de tensão superiores.

### 3.4.2 – Curva de Capacitância em diodos

Apesar de o diodo ser um dispositivo com aplicação diferente do capacitor, ambos possuem a capacitância como característica em comum. Observa-se no diodo Schottky a existência de uma capacitância durante a aplicação de uma voltagem a.c. superposta a polarização d.c. que está associada com a região de depleção [83]. O diodo Schottky é um dispositivo que se assemelha a um capacitor de placas paralelas quando observado o comportamento das cargas. De maneira análoga ao capacitor, considera-se que a região de depleção apresenta-se como o dielétrico entre as placas do capacitor, porém com largura dependendo da polarização (reversa ou direta) [84]. A curva de capacitância ( $C \times V$ ) é um método de determinar a altura da barreira e também pode ser utilizada para caracterizar o tipo de semicondutor através da inclinação da curva experimental. Em um contato metal/semicondutor ideal a barreira de potencial irá depender de fatores como a função trabalho do metal e a afinidade eletrônica do semicondutor. Um contato metal/semicondutor é dito ideal quando não existem estados de superfície no semicondutor. Os estados de superfície são níveis de energia resultantes de ligações covalentes incompletas na superfície do semicondutor [85].

Na literatura as curvas de capacitância vêm sendo usadas para identificar o tipo do semicondutor (p ou n) e é através da inclinação da curva de Capacitância vs. Voltagem que se obtêm esta análise. Na figura 3.9 são observados os gráficos em que esta análise foi empregada na literatura [24] para o semicondutor de  $\text{Cu}_2\text{O}$  crescido em a) pH 6,8 e b) 11,0 respectivamente.



**Figura 3.10:** Representa as curvas de capacitância, bem como as equações destas curvas, para dois semicondutores diferentes, um a) tipo n e o outro b) tipo p [24].

As equações abaixo, para o inverso da capacitância ao quadrado ( $C^{-2}$ ) são para semicondutores do tipo n e p,

$$\text{n-type: } \frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 A^2 N_D} \left( V - V_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (3.9)$$

$$\text{p-type: } \frac{1}{C_{sc}^2} = - \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 A^2 N_A} \left( V - V_{FB} + \frac{kT}{e} \right) \quad (3.10)$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica,  $\epsilon_0$  é a permissividade,  $A$  é a área do eletrodo de trabalho,  $V$  é o potencial aplicado,  $V_{FB}$  é o potencial *flatband* (largura de banda),  $e$  é a carga elétrica,  $N_D$  é a concentração de doadores,  $N_A$  é a concentração de aceitadores [24].

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 – Eletrodeposição de $\text{Cu}_2\text{O}$ dopado com cloro

Nesta seção de resultados, serão discutidos e analisados os voltamogramas e os transientes de corrente de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  preparados com duas concentrações diferentes de  $\text{CuCl}_2$  adicionadas a solução, ou seja, 0,01 M e 0,1 M. Desta forma, os eletrólitos utilizados foram:

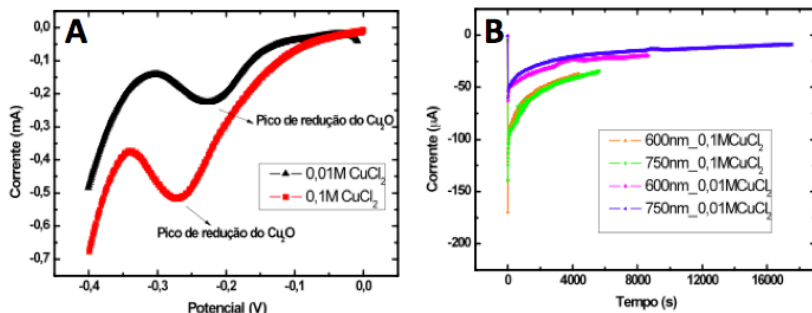
A) 0,4 M  $\text{CuSO}_4$  + 0,3 M  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$  + 0,01 M  $\text{CuCl}_2$  + 5 M NaOH

B) 0,4 M  $\text{CuSO}_4$  + 0,3 M  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$  + 0,1 M  $\text{CuCl}_2$  + 5 M NaOH

sendo os parâmetros de deposição os mesmos para ambas as soluções A e B. O pH da solução foi mantido em 7,5 com temperatura de 60°C e potencial de deposição igual a -0,2 V. Então, foram analisadas as características deste semicondutor, frente a diferentes concentrações de  $\text{CuCl}_2$ , que adicionadas a solução originam depósitos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  tipo n (seção 4.2).

Na figura 4.1 a) observa-se os voltamogramas ampliados nas regiões onde se encontram os picos de redução do  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados em ambas concentrações de  $\text{CuCl}_2$ . Analisando as curvas de deposição, percebeu-se que a presença de cloro no eletrólito eleva os valores das correntes de deposição, aumentando assim a taxa de crescimento dos filmes. Este fato permite que os filmes alcancem espessuras maiores mais rapidamente do que em deposições de  $\text{Cu}_2\text{O}$  realizadas na ausência de  $\text{CuCl}_2$  no eletrólito.

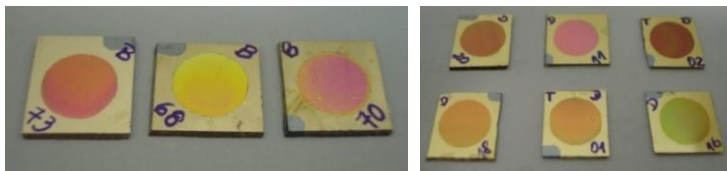
Normalmente os picos de redução de óxidos revelam correntes e potenciais muito mais baixos (em módulo) do que os encontrados nos picos de redução dos metais (utilizando a mesma solução de deposição). Isso já é um indicativo de que os depósitos obtidos através de potenciais mais baixos sejam depósitos de materiais não metálicos. Desta forma, depósitos de cobre necessitam de um potencial mais elevado (em módulo) para que ocorra a sua reação de redução. Utilizando a mesma solução de deposição, é possível obter depósitos de cobre ou óxido de cobre, desde que o potencial de deposição seja controlado.



**Figura 4.1:** Para ambas as concentrações de  $\text{CuCl}_2$  adicionadas a solução, temos: a) Voltamogramas de filmes com velocidade de varredura de  $10\text{mV/s}$  e b) Transientes de corrente. Em a) é indicado o pico de redução onde correm os depósitos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopados com cloro.

A figura 4.1 b) representa um gráfico com os transientes de correntes de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  produzidos por deposição potenciostática depositados em eletrólitos com duas diferentes concentrações de  $\text{CuCl}_2$ . Os parâmetros de deposição já foram citados anteriormente nesta seção. Observa-se na figura 4.1 b) que para amostras de mesma espessura, porém depositadas com concentração de  $\text{CuCl}_2$  maior, as correntes são maiores (em módulo) do que para amostras depositadas com solução contendo menor quantidade de  $\text{CuCl}_2$ . Isso está em concordância com o que havia sido observado nos voltamogramas, resultando, portanto em tempos de deposição reduzidos, quando a concentração de  $\text{Cl}$  na solução é mais elevada. Na figura 4.2 são apresentadas as fotografias de alguns filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados, a diferença nas cores corresponde a espessuras diferentes.

Percebe-se também uma homogeneidade nas cores de cada filme, indicando que a espessura dos filmes se matem aproximadamente uniforme ao longo de toda a amostra. Toda a morfologia dos filmes será investigada mais adiante e com mais cuidado através de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).



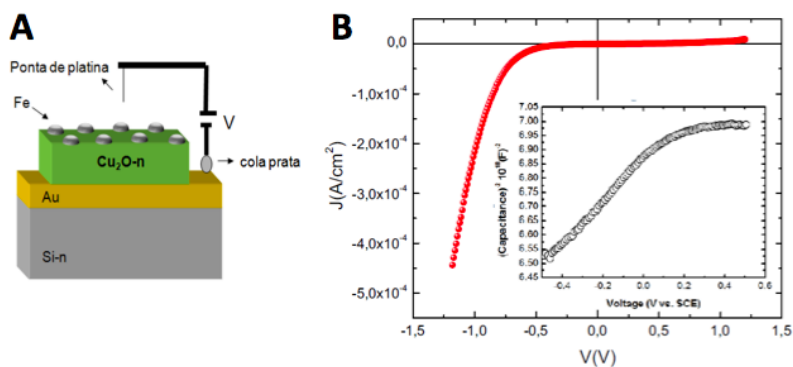
**Figura 4.2:** Fotos de alguns filmes de óxido de cobre sobre substrato de ouro, a diferença entre as cores representa diferentes espessuras.

## 4.2 – Caracterização Elétrica

Esta é uma pequena seção direcionada a caracterizar o tipo (p ou n) do semiconductor dopado com cloro através de curvas de diodo Schottky e curvas de capacitância. Sobre a superfície dos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopados com cloro foram evaporados contatos metálicos de Fe a fim de obter uma barreira Schottky entre o Fe/ $\text{Cu}_2\text{O}$ . As regiões dos contatos metálicos foram delimitadas através de áreas definidas por máscaras circulares com diâmetros da ordem de 0,8 mm. Os contatos de Fe foram depositados com uma evaporadora de feixe de elétrons com pressão de  $10^{-7}$  Torr e corrente de 50 mA.

As medidas de  $I \times V$  e  $C \times V$  foram realizadas com um potenciostato (Auto Lab) com uma estrutura vertical de Fe (50 nm)/  $\text{Cu}_2\text{O}$  (500 nm)/ Au (50 nm), conforme a figura 4.3 a), sabendo-se que o contato de Au/ $\text{Cu}_2\text{O}$  é ôhmico.

As medidas foram realizadas em temperatura ambiente para filmes depositados em ambas as concentrações de cloro na solução. O resultado forneceu um comportamento de semiconductor do tipo n, conforme pode ser constatado na Figura 4.3 b) onde estão representadas as curvas  $I \times V$  e  $C \times V$  (*inset*). O decréscimo para potenciais mais negativos observado na curva de  $C^{-2}$  é uma indicação da redução da zona de depleção como esperado para medidas em que no metal de contato Schottky (Fe) é aplicado um potencial negativo.

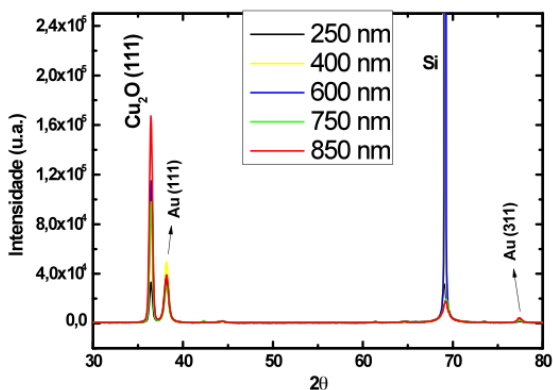


**Figura 4.3:** Em a) temos um esquema representando o setup de medida Fe (50 nm)/  $\text{Cu}_2\text{O}$  (500 nm)/ Au (50 nm) e b) Curvas de diodo Schottky ( $I \times V$ ) e Capacitância ( $C \times V$ ) (dentro do conjunto).

### 4.3 – Caracterização Estrutural

A técnica de difração de raios-X foi empregada neste trabalho com o propósito de estudar a estrutura cristalina dos filmes, observar a presença do óxido cuproso, calcular o parâmetro de rede e investigar o aparecimento de textura no material.

Os gráficos das figuras 4.4 e 4.5 representam os difratogramas de raios-X de medidas  $\theta - 2\theta$  dos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopados com cloro para diferentes espessuras. Os picos foram identificados através do banco de dados da Capes [86] e também de algumas referências [87, 88, 89]. Através das análises de difração de raios - X foi possível confirmar a presença de  $\text{Cu}_2\text{O}$  cristalino nas amostras e obter as orientações cristalográficas preferenciais deste material. A figura 4.4 representa um difratograma para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados em solução contendo 0,01 M de  $\text{CuCl}_2$  para diferentes espessuras. Neste difratograma pode-se notar a existência de um crescimento preferencial na direção [111] acompanhando a orientação do substrato (Au).

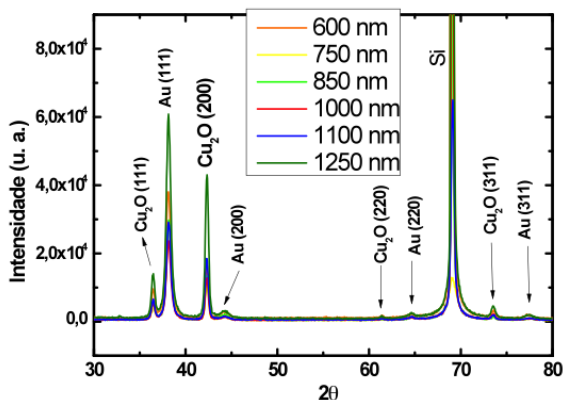


**Figura 4.4:** Raios-X de amostras de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositadas em solução contendo 0,01 M de  $\text{CuCl}_2$  para diferentes espessuras.

Da mesma forma na figura 4.5 observa-se um difratograma para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados em solução contendo 0,1 M de  $\text{CuCl}_2$  para diferentes espessuras. Neste caso, pode-se notar a existência de um crescimento em várias direções. Em ambos difratogramas o substrato de Au aparece com crescimento na direção [111]. Nota-se também pela



largura (estreita) dos picos a meia altura, uma boa cristalinidade do material em ambos difratogramas.



**Figura 4.5:** Raios-X de amostras de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositadas em solução contendo 0,1 M de  $\text{CuCl}_2$  para diferentes espessuras.

A figura 4.6 representa as porcentagens normalizadas das intensidades dos picos (111) e (200) em relação aos outros picos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  em função das espessuras para amostras depositadas com concentrações de 0,01 M e 0,1 M de  $\text{CuCl}_2$  respectivamente. Este gráfico expressa a quantidade de material que tem crescimento na direção [111] e [200]. Nota-se uma tendência de crescimento cristalino à medida que o filme cresce em espessura para ambas as concentrações de Cl inseridas no eletrólito.

Através da figura 4.6 é possível observar que amostras depositadas com 0,01 M de  $\text{CuCl}_2$  na solução atingem quase 100% do seu crescimento cristalino na direção [111] para um filme de espessura 850 nm. Isso não ocorre em amostras depositadas com 0,1 M de  $\text{CuCl}_2$  na solução, onde a porcentagem do crescimento cristalino na direção [200] fica em aproximadamente 75% para um filme de mesma espessura (850 nm), indicando que estas, são amostra mais policristalina em relação as outras.

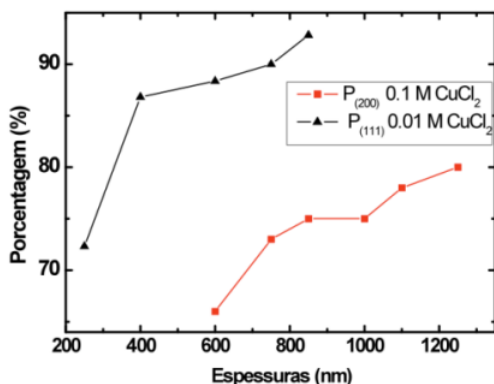
As porcentagens foram calculadas através das equações [98].

$$P_{(111)} = \frac{I'_{(111)}}{I'_{(200)} + I'_{(111)} + I'_{(220)} + I'_{(311)}} \quad (4.1)$$

$$P_{(200)} = \frac{I'_{(200)}}{I'_{(200)} + I'_{(111)} + I'_{(220)} + I'_{(311)}} \quad (4.2)$$

onde  $I'_{(hkl)}$  são as intensidades normalizadas dos picos (111), (200), (220) e (311) pelos fatores  $f_{(hkl)}$ : 1,00, 0,40, 0,36 e 0,34 respectivamente. Tais fatores representam as intensidades esperadas para cada pico em uma amostra de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com distribuição de grãos randômica. Essas intensidades normalizadas foram calculadas através da equação:

$$I'_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)\text{experimental}}}{f_{(hkl)}} \quad (4.3)$$

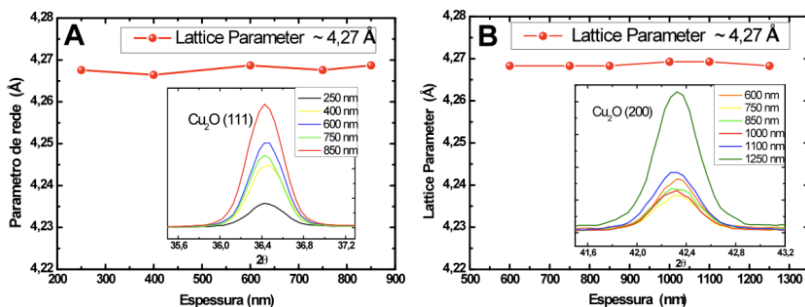


**Figura 4.6:** Gráfico representando as porcentagens das intensidades dos picos (111) e (200) para amostras depositadas com concentração de  $\text{CuCl}_2$  igual a 0,01 M e 0,1 M respectivamente, em função da espessura dos filmes.

Foram determinados, os parâmetros de rede ( $a$ ) dos filmes eletrodepositados para ambas as concentrações de  $\text{CuCl}_2$  na solução. Estes cálculos foram realizados a partir do valor de  $2\theta$  onde encontram-se os picos mais intensos dos difratogramas, da equação 3.2 e da Lei de Bragg. As figuras 4.7 a) e 4.7 b) representam os resultados obtidos para os valores dos parâmetros de rede de filmes depositados com eletrólito contendo concentrações de  $\text{CuCl}_2$  igual a 0,01 M e 0,1 M respectivamente em função das espessuras dos filmes. Os insets representam os picos no qual foram obtidos os valores de  $2\theta$  para a realização dos cálculos dos parâmetros de rede.

Em ambos os casos os parâmetros de rede calculados apresentaram o mesmo valor, ou seja, aproximadamente  $4,27 \text{ \AA}$ , que é

exatamente o valor do parâmetro de rede descrito na literatura para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sem dopagem [90]. Isto demonstra que não foi observado *stress* na estrutura cristalina dos filmes à medida que se acrescentou  $\text{CuCl}_2$  na solução e em função das espessuras das camadas. Entretanto, em um trabalho envolvendo deposição de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado com cobalto [63], por exemplo, o parâmetro de rede variou à medida que se acrescentou  $\text{CoSO}_4$  na solução de deposição. Considerando que o cloro ocuparia o lugar de alguns defeitos e do oxigênio na estrutura cristalina durante a formação dos filmes, é provável que o *stress* não ocorra devido à proximidade encontrada entre os raios atômicos do cloro e do oxigênio. O valor calculado do raio atômico do oxigênio e do cloro são respectivamente 48 e 79 pm [91].



**Figura 4.7:** Parâmetro de rede para amostras de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositadas em solução contendo a) 0,01 M de  $\text{CuCl}_2$  e b) 0,1 M de  $\text{CuCl}_2$  em função da espessura dos filmes.

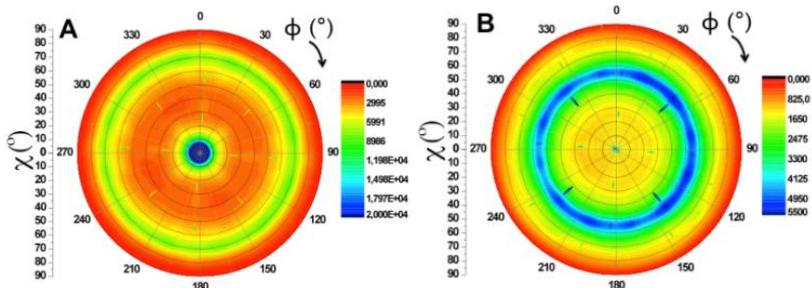
Para obter informações sobre a textura do material, foram obtidas as figuras de polo dos filmes através de medidas de raios-X utilizando um goniômetro. Na figura 4.8 são apresentadas as figuras de polo (111) com  $2\theta=36,43^\circ$  para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados em solução contendo a) 0,01 M  $\text{CuCl}_2$ , c) 0,1 M  $\text{CuCl}_2$  e e) para o substrato de ouro sobre silício (Au/Si). A mesma figura demonstra figuras de polo (200) com  $2\theta=42,29^\circ$  para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados em solução contendo b) 0,01 M  $\text{CuCl}_2$ , d) 0,1 M  $\text{CuCl}_2$  e f) para o substrato de ouro sobre silício (Au/Si). Em todos os casos da figura 4.8, variou-se os valores de  $\chi$  de  $0^\circ$  até  $90^\circ$  e também do ângulo azimutal  $\Phi$  de  $0^\circ$  até  $360^\circ$ , esses valores foram utilizados para todas as figuras de polo e variados usando um *step* de aproximadamente  $1^\circ$ .

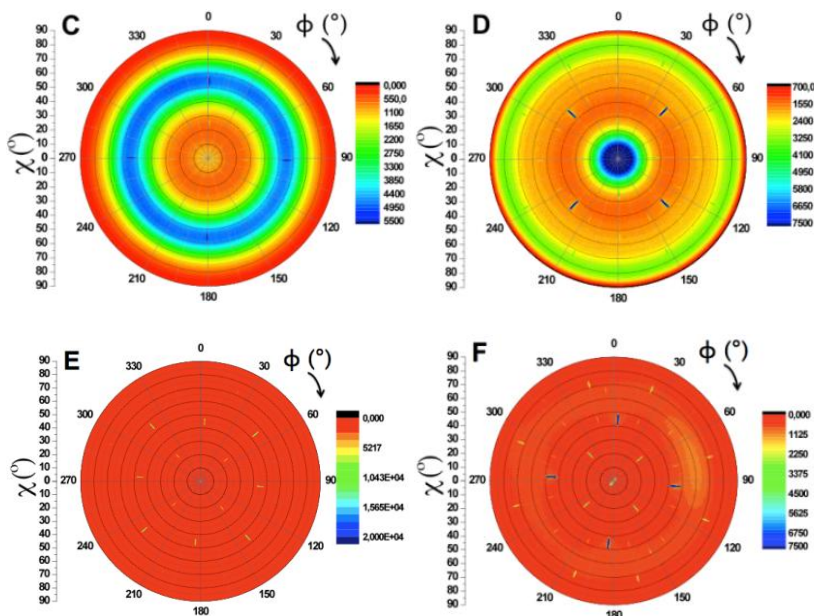
A figura de polo 4.8 a) representa como o esperado uma elevada intensidade em  $\chi=0^\circ$  (região central em azul escuro). Esta aglomeração

de polos (111) muito intensos na origem do sistema de eixos indica que na maioria dos grãos, a normal a este plano está alinhada (ou coincide) com a normal a superfície da amostra. Em outras palavras, o plano da amostra e os planos (111) são paralelos entre si. A alta intensidade em  $\chi \sim 70^\circ$  (anel de cor verde) é devido ao fato do plano (111) formar  $70,5^\circ$  com os planos (-111), (1-11) e (11-1). Como é uma célula cúbica estes planos são idênticos ao plano (111) e a condição de difração se conserva (ver APÊNDICE A no fim desta Tese).

A figura de polo 4.8 b) do filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  analisado, apresenta alta intensidade em  $\chi \sim 55^\circ$  (anel de cor azul). Isto está de acordo com o fato de o filme ter crescimento preferencial na direção [111] e o ângulo entre o plano (100) e (111) ser de  $54,74^\circ$ , esta região em  $\chi \sim 55^\circ$  será analisada mais detalhadamente a seguir na figura 4.9 a).

A figura de polo 4.8 d) representa (da mesma forma que para o caso da figura 4.8 a) uma elevada intensidade em  $\chi = 0^\circ$  (região central em azul escuro), ou seja, a normal ao plano (100) está alinhada (ou coincide) com a normal a superfície da amostra, como o esperado. Ainda nesta figura, é possível observar uma alta intensidade em  $\chi \sim 79^\circ$  (anel de cor verde). Este ângulo corresponde ao ângulo entre os planos (511) e (100). O plano (511) pode ser gerado desde que ocorra *twinning* do plano (111) [92, 93]. O ângulo entre o plano (511) e (111) é aproximadamente  $39^\circ$ . Mais adiante, na seção 4.5 serão discutidos os resultados de HRTEM, onde foram encontrados indícios deste *twin* nas imagens de TEM. Para as figuras de polo 4.8 e) e f) não foram observadas variações na intensidade para o substrato de ouro sobre silício (Au/Si), indicando que o sinal observado nas outras figuras de pólo são somente devido ao  $\text{Cu}_2\text{O}$  (sem contribuição do substrato). Porém observa-se picos muito intensos e muito pontuais em todas as figuras inclusive nas figuras de polo para o substrato, esses picos são do silício.

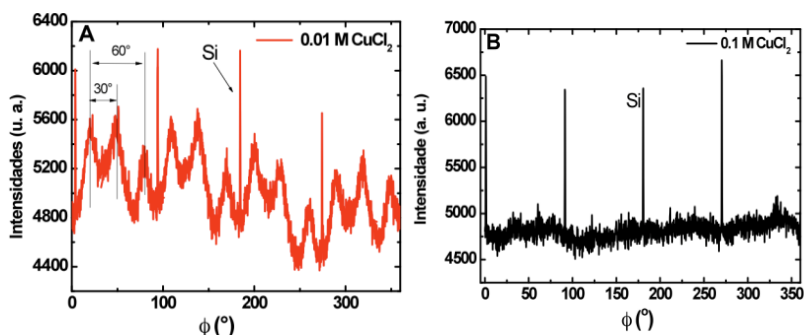




**Figura 4.8:** Figuras de polo para (111) e  $2\theta=36,43^\circ$  estão representadas em: a) e c) para Cu<sub>2</sub>O contendo concentrações de 0,01 e 0,1 M de CuCl<sub>2</sub> na solução respectivamente, em e) temos esta mesma figura de pólo para o substrato Au/Si-n. As figuras de polo para (200) e  $2\theta=42,29^\circ$  estão representadas em: b) e d) para Cu<sub>2</sub>O contendo concentrações de 0,01 M CuCl<sub>2</sub> e 0,1 M CuCl<sub>2</sub> na solução respectivamente, em f) temos esta mesma figura de pólo para o substrato Au/Si-n. As espessuras destes filmes são 850 e 1000 nm para Cu<sub>2</sub>O contendo na solução concentrações de 0,01 M e 0,1 M de CuCl<sub>2</sub> respectivamente.

Para obter maiores informações a respeito da simetria entre os cristalitos com crescimento (100) nas amostras preparadas com solução contendo 0,01 M CuCl<sub>2</sub> é necessário investigar melhor a figura 4.8 b). Será investigada a parte onde se concentra a maior intensidade deste crescimento, ou seja, em  $\chi \sim 55^\circ$  e  $\Phi$  variando de  $0^\circ$  até  $360^\circ$ , esta região está representada pela figura 4.9 a). Para as amostras preparadas com solução contendo 0,1 M CuCl<sub>2</sub> também é necessário investigar melhor a região de maior intensidade encontrada na figura 4.8 c), ou seja, em  $\chi \sim 55^\circ$  e  $\Phi$  variando de  $0^\circ$  até  $360^\circ$ , esta região está representada pela figura 4.9 b). A figura 4.9 a) indica um crescimento com um certo ordenamento, não ocorrendo o mesmo para a figura 4.9 b). Novamente, foi observado em ambas as figuras (4.9 a) e b)) picos muito estreitos e com largura a meia altura de  $0,4^\circ$ , estes picos são referentes ao substrato

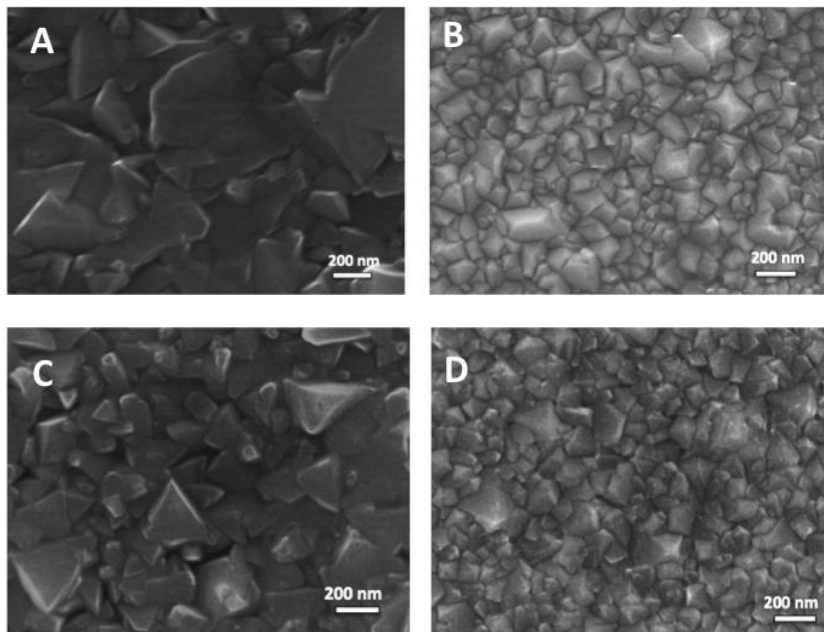
(como foi descrito anteriormente). A figura 4.9 b) não apresenta outros picos que não o descrito anteriormente para o Au/Si, então, essas amostras crescidas com solução contendo 0,1 M de  $\text{CuCl}_2$  tem um crescimento aleatório de seus grão. Por outro lado, na figura 4.9 a) se observa outros picos além daquele relatado para o substrato, esses outros picos menos intensos e com largura a meia altura de aproximadamente  $10^\circ$  distam  $30^\circ$  entre si e são referentes ao filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Esta simetria observada entre os picos nessa amostra de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , pode ser explicada pelo acoplamento que os filmes formam com o substrato de Au. Contudo, em filmes crescidas com solução contendo 0,01 M  $\text{CuCl}_2$ , uma boa parte de seus grão apresenta um crescimento preferencial com um certo ordenamento dos grãos, ou seja, apresentam textura cristalográfica.



**Figura 4.9:** Gráfico de intensidade versus  $\Phi$ , com  $\chi$  fixo em aproximadamente  $55^\circ$  para filmes depositados com solução de deposição contendo a) 0,01 M  $\text{CuCl}_2$  e b) 0,1 M  $\text{CuCl}_2$ .

#### 4.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV–FEG)

O MEV – FEG foi empregado neste trabalho para avaliar a morfologia da superfície dos filmes de óxido de cobre e para observar se o filme cobriu toda a superfície do substrato de ouro. A figura 4.10 representa as imagens de MEV para amostras depositadas em solução contendo 0,01 M  $\text{CuCl}_2$  e espessura de a) 850 nm e c) 600 nm e para amostras depositadas em solução contendo 0,1 M  $\text{CuCl}_2$  e espessuras de b) 850 nm e d) 600 nm. Todas as imagens foram realizadas em ampliação de 50.000 vezes. As imagens da figura 4.10 mostram que os filmes cobriram bem o substrato e que os grãos apresentam formato piramidal e triangular, como já foi observado na literatura para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  [37].



**Figura 4.10:** Imagem de FEG para amostras depositadas em solução contendo 0,01 M  $\text{CuCl}_2$  e espessura de a) 850 nm e c) 600 nm. Imagem de FEG para amostras depositadas em solução contendo 0,1 M  $\text{CuCl}_2$  e espessura de b) 850 nm e d) 600 nm. Todas as imagens foram realizadas em ampliação de 50.000 vezes.

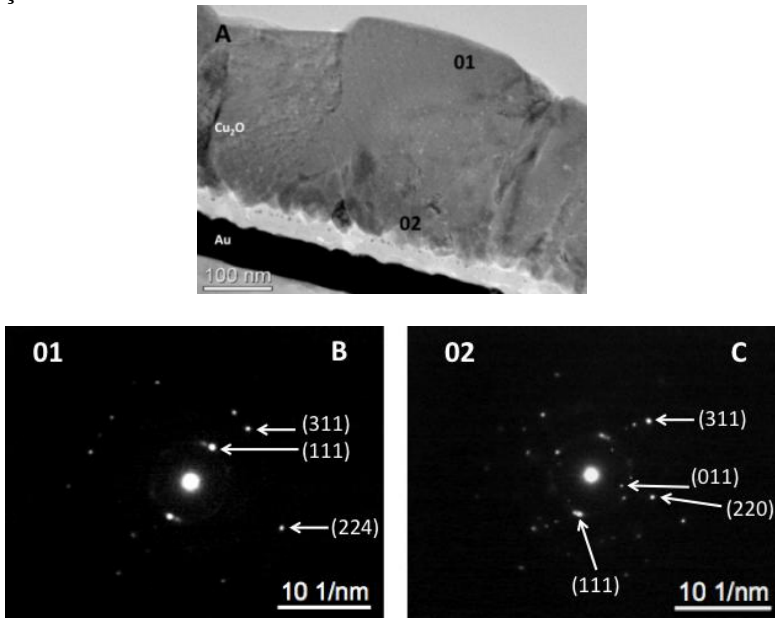
A quantidade de cloro adicionada a solução teve influencia sobre o tamanho de grão dos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopados com cloro. Quanto maior a quantidade de cloro adicionada a solução, menor é o tamanho dos grãos. Este fato poderia ser explicado observando os transientes de corrente, onde o crescimento mais lento dos filmes depositados em ambiente contendo 0,01 M de  $\text{CuCl}_2$  ocasionaria a formação de grão maiores.

Estes resultados também foram constatados através de imagens de TEM na seção 4.5. Além disso, não foram observadas grandes alterações na morfologia dos filmes em função da espessura, porém o tamanho dos grãos variaram um pouco com a espessura para filmes depositados com menor quantidade de cloro na solução.

## 4.5 – Microscopia Eletrônica Transmissão (TEM)

Nesta seção de resultados serão analisadas imagens de TEM da seção transversal de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados em solução de 0,01 M e 0,1 M de  $\text{CuCl}_2$  para investigar as características do crescimento longitudinal dos filmes. Além disso, foram realizadas difrações de elétrons a fim de conhecer um pouco acerca da cristalinidade dos filmes de maneira mais puntual, ou seja, próximo ao substrato e na superfície do filme.

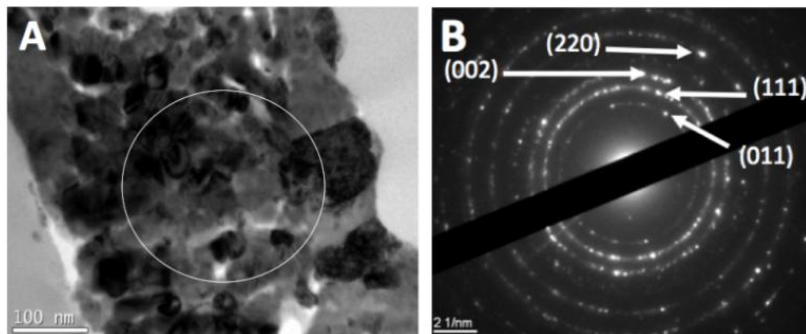
A figura 4.11 A) mostra uma imagem de TEM da seção transversal de um filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositado em solução contendo 0,01 M  $\text{CuCl}_2$ . A região escura é o substrato de Au e a região cinza logo acima é o filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . As figuras 4.11 B) e 4.11 C) mostram as difrações de elétrons realizadas nas regiões 01 e 02, indicadas na figura 4.11 A). Nesta figura, observa-se ainda que os grãos nucleados na interface crescem em diâmetro a medida que as camadas se tornam mais espessas, isso está de acordo com o que foi observado por MEV na seção anterior.



**Figura 4.11:** A) mostra uma imagem de TEM da seção transversal de um filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  contendo 0,01 M  $\text{CuCl}_2$  adicionados na solução de deposição. As figuras B e C, mostram as difrações de elétrons para as regiões 01 e 02 respectivamente indicadas na figura 4.11 A).



A figura 4.12 A) está demonstrando uma imagem de TEM da seção transversal de um filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositado em solução contendo 0,1 M  $\text{CuCl}_2$  e a figura B) mostram a difração de elétrons para a regiões circular indicada na figura 12 A). Neste caso o substrato de Au não aparece, pois o filme descolou do substrato.



**Figura 4.12:** A) Representa uma imagem de TEM da seção transversal de um filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados com solução de 0,1 M  $\text{CuCl}_2$ . A figura B) mostra a difração de elétrons para a regiões circular indicada da figura 12 A).

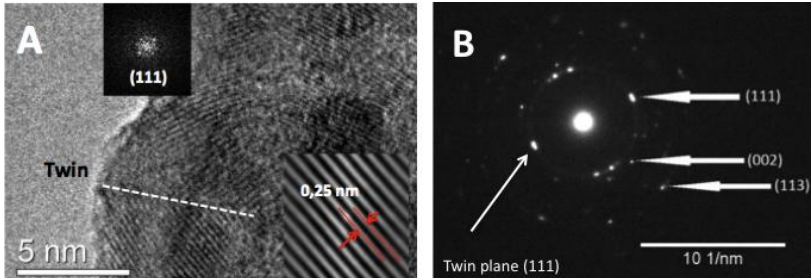
Observando as figuras 4.11 A) e 4.12 A) é possível ver que o filme depositado com solução de 0,01 M  $\text{CuCl}_2$  (Figure 4.11 A), apresenta grãos maiores que o filme depositado em solução de 0,1 M  $\text{CuCl}_2$  (Figure 4.12 A), este fato é consistente com as imagens de MEV (Figure 4.10).

Ambos os filmes apresentam uma estrutura compacta, no entanto, o filme que foi depositado em solução com 0,1 M  $\text{CuCl}_2$  (Figure 4.12 A) não apresenta grão únicos da base até o topo indicando processos de nucleação ao longo do crescimento. Ainda nesta figura, não é observado nenhuma influência da textura do substrato (de Au), isso está de acordo com o que foi observado na figura de pólo 4.9 b).

Através da figura 4.11 B e C, é possível concluir que quanto mais próximo ao substrato, o filme apresenta uma estrutura mais policristalina. À medida que ele cresce em espessura, esta policristalinidade diminui, privilegiando uma direção de crescimento, isto é, a direção [111] como pode ser observado também através das medidas de raios-X.

Por outro lado, para o filme depositado com 0,1 M  $\text{CuCl}_2$  não é possível ver diferença de cristalinidade entre a parte superior e a parte

inferior do filme (analisado na Figura 4.12 A). Deste modo, a difração de elétrons demonstrada na figura 4.12 B) apresentou um padrão policristalino para a região circular central onde foi realizada.



**Figura 4.13:** Para um filme de Cu<sub>2</sub>O depositado em solução contendo 0,1 M CuCl<sub>2</sub>, a figura A) representa uma imagem de alta resolução obtida por microscopia eletrônica de Transmissão (HRTEM). Os *insets* representam uma Imagem filtrada da região inferior do conjunto de planos {111} e sua respectiva Transformada de Fourier da imagem filtrada. A figura B) representa uma difração de elétrons da região próxima onde pode ser observado spots duplicados do plano (111).

A figura 4.13 A) mostra uma imagem de alta resolução obtida por microscopia eletrônica de Transmissão (HRTEM) para um filme de Cu<sub>2</sub>O depositado em solução contendo 0,1 M CuCl<sub>2</sub>. Nesta figura foi observado o conjunto de planos atômicos {111} acima e abaixo da linha pontilhada. Esse conjunto de planos {111} foi confirmado pela análise da Transformada de Fourier representada pelo *inset* superior na figura 4.13 A), onde a distância entre o ponto central e os *spots* seguintes é 0,25 nm, o mesmo ocorre no *inset* inferior da imagem tratada, onde a distância corresponde aos planos {111}. O ângulo entre a linha pontilhada e ambos os conjuntos de planos {111} é 39°, sendo o ângulo esperado entre os planos (511) e (111).

Desta forma a linha pontilhada corresponderia ao plano de *twin* (511). Este plano foi observado também na figura de polo, e surge devido à *twins* formados durante o crescimento do filme de Cu<sub>2</sub>O.

A figura 4.13 B) representa a difração de elétrons da região próxima onde foi observada a presença de *twin*. Os *spots* duplicados do plano (111), que aparecem indicados pela seta, correspondem ao esperado para difrações de elétrons na presença do fenômeno de *twinning*.

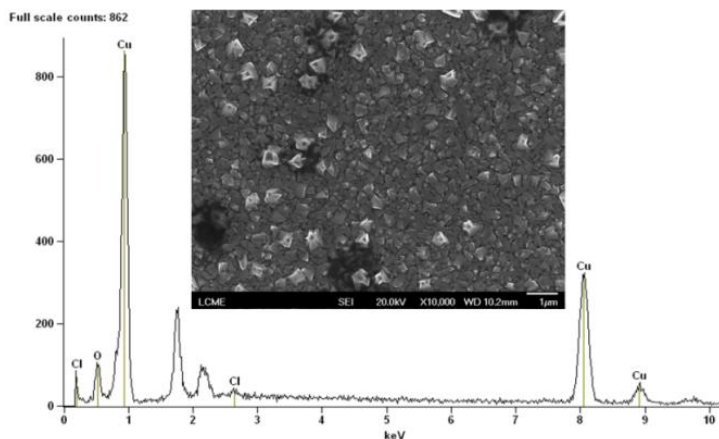
## 4.6 – Caracterização Química

### 4.6.1 – Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

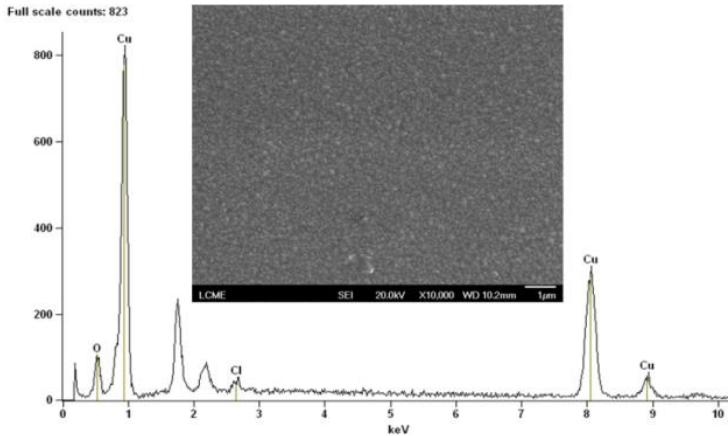
A Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) foi empregada neste estudo para obter informações sobre a composição química dos filmes. É importante verificar a presença do cloro, pois assim é constatada a incorporação do dopante ao filme semiconductor. Através da figura 4.14 e 4.15 é possível observar que os elementos encontrados nos filmes foram o Cu, O e Cl, sendo que os dois picos não identificados representam o substrato de Si e Au respectivamente. A quantidade de cloro presente nos filmes cresceu de acordo com a quantidade de  $\text{CuCl}_2$  adicionada a solução.

Para amostras depositadas com 0,01 M de  $\text{CuCl}_2$  no eletrólito a quantidade de cloro foi menor do que em amostras depositadas em solução contendo 0,1 M de  $\text{CuCl}_2$ , ou seja, apresentando valores de aproximadamente 0,8 e 2,2% respectivamente.

As figuras 4.14 e 4.15 representam amostras com 600 nm de espessuras. O EDS foi realizado nas regiões demonstradas pelas imagens localizadas na parte superior dos gráficos. Ambas as medidas foram realizadas em regiões com a mesma ampliação, ou seja, 10.000 vezes.



**Figura 4.14:** EDS de uma amostra de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com 600 nm de espessura e solução contendo 0,01 M de  $\text{CuCl}_2$ , onde se observa a presença de Cloro com 0,8 % em relação aos demais elementos.



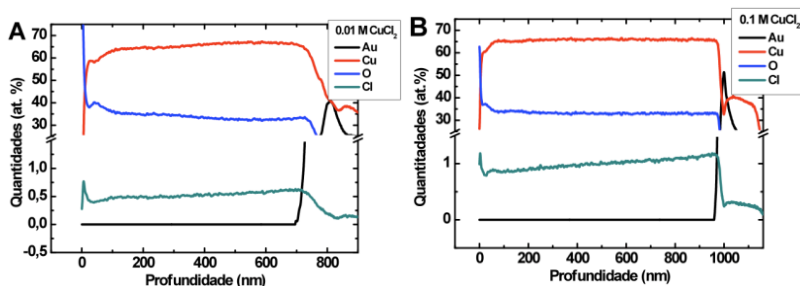
**Figura 4.15:** EDS de uma amostra de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com 600 nm de espessura e solução contendo 0,1 M de  $\text{CuCl}_2$ , onde se observa a presença de Cloro com 2,2 % em relação aos outros elementos.

#### 4.6.2 – Espectroscopia de Emissão Óptica em descarga Luminescente (GD-OES)

A Espectroscopia de Emissão Óptica em descarga Luminescente (GD-OES – Glow-discharge optical emission spectrometry) é um método utilizado para determinar a composição química de superfícies e obter perfis de composição em profundidade. Em filmes finos, por exemplo, são discernidas espessuras a partir da ordem de 10 nm [94].

Nesta técnica, a amostra (alvo) é pulverizada por um plasma de argônio. A intensidade da linha espectral de um determinado íon, removido da amostra e excitado pela descarga de plasma, é proporcional a densidade deste elemento no material investigado.

A técnica de espectroscopia de emissão é bem conhecida e permite a análise de elementos presentes em uma amostra através do espectro característico de emissão de cada elemento. Nesta técnica os elementos arrancados da amostras são excitados pela descarga luminescente, sendo detectados o comprimento de onda e a intensidade da emissão.



**Figura 4.16:** Análise quantitativa da concentração atômica dos elementos em porcentagem em função da profundidade do filme. Em a) a análise foi feita para um filme fino de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com 850 nm de espessura e 0,01 M de  $\text{CuCl}_2$  adicionados na solução e em b) para um filme fino de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com 1000 nm de espessura e 0,1 M de  $\text{CuCl}_2$  adicionados na solução.

A Figura 4.16. mostra uma análise quantitativa da concentração atômica dos elementos ouro, cobre, oxigênio e cloro em porcentagem em função da profundidade do filme. O substrato de ouro também foi quantificado, mas ele permanece com concentração nula ao longo da profundidade do filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , crescendo rapidamente quando o feixe de argônio atinge a interface  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$ . Na figura 4.16 a) a análise foi feita para um filme fino de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com aproximadamente 850 nm de espessura e depositado com solução de 0,01 M de  $\text{CuCl}_2$  e em b) para um filme com 1000 nm de espessura e depositado com solução de 0,1 M de  $\text{CuCl}_2$ . Note que as quantidades de Cu e O são praticamente as mesmas para as análises dos filmes depositados em ambas as concentrações de  $\text{CuCl}_2$  adicionadas a solução, e correspondem aos valores esperados para o composto de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . No entanto, a quantidade de cloro variou de acordo com a quantidade de  $\text{CuCl}_2$  acrescentada a solução, comparando essas quantidades para uma mesma profundidade.

Foi observado que quanto maior a quantidade de cloro adicionada a solução, maior foi a quantidade de átomos de cloro incorporados na rede cristalina dos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  e vice-versa. Na figura 4.14 a) e b) os filmes apresentaram aproximadamente 0,5 % e 1,0 % de cloro em porcentagem atômica respectivamente. Estes resultados de GD-OES estão de acordo com os resultados já discutidos na seção anterior de EDS.

Analisando individualmente os gráficos, nota-se em ambos que a concentração de Cl cresce com a profundidade, ou seja, no início da nucleação existe uma maior incorporação de átomos de Cl do que no

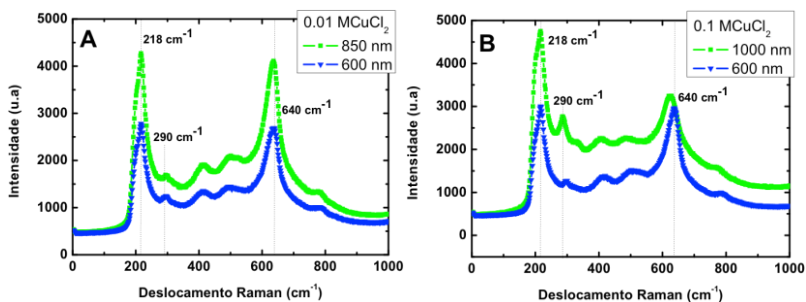
final no crescimento do filme. Isso indica que poderia haver uma maior quantidade de defeitos próximo ao substrato do que na superfície do filme.

Este fato também foi observado na seção 4.8, onde note-se que conforme crescemos os filmes eles passam a ter menos defeitos e uma desordem menor.

## 4.7 – Espectroscopia Raman

Nesta seção de resultados serão analisados e discutidos os espectros Raman obtidos para os filmes de óxido de cobre para algumas amostras que serão descritas a seguir. Esta técnica pode fornecer informações que estão associadas às diferentes fases do material e a presença de defeitos na estrutura. O comprimento de onda do laser de argônio utilizado nas análises é de 540 nm.

Através desta técnica constatou-se que houve uma predominância da fase  $\text{Cu}_2\text{O}$ , representada pelos modos vibracionais mais intensos em aproximadamente  $218\text{ cm}^{-1}$  e  $640\text{ cm}^{-1}$  [95] como mostra a figura 4.17. O modo vibracional do silício está localizado aproximadamente em  $520\text{ cm}^{-1}$ , porém não foi observado.



**Figura 4.17:** Raman para amostras de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com diferentes espessuras (indicadas na figura) contendo a) 0.01M  $\text{CuCl}_2$  e b) 0.1M  $\text{CuCl}_2$  na solução eletroquímica.

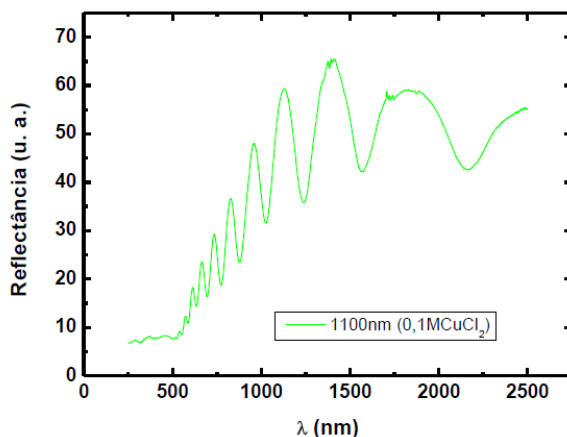
Os picos localizados em  $410\text{ cm}^{-1}$  e  $485\text{ cm}^{-1}$  não foram encontrados sua descrição na literatura, eles podem ser atribuído a segunda ordem do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , devido ao controle do equipamento. A fase  $\text{CuO}$  pode ser identificada pelo modo vibracional em aproximadamente  $290\text{ cm}^{-1}$  com menor intensidade nos espectros e em algumas medidas ela não é observada [96, 97].

O  $\text{Cu}_2\text{O}$  deveria exibir um único modo de vibração ativo no espalhamento Raman. No entanto, pode-se atribuir que a existência de outros modos vibracionais nos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  tornam-se possíveis na presença de defeitos pontuais na rede cristalina do  $\text{Cu}_2\text{O}$  [98].

A Figura 4.17 mostra os gráficos de Raman para amostras de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com diferentes espessuras (indicadas na figura) depositadas com solução contendo a) 0,01 M  $\text{CuCl}_2$  e b) 0,1 M  $\text{CuCl}_2$ . Na Figura 4.17 a) não foi possível observar nenhuma alteração na intensidade relativa dos picos  $218\text{ cm}^{-1}$  e  $640\text{ cm}^{-1}$  referentes ao  $\text{Cu}_2\text{O}$  quando a espessura dos filmes foi alterada de 600 nm para 850 nm. Porém, para a Figura 4.17 b) ocorreu uma forte redução na intensidade do pico  $640\text{ cm}^{-1}$ , quando a espessura passou de 600 nm para 1000 nm. Isso pode estar associado aos defeitos encontrados na rede cristalina.

#### 4.8 – Caracterização Óptica

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos através das medidas realizadas no espectrofotômetro. O espectrofotômetro nos fornece um espectro de reflectância *versus* comprimento de onda, e foi através destes espectros que se obteve os índices de refração ( $n$ ) e o *gap* para cada amostra. Foram realizadas varias medidas de reflectância, para filmes com diferentes espessuras depositados em ambas as concentrações de  $\text{CuCl}_2$ .

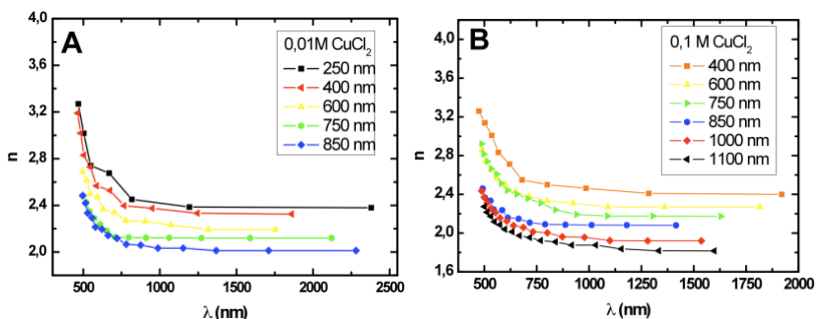


**Figura 4.18:** Espectro de reflectância de um filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sobre substrato de Au dopado com Cloro, para espessura de 1100 nm.

A figura 4.18 representa um exemplo destes espectros para um filme de espessura 1100 nm depositado em solução contendo 0,1 M de  $\text{CuCl}_2$ . Os outros espectros não serão mostrados aqui, mas se assemelham muito ao espectro apresentado nesta figura.

Cada espectro representa um padrão de interferência, entre o sinal refletido na interface ar-filme com o sinal refletido na interface filme substrato. Estes sinais refletidos podem sofrer interferência construtiva ou destrutiva. Cada ponto de máximo está associado a uma interferência construtiva e cada ponto de mínimos está associado a uma interferência destrutiva no espectro de reflectância como mostrado na figura 4.18.

Utilizaram-se as equações 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6 juntamente aos espectros para determinar o índice de refração em função do comprimento de onda da radiação incidente. A figura 4.19 representa os valores dos índices de refração dos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados com eletrólito contendo concentrações de  $\text{CuCl}_2$  igual a 0,01 M e 0,1 M respectivamente e diferentes espessuras.



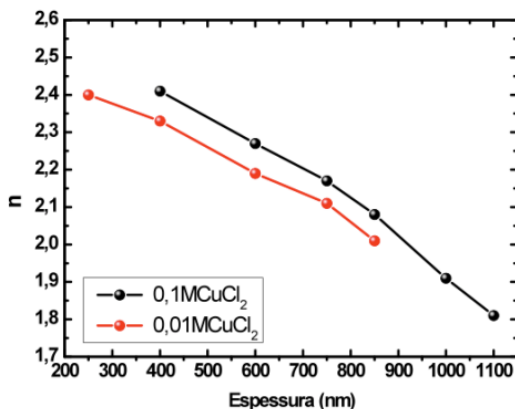
**Figura 4.19:** Índice de refração em função do comprimento de onda da radiação incidente para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados eletrólito contendo a) 0,01 M e b) 0.1 M de  $\text{CuCl}_2$  em função de diferentes espessuras.

Na figura 4.18, observa-se para comprimentos de onda menores que 500 nm uma diminuição na intensidade da reflectância e o desaparecimento das oscilações. Isso ocorre devido ao *gap* do semiconductor. A presença do *gap* também é observada nas figuras 4.19 a) e 4.19 b), com o aumento do índice de refração a medida que o comprimento de onda da radiação incidente se aproxima de 500 nm. O *gap* do  $\text{Cu}_2\text{O}$  estaria localizado em aproximadamente 474 nm [98].

A figura 4.20, está representando um resumo do comportamento dos gráficos apresentados nas figuras 4.19 a) e b), onde nota-se uma



dependência do índice de refração com a espessura, para os filmes depositados em ambiente com as duas concentrações de  $\text{CuCl}_2$  estudadas. Os índices de refração da figura 4.20 foram obtidos para comprimentos de onda de 1400 nm na figura 4.19 a) e b).



**Figura 4.20:** Índice de refração em função da espessura dos filmes para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com 0,1 M e 0,01 M de  $\text{CuCl}_2$  na solução e comprimentos de onda fixados em 1400 nm aproximadamente.

Nota-se que os índices de refração para espessuras idênticas, são sempre inferiores para filmes com menor quantidade de cloro incorporado do que para filmes com maior concentração deste dopante. É importante destacar ainda que para filmes depositados em ambas concentrações de  $\text{CuCl}_2$  no eletrólito, o índice de refração decresce com o aumento da espessura. Este comportamento também foi observado em filmes finos eletrodepositados de  $\text{Cu}_2\text{O}$  tipo - p [98]

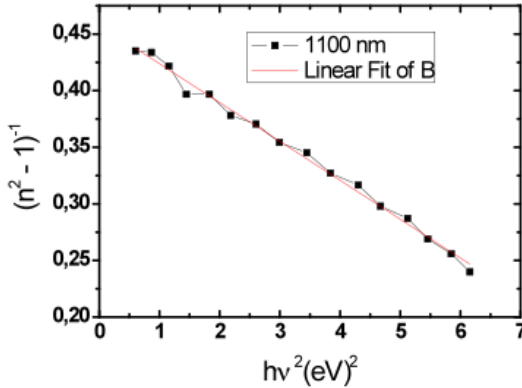
Para obter informações microestruturais, a dispersão no índice de refração foi analisada empregando o modelo de Wemple – DiDomenico [99].

A partir deste modelo, a diminuição do índice de refração com a espessura poderia estar associada com uma diminuição na desordem estrutural/atômica do material. Neste caso, a medida que os filmes crescem em espessura, passariam a ter uma melhor estequiometria, menos vacâncias e uma desordem menor.

No modelo de Wemple – DiDomenico a relação entre o índice de refração ( $n$ ) e a energia do fóton ( $h\nu$ ) é expressa pela equação:

$$(n^2 - 1)^{-1} = \frac{E_m}{E_d} - \frac{1}{E_d E_m} (h\nu)^2 \quad (4.4)$$

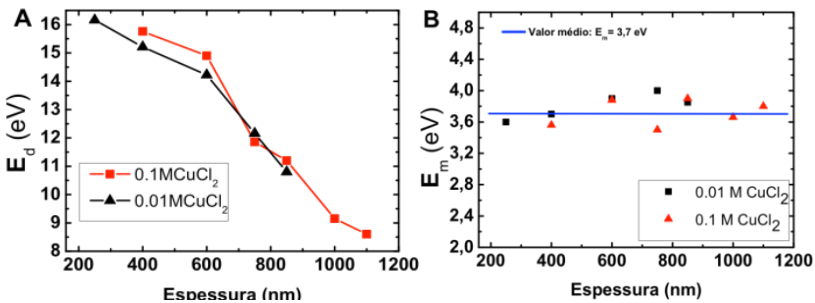
onde o parâmetro  $E_m$  é a energia do oscilador único que descreve a contribuição das transições entre bandas ao índice de refração, e o parâmetro  $E_d$  é a dispersão em energia que mede a intensidade das transições óticas entre as bandas.



**Figura 4.21:** Gráfico de  $(n^2 - 1)^{-1}$  vs  $(hv)^2$  para um filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com 1100 nm de espessura depositados com 0.1 M de  $\text{CuCl}_2$  acrescentado à solução de deposição.

A Eq. 4.4 pode ser linearizada, na qual o coeficiente linear e angular da reta representada no gráfico de  $(n^2 - 1)^{-1}$  vs  $(hv)^2$  da figura 4.21 são iguais a  $E_m/E_d$  e a  $(E_m E_d)^{-1}$ , respectivamente. Assim, para todos os filmes estudados foi feito um gráfico de  $(n^2 - 1)^{-1}$  vs  $(hv)^2$  como o da figura 4.21.

Os valores de  $E_d$  e  $E_m$  obtidos são representados em função da espessura dos filmes para os filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados com ambas concentrações de  $\text{CuCl}_2$  adicionadas à solução na figura 4.22.



**Figura 4.22:** Gráfico com os valores obtidos de a)  $E_d$  e b)  $E_m$ , denominados energia de dispersão e energia do oscilados respectivamente.

Segundo Wemple e DiDomenico [100], o valor de  $E_d$  estaria ligado à distribuição de cargas de cada célula unitária, conseqüentemente às ligações químicas. O fato de  $E_d$  estar relacionado com a distribuição de cargas na célula unitária, indicaria que a variação deste parâmetro estaria refletindo em variações na densidade de defeitos no material, como vacâncias de átomos ou átomos intersticiais. Deste modo, quanto maior a densidade de defeitos no material, maior seria o valor de  $E_d$ . [101, 102].

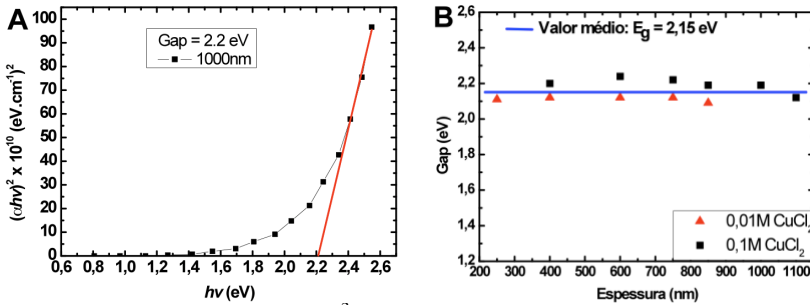
Em ambos os casos estudados, os resultados presentes na figura 4.22 a) indicam que quanto maior a espessura dos filmes, menor é o valor de  $E_d$ , e portanto, menor é a densidade de defeitos (como previsto no modelo). O valor mínimo de  $E_d$  encontrado para as amostras estudadas foi de aproximadamente 8,6 eV para filmes depositados em solução de 0,1 M  $\text{CuCl}_2$  e espessura de 1100 nm. Este valor é muito próximo do valor esperado de  $E_d$  para o  $\text{Cu}_2\text{O}$ , que é  $8,3 \pm 1,3$  eV e pode ser facilmente calculado utilizando a expressão empírica encontrada por Wemple e DiDomenico [98],

$$E_d = \beta N_e Z_a N_c. \quad (4.5)$$

Esta expressão é válida para cristais com uma única espécie de ânion, onde  $N_e$  é o número efetivo de elétrons de valência por ânion,  $N_c$  é o número de coordenação do vizinho mais próximo para o cátion,  $Z_a$  é a valência do ânion, e o parâmetro  $\beta$  apresenta dois valores:  $\beta = 0,26 \pm 0,04$  eV para óxidos iônicos e  $\beta = 0,37 \pm 0,05$  eV para cristais covalentes. Para o  $\text{Cu}_2\text{O}$  os parâmetros descritos acima são:  $\beta = 0,26 \pm 0,04$  eV,  $N_e = 8$ ,  $N_c = 2$  e  $Z_a = 2$ , e de acordo com a Eq. 4.5,  $E_d$  fica igual a  $8,3 \pm 1,3$  eV. Contudo, conforme os filmes vão crescendo os valores de  $E_d$  diminuem, tendendo a se aproximar do valor calculado teoricamente, como ocorre na figura 4.22. Este resultado permitiria a interpretação de que à medida que as camadas vão crescendo o filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  estaria sendo formado com menos defeitos. Este fato poderia ocorrer também devido a desordem causada no início do crescimento do filme (próximo ao substrato), ou seja, à medida que o filme cresce, ele se ordenaria, originando uma estrutura cristalina com menos defeitos. A figura 4.22 b) representa os valores de  $E_m$  para filmes depositados em solução com ambas as concentrações de  $\text{CuCl}_2$ . Para ambos os casos poderia ser assumido um valor médio de  $E_m$  igual a 3,7 eV (figura 4.22 b). A energia do oscilador ( $E_m$ ) também pode ser calculada usando a

energia do *gap*, conforme proposto por Wemple e DiDomenico [98], através da relação  $E_m = (1.53 \pm 0.05) E_g$  que daria um valor de  $E_m$  da ordem de 3,3 eV, para o *gap* do  $\text{Cu}_2\text{O}$  de 2,17 eV. Este valor estaria abaixo do estimado acima de 3,7 eV. Porém os valores de  $E_m$  não dependem de fatores como a espessura dos filmes, então pouco podem ser relacionados e comparados com resultados anteriores.

A partir do método de Tauc e segundo os procedimentos explicados na seção 3.3.1 foram obtidos os valores dos *gaps* dos filmes estudados.



**Figura 4.23:** A) Gráfico de  $(ahv)^2$  vs.  $hv$  extrapolado em zero, onde obteve-se o valor do  $E_g$ . B) Gráfico dos valores de  $E_g$  vs. espessura dos filmes, para filmes depositados em concentrações de  $\text{CuCl}_2$  igual a 0,01 M e 0,1 M.

A figura 4.23 mostra um exemplo de um gráfico de  $(ahv)^2$  vs.  $hv$  extrapolado em zero, na qual foi possível a determinação do  $E_g$  para um filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com 1000 nm de espessura e depositado com solução de 0,1 M de  $\text{CuCl}_2$ . Os outros gráficos referentes às demais espessuras não são apresentados aqui, porém seguem o mesmo comportamento apresentado na figura 4.23.

A partir de gráficos como o da figura 4.23 a), obteve-se todos os valores de  $E_g$  para as amostras de diferentes espessuras e concentrações de  $\text{CuCl}_2$  igual a 0,01 M e 0,1 M de  $\text{CuCl}_2$ . A figura 4.23 b) representa os valores de  $E_g$ , em função da espessura dos filmes para as diferentes concentrações de  $\text{CuCl}_2$ .

Nota-se que os valores de  $E_g$  em função da espessura são muito próximos, para ambas as concentrações de  $\text{CuCl}_2$ . Em filmes depositados em ambas as concentrações de  $\text{CuCl}_2$ , os valores para o *gap* de energia não variaram significativamente, permanecendo aproximadamente constante em 2,15 eV. Este é o valor aproximado do *gap* para um semiconductor de  $\text{Cu}_2\text{O}$  não dopado. Este resultado, pode

estar relacionado ao fato de não haver também indícios de *stress* na estrutura cristalina do filme como foi observado pela não variação dos parâmetros de rede calculados na seção 4.3.



## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta tese foram preparados filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopados com cloro através do processo de eletrodeposição potencioestática. A ênfase deste estudo se concentrou em determinar as características estruturais e ópticas destes filmes.

As medidas elétricas ficaram limitadas em determinar o caráter n do semicondutor estudado. As medidas de  $I_xV$  e  $C_xV$  constataram que realmente o  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado com cloro se comporta como um semicondutor do tipo n, conforme ilustrado nas medidas da Figura 4.3 b). Portanto, tudo leva a crer que o cloro poderia introduzir níveis de energia na banda proibida próximo ao fundo da banda de condução.

No entanto, um estudo detalhado da condutividade elétrica não pôde ser elucidada. Foram realizadas também, medidas de condutividade elétrica, porém, não foram conclusivas sobre o valor exato da condutividade para os filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopados com cloro. Tais medidas não foram conclusivas, pois as camadas testadas apresentaram valores de condutividade muito elevados ou então muito reduzidos. Este fato poderia ser explicado pela presença de curto circuitos entre os contatos em regiões com defeitos macroscópicos. Para resolver este problema será necessário depositar camadas dopadas com Cl por longos tempos, obtendo assim camadas mais espessas. Outra forma seria reduzir drasticamente a área dos contatos para formar estruturas metal/ $\text{Cu}_2\text{O}$ -Cl/metal mais resistentes a formação de curto circuito. A medida da condutividade elétrica de camadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Cl de forma sistemática é uma das etapas previstas para a continuidade deste trabalho de pesquisa no LFFS.

Do ponto de vista estrutural, a influência do cloro foi muito significativa. Para filmes depositados em baixa concentração de cloro no eletrólito (0,01 M), foram observados as seguintes características:

- i) Crescimento de grãos únicos da interface  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Au até a superfície,
- ii) Textura predominante dos filmes na direção [111], crescendo rapidamente nos instantes iniciais e estabilizando em valores próximos a 90% para espessuras mais elevadas.
- iii) Parâmetro de rede praticamente constante ao longo do crescimento das camadas com valor de 4.27 Å, valor esse encontrado na literatura para o  $\text{Cu}_2\text{O}$ , indicando não haver indícios de *stress* na estrutura cristalina.

Por outro lado, para filmes depositados em alta concentração de cloro na solução (0,1 M), foi constatado as seguintes características:

- i) Os filmes apresentaram uma estrutura policristalina, com nucleações sucessivas dos grãos ao longo do crescimento.
- ii) Um crescimento dos filmes na direção [200] lentamente com a espessura foi observado, com tendência a estabilizar em aproximadamente 80%.
- iii) Parâmetro de rede constante com a espessura e igual ao observado para filmes com baixa concentração de cloro.
- iv) Um indício de *twin plane* foi encontrado nas imagens de HRTEM, nas difrações de elétrons e em análises de DRX.

Estes resultados contrastam significativamente com resultados obtidos recentemente no laboratório (LFFS) para filmes de Cu<sub>2</sub>O tipo p preparados sem dopantes, em substrato de Au e em pHs próximos de 10 [98]. Nestes filmes, o parâmetro de rede aumenta de 4,232 para 4,238 Å, diferindo do valor previsto para o parâmetro de rede do Cu<sub>2</sub>O sem dopagem (4,27 Å) indicando a presença *stress* na estrutura cristalina.

Analisando as características ópticas investigadas através de espectros de reflectância, observa-se que os índices de refração apresentaram valores sempre decrescentes com a espessura. O mesmo acontece para o parâmetro  $E_d$ , sendo que, para espessuras menores apresenta valores próximos a 16 eV e decresce quase linearmente até valores próximo do esperado para o Cu<sub>2</sub>O (8,3 eV). Mais uma vez, estes resultados diferem dos obtidos para filmes de Cu<sub>2</sub>O tipo p sem dopantes, apresentando valores mais elevados de  $E_d$  no início do crescimento e estabilizando em aproximadamente 14 eV para espessuras de até 1200 nm.

Mais um resultado importante a ser comparado entre os filmes dopados com cloro e não dopados é a dependência do *gap* com a espessura. Para as camadas dopadas com cloro, o *gap* é levemente superior para filmes depositados com maior concentração de cloro na solução. Em ambos os casos não há uma dependência significativa com a espessura. Já em camadas de Cu<sub>2</sub>O tipo p não dopadas, o *gap* decresce com a espessura, seguindo a tendência inversa do que foi observado para o parâmetro de rede destes filmes. Em outras palavras, o aumento do parâmetro de rede nos filmes não dopados foi seguido por uma redução na energia do *gap* (sendo inversamente proporcionais). Pelo contrário, em filmes dopados com cloro não foi observada uma variação no parâmetro de rede, o mesmo acontecendo para o *gap*, em função da espessura.

No caso dos filmes de Cu<sub>2</sub>O não dopados, a interpretação dada



para o comportamento do parâmetro de rede, do *gap* e do  $E_d$ , seria de que a densidade de vacâncias de Cu estaria diminuindo à medida que a superfície de crescimento do óxido se afasta da influência da interface  $\text{Cu}_2\text{O-Au}$ , e em filmes espessos a densidade de defeitos seria alta o suficiente para manter o valor de  $E_d$  elevado.

Para os filmes dopados com cloro a incorporação atuaria de forma a manter o parâmetro de rede constante, evitando que a estrutura sofresse uma relaxação que resultasse na variação da energia do *gap*.

A presença de cloro nos defeitos explicaria os valores baixos de  $E_d$  e a redução da densidade de vacâncias com a espessura. Tais resultados concordam com o que foi investigado por medidas de GD-OES onde a concentração de Cl em ambos os casos, (0,5 e 1,0 at.%), decresce à medida que o filme se torna mais espesso. Ou seja, quando o filme se torna mais espesso existem menos defeitos, por isso a concentração de átomos de cloro nos filmes diminuiria, já que não teria mais espaço onde esses átomos possam se acomodar na estrutura.



## 6. PRESPECTIVAS FUTURAS

A eletrodeposição poderia ser explorada na produção de nanofios de  $\text{Cu}_2\text{O}$  em matrizes nanoporosas de policarbonato ou de alumina. A técnica de produção de nanoporos em alumínio anodizado é dominada pelo LFFS [103, 104, 105] assim como a eletrodeposição de materiais magnéticos nestas matrizes. Tanto a eletrodeposição quanto o processo de anodização são procedimentos de fácil controle dos parâmetros de deposição, não exigindo grandes investimentos com equipamentos e insumos, além de resultar em boa reprodutibilidade das propriedades.

A partir da eletrodeposição de nanofios de óxidos semicondutores vislumbra-se ainda a produção e o estudo de nanojunções semicondutor/metal ou nanoheterojunções. Estruturas com esta dimensionalidade são próprias para o estudo dos efeitos de corrente polarizada por spin. Tais estudos em sistemas semicondutores estão em expansão e são de grande aplicação prática no campo da spintrônica, em memórias magnéticas baseadas na inversão magnética pelo efeito de transferência de torque pela injeção de corrente polarizada em spin [10].

Além disso, a construção de um sistema fotovoltaico a partir de homojunções pn de óxido de cobre pode ser realizada através deste estudo. Porém é importante ainda, ter um controle máximo dos parâmetros de deposição, como pH, temperatura, potencial e corrente, aumentando a reprodutividade destes sistemas.

Outra opção interessante, seria ampliar os estudos de dopagem com cloro ou então utilizar outros dopantes para melhorar cada vez mais a aplicabilidade deste material na indústria eletrônica.



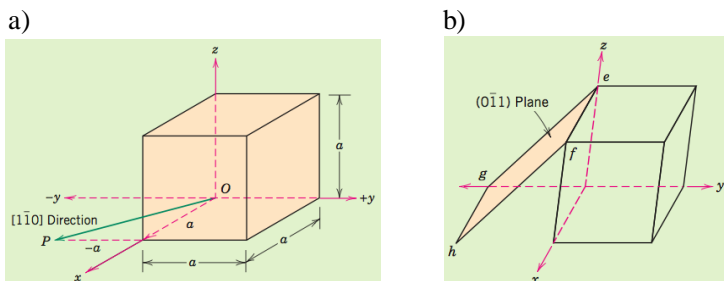
## APÊNDICE A:

### Conceitos Básicos

Se tratando de materiais cristalinos, com freqüência se torna necessário definir planos cristalográficos de átomos ou então uma direção cristalográfica específica. Tomando como base uma célula unitária com os eixos cartesianos  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , foram estabelecidas convenções de identificação onde três números inteiros ou índices são utilizados para designar as direções e os planos.

Uma direção cristalográfica é definida como um vetor e os três índices que representam este vetor são colocados entre colchetes, assim:  $[uvw]$ .

Para cada um dos três eixos irão existir coordenadas positivas e negativas, da mesma forma, também são possíveis índices negativos, representados mediante uma barra sobre o índice apropriado ou sinal de menos. Por exemplo, a direção  $[1-10]$  teria uma componente na direção  $-y$ , como é representado na célula unitária mostrada na figura 0.1 a).



**Figura 0.1:** a) direção  $[1-10]$  dentro de uma célula unitária cúbica, e b) representação do plano  $(0-11)$ , onde o ponto  $g$  é o ponto de interseção do plano  $(0-11)$  com o eixo  $-y$ .

Para algumas estruturas cristalinas, varias direções não paralelas com índices diferentes são equivalentes, isto significa que o espaçamento entre os átomos ao longo de cada direção é o mesmo. Por exemplo, em cristais cúbicos, todas as direções representadas pelos seguintes índices são equivalentes:  $[100]$ ,  $[-100]$ ,  $[010]$ ,  $[0-10]$ ,  $[001]$  e  $[00-1]$ . Por conveniência, as direções equivalentes são agrupadas em uma família, que é representada entre colchetes angulados assim:  $\langle 100 \rangle$ .

Em todos os sistemas cristalinos, exceto o sistema cristalino hexagonal, os planos cristalográficos são representados por três índices de Miller conforme (hkl). Uma interseção de um plano com um ou mais eixos do lado negativo da origem dos eixos é indicada por um sinal de menos ou uma barra posicionada sobre o índice apropriado como mostra a figura 0.1 b). Uma família de planos contém todos aqueles planos que são cristalograficamente equivalentes, ou seja, que possuem o mesmo empacotamento atômico. Por exemplo, em cristais cúbicos, os planos (111), (-1-1-1), (-111), (1-1-1), (11-1), (-1-11), (-11-1) e (1-11) pertencem todos a família {111} [57].

---

**APÊNDICE B:**

O Apêndice B trata de citar alguns aspectos que foram importantes para a conclusão e o desenvolvimento deste doutoramento, mas que não puderam ser colocados nesta Tese. É importante citar que foi desenvolvido paralelamente a este trabalho, outro projeto na Fondazione Bruno Kessler – Itália, durante o período de 1 ano. Este projeto se concentrou na produção e caracterização de um microgerador termoeletrico baseado no Efeito Seebeck. Abaixo estão relacionados os artigos publicados a respeito desta pesquisa:

S. Pelegrini ; A. Adami ; C. Collini ; P. Conci ; L. Lorenzelli ; A. A. Pasa; Simulation, design and fabrication of a planar micro thermoelectric generator; Proc. SPIE 8763, *Smart Sensors, Actuators and MEMS VI*, 876322, May 17, Grenoble, France, 2013  
[doi:10.1117/12.2017238](https://doi.org/10.1117/12.2017238)

S. Pelegrini, A. Adami, C. Collini, P. Conci, L. Lorenzelli, A. A. Pasa; Development of a Low Cost Planar Micro Thermoelectric Generator; Lecture Notes in Electrical Engineering; *Sensors and Microsystems*; Volume 268, pp 267-271, Brescia, Italy, 2014  
[doi:10.1007/978-3-319-00684-0\\_51](https://doi.org/10.1007/978-3-319-00684-0_51)

S. Pelegrini, A. Adami, C. Collini, P. Conci, C. I. L. de Araújo, V. Guarnieri, S. Güths, A. A. Pasa, L. Lorenzelli; Development and characterization of a microthermoelectric generator with plated copper/constantan thermocouples; *Microsystem Technologies*; Springer; 2013  
[doi:10.1007/s00542-013-1993-7](https://doi.org/10.1007/s00542-013-1993-7)





## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] A. Filippetti and V. Fiorentini, Coexistence of ionic and metallic bonding in noble metal oxides, *Physical Review B*, **72**, 035128 (2005)
- [2] H. Raebiger, S. Lany, and A. Zunger, Origins of the p-type nature and cation deficiency in  $\text{Cu}_2\text{O}$  and related materials, *Physical Review B*, **76**, 045209 (2007)
- [3] S. N. Kale, *et al. Appl. Phys. Lett.* **82**, 2100 (2003)
- [4] D. O. Scanlon and G. W. Watson; Undoped n-type  $\text{Cu}_2\text{O}$ : Fact or Fiction, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2582-2585. August (2010)
- [5] V. Figueiredo, E. Elangovan, G. Goncalves, P. Barquinha, L. Pereira, N. Franco, E. Alves, R. Martins, E. Fortunato, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 3949.447. (2008)
- [6] Y. S. Lee, M. T. Winkler, S. C. Siah, R. Brandt, T. Buonassisi, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 192115. (2011)
- [7] H. C. Lu, C. L. Chu, C. Y. Lai, Y. H. Wang, *Thin Solid Films*. **517**, 4408, (2009)
- [8] A. Y. Oral, E. Mensur, M. H. Aslan, E. B. Basaran, *Mater. Chem. Phys.* **83**, 140. (2004)
- [9] M. Ichimura, Y. Song, *J. Appl. Phys.* **50**, 051002. (2011)
- [10] R. M. Liang, Y. M. Chang, P. W. Wu, P. Lin, *Thin Solid Films* **518**, 7191. (2010)
- [11] Musselman, A. Wisnet, D. C. Iza, H. C. Hesse, C. Scheu, J. L. MacManus-Driscoll, L. Schmidt-Mende, *Adv. Mater.* **22**, E254. (2010)
- [12] L. C. Wang, *et al. Thin Solid Films*, **515**, 3090 (2007).
- [13] S. Bijani, L. Martinez, M. Gabás, E. A. Dalchieleand J.-R. Ramos-Barreto. *J. Phys. Chem. C* **113**, 19482-19487. (2009).
- [14] TUMELERO, Milton, A. Desenvolvimento de um sistema de medidas de Transporte de Cargas em Função da Temperatura em Semicondutores. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Elétrica – UFSC (2010)
- [15] S. Wu, Z. Yin, Q. He, G. Lu, X. Zhoua and H. Zhang, Electrochemical deposition of Cl-doped n – type  $\text{Cu}_2\text{O}$  on reduced graphene oxide electrodes, *J. Mater. Chem*, **21**, 3467–3470 (2011)
- [16] X. Han, K. Han, and M. Tao, n-Type  $\text{Cu}_2\text{O}$  by Electrochemical Doping with Cl, *Electrochemical and Solid State Letters*, **12**, (4)

- 
- H89–H91 (2009)
- [17] X. Han, K. Han, and M. Tao, Characterization of Cl-doped n-type  $\text{Cu}_2\text{O}$  prepared by Electrodeposition, *Thin solid Films*, **518**, 5363-5367 (2010)
- [18] H. Ohno, Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic, *Science* **281**, 951 – 955, (1998)
- [19] G. A. Prinz, Magnetoelectronics, *Science* **282**, 1660 – 1663 (1998)
- [20] E. W. Bohannon, M. G. Shumsky, and J. A. Switzer, Epitaxial Electrodeposition of Copper (I) Oxide on Single-Crystal Gold (100), *Chem. Mater.* **11**, 2289-2291 (1999)
- [21] A. A. Vertegel, M. G. Shumsky, and J. A. Switzer, Electrochemical Growth of a  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PbS}$  Epitaxial Heterojunction on Single Crystal Au (100), *Chem. Mater.* **12**, 596- 598 (2000)
- [22] J. K. Barton, A. A. Vertegel, E. W. Bohannon, and J. A. Switzer, Epitaxial Electrodeposition of Copper (I) Oxide on Single-Crystal Copper, *Chem. Mater.* **13**, 952- 959 (2001)
- [23] J. A. Switzer, R. Liu, E. W. Bohannon and F. Ernst, Epitaxial Electrodeposition of a Crystalline Metal Oxide onto Single-Crystalline Silicon, *J. Phys. Chem. B*, **106**, No. 48, (2002)
- [24] Longcheng Wang and Meng Tao, Fabrication and Characterization of p-n Homojunctions in Cuprous Oxide by Electrochemical Deposition, *Electrochem. and Sol. State Letters*. **10**, H248 – H250 (2007)
- [25] L. C. Olsen, F.W. Adis and W. Miller, *Sol. Cells*. **7**, 247 – 279 , (1982)
- [26] K. Han, M. Tao, Electrochemically deposited p-n homojunction cuprous oxide solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **93** (2009)
- [27] R. G. Delatorre, M. L. Munford, R. Zandonay, A. A. Pasa, W. Schwarzacher, M.S. Meruvia and I.A. Hümmelgen, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 233504 (2006)
- [28] R.G. Delatorre, M.L. Munford , V. Stenger, A. A. Pasa. W. Schwarzacher, M. S. Meruvia and I.A. Hümmelgen, *J. Appl. Phys.* **99**, 08704 (2006)
- [29] E. Fortunato, P. Barquinha, and R. Martins, Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances, *Adv. Mater.* (2012), **24**, 2945 – 2986

- 
- [30] A. Paracchino, V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel, and E. Thimsen, Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction, *Nature Materials*, **10**, 456–461 (2011)
- [31] L. Liao, B. Yan, Y. F. Hao, G. Z. Xing, J. P. Liu, B. C. Zhao, Z. X. Shen, T. Wu, L. Wang, J. T. L. Thong, C. M. Li, W. Huang, and T. Yu, P-type electrical, photoconductive, and anomalous ferromagnetic properties of Cu<sub>2</sub>O nanowires, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 113106 (2009)
- [32] Deng S., Tjoa V., Fan HM., Tan HR., Sayle DC., Olivo M., Mhaisalkar S., Wei J., Sow CH. Reduced graphene oxide conjugated Cu<sub>2</sub>O nanowire mesocrystals for high-performance NO<sub>2</sub> gas sensor. *J. Am. Chem Soc.*, **14**; 134 (10): 4905 – 17 (2012)
- [33] D. O. Scanlon, B. J. Morgan, and G. W. Watson, Acceptor Levels in p-Type Cu<sub>2</sub>O: Rationalizing Theory and Experiment, *PRL* **103**, 096405 (2009)
- [34] I. S. Brandt, E. Lima, M. A. Tumelero, J. J. S. Acuña, A. D. C. Viegas, R. D. Zysler, and A. A. Pasa, Magnetic Characterization of Co Doped Cu<sub>2</sub>O Layers, *IEEE Transactions on Magnetics*, **47**, No. 10, 2640-2642, (2011)
- [35] J. N. Nian, C. C. Tsai, *et al.* Elucidating the Conductivity-Type Transition Mechanism of p-Type Cu<sub>2</sub>O Films from Electrodeposition, *Journal of The Electrochemical Society*, **156** (7) H567-H573 (2009)
- [36] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, R. Vasanthi, Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu<sub>2</sub>O substrate. *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006)
- [37] S. Haller, J. Jung, J. Rousset, D. Lincot, Effect of electrodeposition parameters and addition of chloride ions on the structural and optoelectronic properties of Cu<sub>2</sub>O, *Electrochimica Acta*, **82** (2012) 402–407.
- [38] A. Soon, X.-Y. Cui, B. Delley, S.-H. Wei, and C. Stampfl, *Phys. Rev. B* **79**, 035205 (2009).
- [39] LEÃO, C. R. Propriedades eletrônicas de Nanofios semicondutores, Universidade de São Paulo, Instituto de Física – SP, Tese de doutorado, (2008).
- [40] Q. Bai, W. Wang, Q. Zhang, and M. Tao, n-type doping in Cu<sub>2</sub>O with F, Cl, and Br: A first-principles study, *Journal of*

- 
- Applied Physics*, **111**, 023709 (2012)
- [41] I. S. Brandt, V. Stenger, V. C Zoldan, J. J. S Acuña, D. L da Silva, A. D. C Viegas, A. A. Pasa, Surface Roughness and Structure of Electrodeposited Cu<sub>2</sub>O Layers on Si Substrates. *Topics in Catalysis*, **54**, p. 97-100, (2011).
- [42] DELATORRE, Rafael G. Transistor de Base Metálica tipo-p Eletrodepositado. Tese de Doutorado. Departamento de Física – UFSC (2007)
- [43] MUNFORD Maximiliano L. Eletrodeposição de nanoestruturas metálicas em silício monocristalino. Tese de Doutorado, Departamento de Física UFSC (2002)
- [44] STENGER, Vagner. Rugosidade Superficial de camadas eletrodepositadas de óxido de cobre. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica UFSC, (2008)
- [45] I. S. Brant, C. I. L. de Araujo, V. Stenger, R. G. Delatorre, and A. A. Pasa, *Electrochemical Soc.*, **14** (1) 413-419 (2008)
- [46] ZANDONAY, Ricardo. Preparação e caracterização de filmes finos de cobalto em silício tipo p. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC, (2007)
- [47] M. Palomar-Pardave, M. Miranda-Hernandez, I. Gonzalez et al, *Surface Science* **399** (1) 80-95 (1998)
- [48] G. Papadimitropoulos, N. Vourdas, V. Em. Vamvakas, D. Davazoglou. *Thin Solid Films* **515** (2006)
- [49] FIORI, Márcio. A. Dissertação de Mestrado – Eletrodeposição de Níquel em Silício Tipo n Monocristalino. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Física UFSC (2000)
- [50] Southampton Electrochemistry Group, Instrumental Methods In Electrochemistry. Southampton: Horwood Publishing Ltd., 443p (2001)
- [51] A. A. Pasa, M. L. Munford, Electrodeposition – Encyclopedia of Chemical Processing. New York: Dekker Encyclopedia, p.821-832 (2006)
- [52] DELATORRE, Rafael G. Filmes de Óxidos de Metais de Transição preparada por Eletrodeposição. Exame de qualificação de doutorado, Departamento de Física – UFSC (2005)
- [53] J. Robertson, *European Physical Journal Applied Physics* **28**, 265 (2004).

- 
- [54] F. Wright and J. S. Nelson, *Journal of Applied Physics* **92**, 5849 (2002).
- [55] P. D. Trana, S. K. Batabyala, S. S. Pramanab, J. Barberb, L. H. Wong, S. C. J. Loob, Cuprous Oxide/ reduced Graphene Oxide (Cu<sub>2</sub>O/rGO) Composite PhotoCatalyst for Hydrogen Generation: Employing rGO as Electron Acceptor to Enhance Photocatalytic Activities and Stability of Cu<sub>2</sub>O, *Nanoscale*, **4**, 3875-3878, (2012)
- [56] Callister, W. D., Rethwisch, D. G. Materials science and engineering: an introduction, 8th ed, John Wiley & Sons, (2009)
- [57] Ashcroft, N. W., Mermin, D. N. Solid State Physics, Sea Harbor Drive, Orlando, FL, 1th ed, (1976)
- [58] D. Williams, C. Carter, Transmission Electron Microscopy – Basics I, Plenum Publishing corporation, New York, (1996)
- [59] C. Giacomazzo, H. L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, *Fundamentals of Crystallograpy*, 2 ed., Oxford University, New York, (2002)
- [60] D. Williams, C. Carter, Transmission Electron Microscopy – Diffraction II, Plenum Publishing corporation, New York, (1996)
- [61] I. Tomov, M. Adamik, P. B. Barna, Texture, twinning and secondary extinction of vacuum deposited silver thin films, *Thin Solid Films*, **371**, 17 – 27 (2000)
- [62] D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maccato, E. Tondello, O. I. Lebedev, and G. Van Tendeloo. CVD of Copper Oxides from a  $\beta$  - Diketonate Diamine Precursor: Tailoring the Nano-Organization, *Crystal Growth & Design*, Vol. 9, No. 5, (2009)
- [63] BRANT, Iuri S. Eletrodeposição de filmes finos de Cu<sub>2</sub>O dopados com Co. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Elétrica – UFSC (2010)
- [64] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, 5ª ed., Rio de Janeiro: John Wiley & Sons, Inc, (1978)
- [65] Rui M. G. Castro, Energias Renováveis e Produção Descentralizada INTRODUÇÃO À ENERGIA FOTOVOLTAICA, UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA, INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO DEEC / Área Científica de Energia. Maio de 2008 (edição 2.2).
- [66] ANTENOR, J. P. M., Estudo da evolução da textura cristalografica em alumínio comercialmente puro processado

- 
- por extrusão angular em canal (EAC), Universidade Federal do Rio de Janeiro, (2011)
- [67] Cornelis Klein and Barbara Dutrow; *Manual of Mineral Science*; 23 edition; John Wiley & Sons; 716 pg. (2007)
- [68] BRANDT, Iuri Stefani. Propriedades Ópticas e Estruturais de Filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Qualificação de doutorado. Departamento de Física, PPGF – UFSC, Florianópolis (2012)
- [69] CULLITY B. D, *Elements of X-Ray Diffraction*, ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, (1956)
- [70] RESENDE, Sérgio M. *Materiais e dispositivos eletrônicos*, 2 ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, (2004)
- [71] BOLDO Emerson. M. Estudo de Filmes Finos e Multicamadas Metálicas por Difractometria de Raio-X, Dissertação de mestrado. Departamento de Física – UFSC, (2000)
- [72] CAMPOS, Cristiani. S. Metodologia para a medida de espessura de filmes finos: Construção de curvas de calibração para a razão – K determinada com a técnica Microsonda eletrônica e simulações Monte Carlo, contra espessuras medidas com RBS. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física – UFRGS, Porto Alegre, (1999)
- [73] GOLDSTEIN, Joseph. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*: Springer US, Third Edition 689 p. (2003)
- [74] LIMA, Luiz Carlos de. Produção e caracterização de estruturas magnéticas eletrodepositadas sobre substratos nanoestruturados. Proposta de Tese. Exame de qualificação de doutorado em Engenharia Metalurgia e de Materiais. COPPE/ UFRJ (2006)
- [75] Reed, S. J. B, *ELECTRON MICROPROBE ANALYSIS AND SCANNING ELECTRON MICROSCOPY IN GEOLOGY*, second edition, Published in the United States of America by Cambridge University Press, New York, (2005).
- [76] K. D. Schroder, *Semiconductor Material and Devices Characterization*, 3<sup>a</sup> ed, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, (2005)
- [77] Disponível em <http://www.shimadzu.com/an/industry/electronic/electronic/e801ci00000004sy.htm> > Acessado em 20/01/2014
- [78] Peter Y. Yu and Manuel Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, 4th Edition, Springer, (2005)

- 
- [79] Y. L. Liu, Y. C. Liu, *et al.*, The structural and optics properties of Cu<sub>2</sub>O films electrodeposited on different substrates. *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 44-49 (2005)
- [80] V. Kumar, S. K. Sharma, *et al.*, Band gap determination in thick films from reflectance measurements. *Optical Materials*, **12**, 115-119 (1999)
- [81] A. A. Ogwu, E. Bouquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan and F. Placido, The influence of rf power and oxygen flow rate during deposition on the optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering, *Journal of Physics D: Applied Physics* **38** (2005)
- [82] I. A. Balamurugan and B. R. Mehta; *Physical Review B* **69**, 165419 (2004)
- [83] E. H. RODERICK, *Metal-Semiconductor Contacts*. Londres: Oxford University Press, 201p (1980)
- [84] S. M. SZE, *Physics of Semiconductor Devices*. Nova York: Wiley – Interscience, 812p (1969)
- [85] MONCH W. *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. 2th ed. Berlin: Springer, 442p (1995)
- [86] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany and the U.S. Department of Commerce on Behalf of the United States (2007).
- [87] Z. Wang, H. Wang, L. Wang, L. Pan. Controlled synthesis of Cu<sub>2</sub>O cubic and octahedral nano- and microcrystals, *Cryst. Res. Technol.* **44**, (2009)
- [88] L. Liao, B. Yan, Y. F. Hao, *et al.* P-type electrical, photoconductive, and anomalous ferromagnetic properties of Cu<sub>2</sub>O nanowires, *Applied Physics Letters*, **94** (2009)
- [89] M. T. S. Nair, *et al.* *Applied Surface Science*, **150** (1999)
- [90] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2 ed., New York: Interscience, (1963)
- [91] CrystalMaker Software Ltd. *Elements, Atomic Radii and the Periodic Table*
- [92] G. Thomas, M. J. Goringe, *Transmission Electron Microscopy of Materials*; John Wiley & Sons: New York, p 92. (1979)
- [93] I. Tomov, M. Adamik, P. B. Barna, Texture, twinning and secondary extinction of vacuum deposited silver thin films,

- 
- Thin Solid Films*, 371, 17, (2000)
- [94] S. Suzuki and K. Kakit, A Comparative Study of GDOES, SIMS and XPS Depth Profiling of Thin Layers on Metallic Materials, *Journal of Surface Analysis*, **12**, 2, 174 – 177 (2005)
- [95] H. Solache-Carranco, G. Juárez-Díaz, M. Galván-Arellano, J. Martínez-Juárez, G. Romero Paredes and R. Peña-Sierra, Raman Scattering and Photoluminescence Studies on Cu<sub>2</sub>O, 5th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE), (2008)
- [96] H. F. Goldstein, Dai-sik Kim, Peter Y. Yu and L. C. Bournet, Raman study of CuO single crystals, *Physical Review B*, Volume **41**, 10, 1, April (1990)
- [97] PELEGRINI, Silvia. PRODUÇÃO DE SEMICONDUTORES DE ÓXIDO DE COBRE TIPO – N ELETRODEPOSITADOS, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica – UFSC, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, Florianópolis, (2010)
- [98] BRANDT, Iuri S. Propriedades relacionadas às vacâncias de Cu em filmes eletrodepositados de Cu<sub>2</sub>O e Emissão de pares pósitron-eletron correlacionados de superfícies. Tese de doutorado. Departameto de Física, PPGF – UFSC, Florianópolis, (2013).
- [99] E. R. Skordeva, The dispersion energies Wemple – DiDomenico in Chalcogenide films based on Ge-As (Sb)-S (Se). *Journal of Optoelectronics and Advanced Material*, **1**, p. 43-47, (1999)
- [100] S. H. Wemple and M. DiDomenico, *Phys. Rev. B*, **3**, 4 (1971)
- [101] A. L. J. Pereira, and J. H. D. da Silva, Journal of Non-Crystalline Solids **354**, 52-54 (2008)
- [102] M. M. El-Nahass, A. M. Farag, K. F. Abd El-Rahman, and A. A. Darwish, Optics and Laser Technology, **37**, 7 (2005)
- [103] ERSCHING, Kleber, MOLDES DE ALUMINA POROSA E PRODUÇÃO DE NANOFIOS DE Fe<sub>100-X</sub> Ni<sub>X</sub> POR TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS. Tese de doutorado; Departamento de Física; PPGF – UFSC, Florianópolis, (2013)
- [104] DORICO, Erildo. Eletrodeposição de materiais nanoestruturados em matrizes de alumina porosa. Tese de doutorado; Departamento de Engenharia Mecânica; PGMAT – UFSC, Florianópolis, (2010)



- 
- [105] FERNANDES T. R, PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MAGNÉTICAS DE NANOFIOS ELETRODEPOSITADOS EM MATRIZ NANOPOROSA. Dissertação de mestrado; Programa de Pós – Graduação em Física – PPGFSC – UFSC, Florianópolis, (2013).