

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA ELÉTRICA**

**ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE Cu_2O DOPADOS
COM Co**

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

IURI STEFANI BRANDT

Florianópolis, Julho de 2010.

**ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE Cu_2O
DOPADOS COM Co**

IURI STEFANI BRANDT

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

Carlo Requião da Cunha, Phd
Orientador

André Avelino Pasa, Dr
Co-Orientador

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

Banca Examinadora:

Carlo Requião da Cunha, Phd
Presidente

André Avelino Pasa, Dr

Carlos Renato Rambo, Dr

José Humberto Dias da Silva, Dr

Dedico este trabalho aos
meus avós, os quais sempre tive
como exemplos de grande
sabedoria e caráter.

Agradecimentos

Aos meus avós, Werner, Gisela, Adolfo e Santa Irias, pelos momentos mais felizes de minha infância e por me repassarem valiosos conhecimentos que foram de suma importância para minha formação pessoal e profissional.

Aos meus pais, Dalmar e Arlete, que sempre me incentivaram e se dedicaram ao máximo em me ajudar e dar apoio em momentos de dificuldade.

Ao meu irmão, Igor, pelo constante apoio e por sua presença ser sempre um motivo de alegria.

À minha namorada, Bruna, que sempre esteve ao meu lado demonstrando amor e afeto.

Aos meus tios e primos, em especial ao Tio Arno, pelos quais tenho profunda gratidão por todos os momentos de alegria e pelo grande apoio que me deram.

Ao meu professor e co-orientador André Avelino Pasa, que foi o responsável pela minha formação científica, tendo paciência e dedicação em repassar seus conhecimentos. Agradeço também pela grande amizade e por ser uma pessoa com a qual sempre poderei contar.

Ao meu orientador Carlo Requião da Cunha, pela amizade, incentivos e produtivas discussões científicas.

Ao Prof. Alexandre Das Cas Viegas, pela prontidão em ajudar a resolver os problemas que surgiram durante este trabalho, e pela amizade.

Ao pesquisador Enio Lima Júnior, pela realização das medidas de SQUID.

Ao pesquisador José Javier Saez Acuña, pela ajuda na preparação das amostras para microscopia eletrônica de transmissão e pela obtenção das imagens.

Aos meus amigos Jeison e Milton, pela camaradagem desde os tempos de graduação.

Aos meus colegas de pesquisa distribuídos pelo GRUDE, LFFS e LCME.

Aos meus professores Cabral e Luiz, os quais a muito tempo tenho como grandes amigos, agradeço pelas conversas e apoio aos meus primeiros trabalhos de pesquisa, principalmente ao audacioso Projeto Ema.

Aos meus amigos Bilk, Fraga, Guilherme, Marcel, Murilo, Nanico, Pexe, Vonga e Wesley pelos grandes momentos de risadas, e rodadas de carteadado acompanhadas de canecos de chope.

À coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, pela oportunidade.

Ao suporte financeiro fornecido pela CAPES.

Resumo da Dissertação apresentada à UFSC como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica.

ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE Cu_2O DOPADOS COM Co

Iuri Stefani Brandt

Julho/2010

Orientador: Carlo Requião da Cunha, Phd.

Co-Orientador: André Avelino Pasa, Dr.

Área de Concentração: Materiais e Dispositivos Eletrônicos.

Palavras-chave: Óxido de cobre, semicondutores magnéticos diluídos, eletrodeposição.

Número de Páginas: 78.

Com o objetivo de se obter filmes finos do óxido de cobre (Cu_2O) com comportamento ferromagnético a temperatura ambiente, este trabalho se concentrou na investigação das propriedades de filmes finos de Cu_2O dopados com Co. Material este que na forma intrínseca é um semicondutor do tipo-p e apresenta uma energia de gap de 2,1 eV. Recentemente materiais semicondutores têm atraído muita atenção para aplicação em dispositivos baseados no controle do spin eletrônico [1, 2], porém, para tal é necessário que apresentem uma alta temperatura de Curie [3]. Com o intuito de obter tal propriedade, foi criada uma nova classe de materiais, denominados de semicondutores magnéticos diluídos (*diluted magnetic semiconductor* – DMS), obtidos principalmente através da dopagem de semicondutores com metais de transição [4-6].

Neste trabalho os filmes foram obtidos através da técnica de eletrodeposição, com o emprego de um eletrólito contendo 0,4 M CuSO_4 (sulfato de cobre), 3,0 M $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (ácido láctico) [7] e 0,004-0,016 M CoSO_4 (sulfato de cobalto). Hidróxido de sódio numa concentração de 5,0 M foi adicionado ao eletrólito para se obter um valor de pH igual a 10. O substrato utilizado foi silício do tipo n (100), e a deposição foi realizada a temperatura ambiente aplicando um potencial constante de -0,5 V vs. SCE. A caracterização foi conduzida através de difratometria de raios X, espectroscopia óptica, microscopia eletrônica de transmissão

e medidas de magnetometria utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (MAV), um SQUID (*superconducting quantum interference devices*) e uma balança de Faraday.

Os resultados obtidos por difratometria de raios X mostraram que os filmes finos de Cu_2O eletrodepositados apresentam uma orientação preferencial na direção (200), seguindo a do substrato, e somente picos referentes ao substrato e ao Cu_2O foram encontrados. Além disso, o parâmetro de rede foi calculado e está de acordo com valores encontrados na literatura [8, 9], porém, apresenta uma dependência sutil com a quantidade de íons Co^{2+} incorporados. Foi também verificado que esta incorporação leva a um aumento da energia de gap do Cu_2O , alcançando o valor de 2,27 eV.

A caracterização magnética revelou que estes filmes apresentam comportamento ferromagnético, com temperatura de Curie de aproximadamente 555 K. Análise realizada por microscopia eletrônica de transmissão indicou a não existência de partículas de segunda fase, que poderiam ser as responsáveis por este sinal.

Através destes resultados comprovamos que os filmes finos de Cu_2O obtidos neste trabalho apresentam uma dopagem com átomos de Co e se caracterizam como um semicondutor ferromagnético diluído com comportamento ferromagnético a temperatura ambiente, alcançando assim o objetivo central deste trabalho.

Abstract of Dissertation presented to UFSC as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Electrical Engineering.

ELECTRODEPOSITION OF Co-DOPED Cu₂O THIN FILMS

Iuri Stefani Brandt

July /2010

Advisor: Carlo Requião da Cunha, Phd.

Co-Advisor: André Avelino Pasa, Dr.

Area of Concentration: Electronic Materials and Devices.

Keywords: Cuprous oxide, diluted magnetic semiconductors, electrodeposition.

Number of Pages: 78.

With the objective of obtaining thin films of cuprous oxide (Cu₂O) with ferromagnetic behavior at room temperature, this work was concerned with the investigation of the properties of Co-doped Cu₂O thin films. This material in the intrinsic form is a semiconductor with p type conduction and presents a band gap energy of 2.1. Recently, semiconductor materials have attracted attention for the application in devices based on the control of the electronic spin [1, 2], nevertheless, for this application is necessary that these materials present a high Curie temperature [3]. With the intention of obtaining this property, was created a novel class of materials, called diluted magnetic semiconductors (DMSs), the mainly form to obtain these materials is by doping semiconductors with transition metals [4-6].

In this work, the thin films were obtained through the electrodeposition technique, from an electrolyte content 0.4 M CuSO₄ (copper sulfate), 3.0 M C₃H₆O₃ (lactic acid) [7] and 0.004-0.016 M CoSO₄ (cobalt sulfate). Sodium hydroxide at 5.0 M was added to the electrolyte to adjust the pH value at 10.0. The substrate utilized was n-type silicon (100), and the electrodeposition was performed at room temperature with a constant potential of -0.5V vs SCE. The characterization was based on the techniques: X-ray diffractometry, optical spectroscopy, transmission electron microscopy, magnetometry measurements utilizing a vibrating sample magnetometer (VSM),

SQUID (superconducting quantum interference devices) and a Faraday balance.

The results obtained by X-ray diffractometry showed that the electrodeposited Cu_2O thin films present a preferential orientation of the direction (200), following the substrate orientation, and only peaks relatives to the substrate and to Cu_2O were detected. Moreover, the lattice parameter was calculated and the value found is in concordance with the literature [8, 9], however, presents a subtle dependence on the amount of Co^{2+} ions incorporated. Was also verified that this incorporation leads to a increase in the Cu_2O band gap energy, reaching the value of 2.27 eV.

The magnetic characterization reveled that these films presented ferromagnetic behavior, with a Curie temperature of approximately 555 K. Transmission electron microscopy analyses indicated the non existence of secondary phase particles, which could be responsible for this ferromagnetic signal.

Through these results we demonstrated that the thin films of Cu_2O are doped with Co atoms and can be characterized as diluted magnetic semiconductors with ferromagnetic behavior at room temperature, reaching the central objective of this work.

Sumário

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1 Semicondutores Magnéticos Diluídos	4
2.2 Eletrodeposição	8
2.2.1 Transporte de Massa	10
2.2.2 Eletrodeposição Potenciostática	11
2.2.3 Eletrodeposição de Cu ₂ O	15
2.3 Propriedades Magnéticas	16
2.3.1 Relaxação Magnética	18
2.3.2 Curvas de Magnetização de baixas temperaturas com campo (<i>zero-field-cooled</i> - ZFC) e com campo nulo (<i>field-cooled</i> - FC)	19
2.3.3 Laço de Histerese Magnético	20
3. Procedimento Experimental	22
3.1 Eletroquímica	23
3.2 Difractometria de Raios X	25
3.3 Espectroscopia Óptica	27
3.3.1 Reflectância de Filmes Finos	29
3.4 Magnetometria	34

3.4.1 Magnetômetro SQUID	34
3.4.2 Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)	35
3.4.3 Balança de Faraday	35
3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão	37
3.5.1 Preparação de Amostras – <i>Cross-section</i>	39
4. Resultados e Discussões	41
4.1 Voltamogramas e Transientes de Corrente	42
4.2 Difractometria de Raios X	46
4.3 Espectroscopia Óptica	49
4.4 Magnetometria	53
4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão	56
5. Conclusão	58
6. Referências Bibliográficas	60

1 Introdução

Este trabalho concerne na obtenção de filmes finos eletrodepositados de óxido de cobre do tipo I (Cu_2O) dopados com cobalto (Co) que apresentem comportamento ferromagnético a temperatura ambiente. Além do estudo das propriedades magnéticas destes filmes, temos também como objetivo a análise das propriedades estruturais e ópticas.

Semicondutores magnéticos diluídos (*diluted magnetic semiconductor* – DMS) são materiais que tem atraído muita atenção principalmente por sua potencial aplicação em dispositivos baseados no controle do spin eletrônico [1, 2], comumente denominados de dispositivos spintrônicos. Porém, para que o emprego destes materiais seja viável é necessário que apresentem comportamento ferromagnético a temperatura ambiente [3]. Alguns trabalhos demonstram esta propriedade para materiais como ZnO [5] e GaN [10] dopados com Mn, estes dois sistemas apresentam uma alta temperatura de Curie, respectivamente da ordem de 980 e 940 K. Além destes exemplos, são relatados outros resultados empregando principalmente os óxidos ZnO [11] e TiO_2 [12, 13].

A esta classe de materiais pertence também o Cu_2O , que é um semicondutor não tóxico com baixo custo de produção, uma energia de gap igual a 2,1 eV e condução do tipo p [14-16]. Devido a estas propriedades tem sido estudada sua aplicação em células solares [17], fotocatalisadores [18], sensores de gás [19] e dispositivos microeletrônicos [20]. Em trabalhos recentes tem também sido enaltecida a possível aplicação do Cu_2O dopado com metais de transição em dispositivos spintrônicos. Resultados relevantes são encontrados para dopagem com Co e Mn [3, 4, 6, 21-23]. No caso de filmes finos somente dois trabalhos, publicados por S. N. Kale [4] et. al e Y. L. Liu [6] et. al., relatam comportamento ferromagnético a temperatura ambiente, respectivamente para dopagem com Co e Mn. No entanto, S. N. Kale et. al somente obtiveram sucesso quando a dopagem com Co fora acompanhada de uma co-dopagem com Al.

Tem se empregado variadas técnicas para a obtenção de Cu_2O dopado, entre elas se destacam *reactive sputtering* [22, 24, 25] e

deposição por laser pulsado [4, 26, 27]. Como mencionado anteriormente, nosso trabalho faz uso da técnica de eletrodeposição, através da qual é possível se obter filmes crescidos em temperatura ambiente, que alguns autores sugerem ser a melhor condição de crescimento para DMSs [11, 28, 29]. Além disto, esta é uma técnica de baixo custo e muito versátil, que permite um alto controle e reprodutibilidade dos filmes finos depositados.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Semicondutores Magnéticos Diluídos

A atual tecnologia de processadores e armazenamento de dados esta baseada em materiais semicondutores e ferromagnéticos, respectivamente. O processamento de informação é realizado por transistores e circuitos integrados utilizando a carga do elétron, enquanto que discos rígidos usados para armazenamento de informação fazem uso do spin do elétron. Com o objetivo de unir estas duas propriedades do elétron, carga e spin, em um só dispositivo, surgiu um novo ramo da física e nanotecnologia, chamado de magnetoeletrônica ou spintrônica.

Semicondutores são materiais com uma moderada concentração de cargas (10^7 - 10^{13} cm^{-3}) e caracterizados por uma zona proibida (gap) entre as bandas de valência e condução. Através da dopagem destes materiais, substituindo os cátions por íons de metais de transição, é possível criar semicondutores com propriedades ferromagnéticas, chamados então de semicondutores magnéticos diluídos (*diluted magnetic semiconductors* – DMS). Este tipo de material nos permite estudar interessantes aspectos da interação entre carga e spin, utilizando ondas eletromagnéticas, campos elétricos e magnéticos como ferramentas para manipular as interações e para detectar mudanças causadas por esta manipulação [23, 30-32].

A princípio a propriedade ferromagnética surge nos DMSs através da interação de troca dos orbitais sp-d, referentes aos átomos do próprio semicondutor e da impureza inserida no material. Recentemente, principalmente em relação a óxidos semicondutores, tem se observado um consistente esforço no sentido de tornar mais claro quais são os mecanismos que propiciam as propriedades magnéticas a estes materiais na sua forma extrínseca e também intrínseca, e que alteram sua temperatura de Curie a ponto de alguns sistemas apresentarem comportamento ferromagnético à temperatura ambiente.

Em recente trabalho publicado por N. Sanchez et al. [1], é apresentado um estudo teórico sobre os estados magnéticos do ZnO intrínseco e dopado com Co. Neste artigo os autores afirmam que a existência de comportamento ferromagnético pode ser justificada por um aumento significativo do momento magnético dos átomos de

oxigênio, devido à polarização do spin destes átomos pelos átomos de cobalto. Ou ainda, pela hibridização causada por buracos 2p existentes no material. Esta última justificativa pode esclarecer a observação de comportamento ferromagnético em filmes finos de ZnO intrínseco [33, 34], e ZnO dopado com elementos não magnéticos [35]. Apesar destes bons resultados teóricos, N. Sanchez et al. [1] não elucidaram a existência de altas temperaturas de Curie nestes sistemas.

M. Sieberer et al. [28], através do uso da teoria do funcional da densidade (*density-functional theory* – DFT), investigaram as propriedades magnéticas do Cu_2O dopado com diferentes metais de transição. No caso da dopagem com Co, afirmam que a existência de vacâncias de oxigênio tem uma forte influência no comportamento magnético do Cu_2O , porém faz com que o sinal magnético oscile entre ferromagnético (FM) e antiferromagnético (AFM). Enquanto que vacâncias de Cu estabilizam as interações ferromagnéticas. A figura 2.1 apresenta um gráfico retirado da referência 28 onde é possível notar os efeitos causados pela presença de defeitos no Cu_2O dopado com Co, este gráfico representa a diferença de energia entre o acoplamento ferromagnético e antiferromagnético em função da distância entre um átomo de cobalto na posição (000) de uma estrutura *fcc* e seus vizinhos mais próximos. Estes resultados fazem crer que um sistema com uma quantidade razoável de vacâncias de Cu possa apresentar uma alta temperatura de Curie e que a falta de átomos de oxigênio leve a um comportamento magnético de vidro de spin (*spin-glass*).

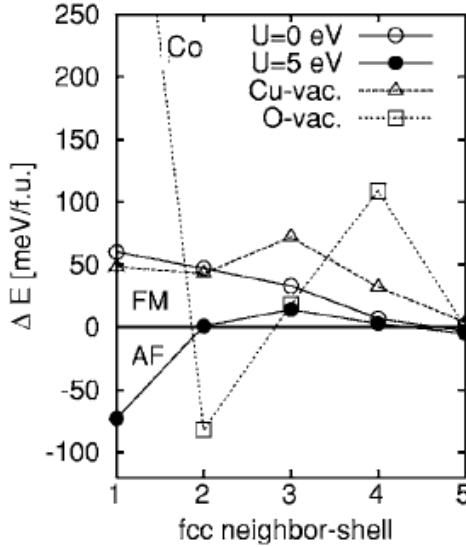


FIG. 2.1. Diferença da energia em meV entre o acoplamento ferromagnético e antiferromagnético ($E_{AF}-E_{FM}$) em função da distância entre um átomo de cobalto na posição (0,0,0) de uma estrutura *fcc* e outro na posição de primeiro vizinho, segundo e assim por diante. As linhas cheias são referentes à Cu_2O dopado com Co sem a presença de defeitos, enquanto que as linhas pontilhadas levam em conta defeitos como vacâncias de Cu e de oxigênio. [Segundo M. Sieberer et al., *Phys. Rev. B* 75, 035203 (2007).]

Em suma, por apresentarem características semicondutoras e ferromagnéticas simultaneamente, DMSs propiciam a fabricação de diferentes dispositivos, principalmente relacionados à spintrônica [36-39]. Além de propiciar aos semicondutores a propriedade ferromagnética, a dopagem com metais de transição pode alterar o parâmetro de rede e a estrutura de bandas de energia do material. Por exemplo, o sistema $(\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x})\text{Te}$, que apresenta uma estrutura do tipo blenda de zinco, tem seu parâmetro de rede variado de 6.37 para 6.48 Å pela alteração do valor de x de 0 para 0.77 [40]. Isto favorece a aplicação deste material como substrato para dispositivos opto-

eletrônicos. Outros tipos de dispositivos podem ser desenvolvidos explorando a presença de metais de transição inseridos na rede cristalina de semicondutores, por exemplo, Mn^{2+} pode conduzir a propriedades eletroluminescentes ao ser incorporado em semicondutores como o ZnSe e ZnS [41, 42].

2.2 Eletrodeposição

A partir de estudos realizados pelo professor italiano Luigi V. Brugnatelli por volta de 1805, quando eletrodepositou um metal na superfície de um substrato metálico, se observou um crescente aumento de pesquisas nesta área para obtenção de variados materiais em diferentes superfícies [43]. Inicialmente materiais eletrodepositados eram empregados na produção de revestimentos metálicos, porém, com o advento de dispositivos eletrônicos formados por estruturas nanométricas, a técnica de eletrodeposição se tornou uma ótima alternativa para a fabricação destas estruturas, se destacando na obtenção de multicamadas magnéticas [44, 45] e na deposição sobre semicondutores amplamente empregados na indústria de eletrônica [20, 46].

Eletrodeposição é um método de crescimento de camadas a baixas temperaturas, em geral entre 25 e 70 °C, onde os filmes são depositados a partir de uma solução precursora. Como pontos positivos desta técnica podemos citar esta baixa temperatura de fabricação, a não necessidade de posteriores tratamentos térmicos dos materiais obtidos, o alto controle da deposição, e a possibilidade de controle da forma e da estrutura cristalográfica através do pH da solução ou de aditivos contidos nesta [47]. Podemos ressaltar também o baixo custo de produção desta técnica.

Os componentes básicos necessários para eletrodeposição são um substrato sólido condutor ou semicondutor (eletrodo de trabalho – ET), um eletrólito que irá fornecer os íons necessários para as reações eletroquímicas que ocorrerão no eletrodo de trabalho, e um contra eletrodo (CE) inerte para fechar o circuito elétrico. As reações eletroquímicas que ocorrem na interface entre o ET e o eletrólito envolvem estímulo elétrico externo, que pode então gerar correntes catódicas ou anódicas, levando, respectivamente, a redução e oxidação das espécies.

Para a produção de filmes finos por eletrodeposição o arranjo experimental, vide figura 2.2, é composto por uma célula eletroquímica de três eletrodos e um aparelho para o controle da corrente e dos potenciais elétricos aplicados, chamado de potenciostato/galvanostato.

Neste caso, a polarização imposta pelo potenciostato entre o ET e o CE é monitorada entre o ET e um terceiro eletrodo denominado de eletrodo de referência (ER).

Este modo de monitoramento descrito acima é necessário quando se deseja realizar o processo de eletrodeposição a potencial constante, chamado de potenciostático. Para eletrodeposição sob corrente constante, galvanostático, o potenciostato/galvanostato tem como função aplicar a corrente desejada entre o ET e o CE. Realizando o monitoramento do potencial entre o ET e ER em função do tempo. Além destas duas técnicas, o potenciostato/galvanostato permite, por exemplo, a realização de eletrodeposição com pulsos de potencial ou corrente e medidas de capacitância (se tiver um analisador de resposta em frequência).

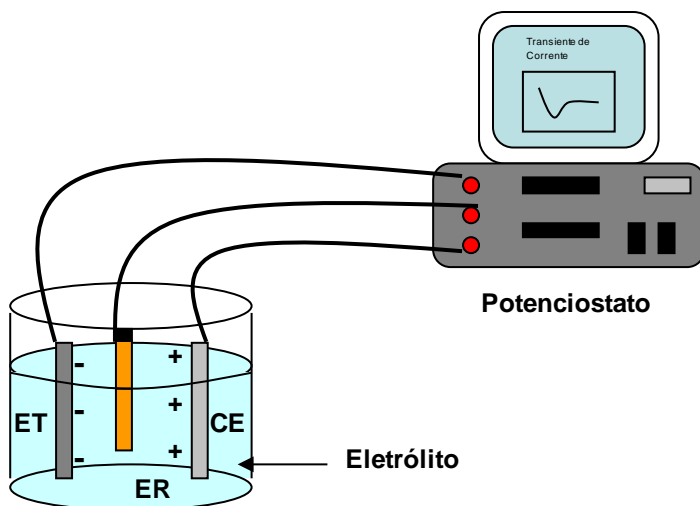


FIG. 2.2. Arranjo experimental para deposição de filmes finos de Cu_2O . Onde o potenciostato/galvanostato está conectado aos três eletrodos da célula eletroquímica.

O emprego do ER se deve a necessidade de controlar o potencial sobre o ET, independentemente do eletrólito utilizado. Para desempenhar este papel esse eletrodo apresenta uma alta resistência

interna, superior à de voltmétros, de tal forma que praticamente impossibilite a passagem de carga. Entre vários ER existentes, o eletrodo padrão de hidrogênio (*normal hydrogen electrode* – NHE) é definido como o que possui diferença de potencial igual a zero em relação a qualquer eletrólito.

Considerando que a reação eletroquímica que ocorre no ET seja descrita por $O + ne^- \rightleftharpoons R$, onde O é o íon de uma determinada espécie na forma oxidada e R na forma reduzida. Podemos afirmar que esta reação irá ocorrer somente se alguns passos básicos forem atendidos, como a presença de espécies a serem reduzidas na superfície do ET, e uma contínua transferência de elétrons nesta superfície. Estes dois pontos fundamentais para a eletrodeposição serão abordados nas próximas duas seções, transporte de massa (2.2.1) e deposição potencioestática (2.2.2).

2.2.1 Transporte de Massa

Como mencionado anteriormente é necessário que na superfície do ET estejam presentes as espécies envolvidas na reação eletroquímica de interesse. Para isto é preciso que existam mecanismos de transporte que levem estas espécies do eletrólito para a superfície do ET. Este transporte é então denominado de transporte de massa, e ele ocorre por difusão, migração ou convecção [48].

A difusão ocorre a partir do momento em que os íons da espécie a ser reduzida são consumidos, estabelecendo assim um gradiente de concentração próximo do ET. Este gradiente irá então gerar a difusão dos íons do eletrólito em direção ao ET.

O segundo modo de transporte é explicado pelo potencial elétrico aplicado aos eletrodos, que acaba por estabelecer um gradiente de potencial elétrico no eletrólito, que então promove o movimento dos íons, chamado de migração.

Por fim, a convecção está relacionada a flutuações na temperatura do eletrólito ou na sua agitação por forças mecânicas, que faz a solução se movimentar e assim deslocar as espécies de interesse.

Mesmo com a existência destes mecanismos de transporte, se a taxa de reação for muito elevada, a quantidade de íons na superfície do

ET pode chegar à zero. Fazendo com que a deposição seja controlada pela eficiência destes mecanismos de transporte de massa. Do contrário, se tivermos uma lenta taxa de consumo, a cinética da reação é que irá controlar o processo de eletrodeposição [48].

A figura 2.3 descreve o processo de eletrodeposição [49], onde íons solvatados presentes na solução se deslocam até a superfície do ET, para então receberem elétrons deste eletrodo de forma que percam a esfera de solvatação, propiciando sua adsorção pela superfície. Após serem adsorvidos os íons são denominados de adátomos, e a difusão destes pela superfície irá levar a formação de aglomerados ou núcleos de crescimento que então constituirão o depósito.

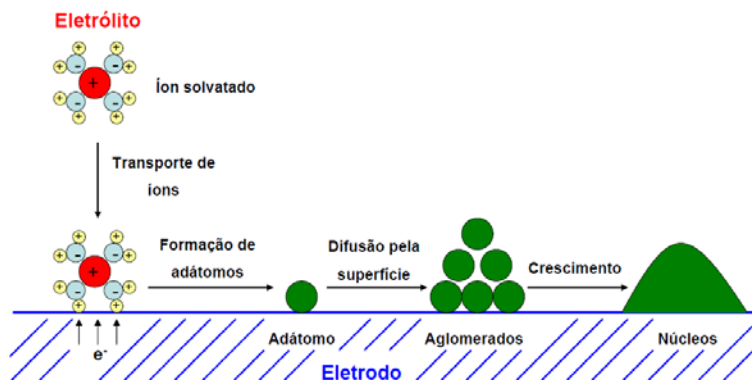


FIG. 2.3. Descrição do processo de eletrodeposição, onde íons solvatados presentes no eletrólito são atraídos até a superfície do eletrodo e então devido a transferência de elétrons perdem as moléculas de água ligadas a eles. Posteriormente existe a formação de adátomos e a difusão destes pela superfície para então formarem aglomerados e na seqüência núcleos que constituirão o depósito.

2.2.2 Eletrodeposição Potenciostática

Nesta seção iremos fazer uma abordagem de alguns aspectos que envolvem a eletrodeposição potenciostática, já que este foi o modo de

deposição escolhido para o crescimento dos filmes finos que serão estudados neste trabalho. Como descrito anteriormente, este modo consiste na aplicação de um potencial constante entre o ET e o CE, que irá determinar quais espécies serão reduzidas ou oxidadas, influenciando diretamente na cinética da reação. A evolução da corrente entre o ET e o CE em função do tempo é visualizada num gráfico chamado de transiente de corrente, como o apresentado na figura 2.4.

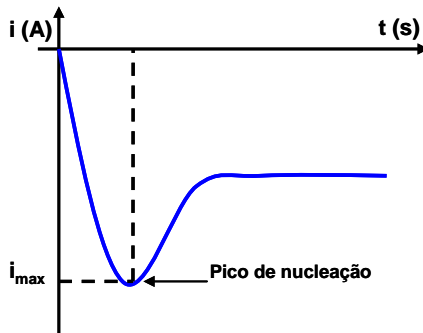


FIG. 2.4. Transiente de corrente típico de uma eletrodeposição potencioestática.

Informações a cerca do experimento podem ser retiradas deste gráfico. Na figura 2.4 o acréscimo inicial da corrente em módulo é explicado pela formação dos núcleos de crescimento que acabam por aumentar a área eletroativa. Neste período a corrente, ou a deposição, é limitada pela cinética da reação. Porém o decréscimo de íons próximos do eletrodo faz com que a corrente diminua seguindo a lei de Cottrell (equação 2.1) [48]. No entanto, através dos mecanismos de transporte de massa em um determinado momento a quantidade de íons disponíveis para reação irá se tornar constante no tempo e por consequência também a corrente.

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

Na equação 2.1 n é o número de elétrons envolvidos na reação, F a constante de Faraday, D o coeficiente de difusão, C^∞ a concentração das espécies no interior do eletrólito para tempo muito grande e t é o tempo.

Através do transiente de corrente é possível calcular o valor da carga depositada, para isto se deve obter a integral da curva I vs. t . Obtida a carga podemos encontrar o volume do material depositado, porém, este cálculo considera uma deposição com 100% de eficiência. Ou seja, que todos os íons reduzidos sejam incorporados no depósito e que não esteja ocorrendo outras reações de redução ou oxidação em paralelo, como a evolução de hidrogênio.

Portanto, com uso das expressões para densidade, $\rho = m/V$, e da carga, $Q = Nne$, onde N é o número de átomos, $N = mN_A/M$, chegamos à seguinte relação para o volume (V),

$$V = \frac{M \cdot Q}{n \cdot e \cdot \rho \cdot N_A} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

onde M é o peso atômico, e a carga do elétron e N_A o número de Avogrado.

Informações adicionais podem ser obtidas através de uma varredura de potencial monitorando a corrente entre o ET e o CE, este tipo de medida é denominada de voltametria. Um modelo típico de voltamograma é apresentado na figura 2.5.

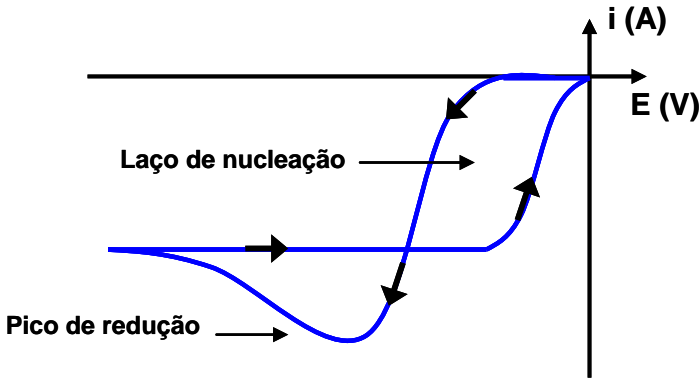


FIG. 2.5. Comportamento da corrente durante uma varredura de potencial sobre um substrato de material que difere da espécie química sendo reduzida. Esta medida é denominada de voltametria.

A voltametria permite encontrar os valores de potencial para os quais reações eletroquímicas ocorrem, além de informações sobre a cinética de transferência de elétrons na interface formada entre o ET e o eletrólito.

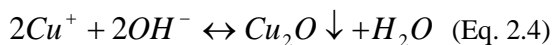
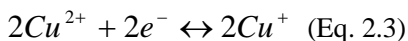
Sempre que o material a ser depositado diferir do substrato, o voltamograma deverá apresentar um laço de nucleação, como indicado na figura 2.5. Este laço ocorre devido a um disparo retardado da corrente, em comparação ao caso em que o material é depositado sobre um substrato de material igual aos íons a serem reduzidos. Portanto este laço é proporcional a energia de nucleação, ou seja, a energia necessária para formar os primeiros núcleos de crescimento.

O pico de redução está relacionado com a taxa de variação do potencial, que acaba por definir o gradiente de concentração de íons a serem reduzidos no ET. A forma da variação da intensidade e da posição deste pico com a velocidade de varredura, está relacionada com o fato da reação que está ocorrendo ser reversível ou irreversível.

2.2.3 Eletrodeposição de Cu_2O

O eletrólito para deposição de Cu_2O deve ser composto por um sal de cobre, que irá fornecer os íons metálicos para as reações eletroquímicas. A concentração deste sal e dos aditivos, assim como a escolha destes, deve ser feita de forma a maximizar as propriedades desejadas para o material depositado. É também importante que o eletrólito tenha uma alta condutividade, para que todo potencial aplicado seja despendido na deposição.

As reações eletroquímicas que devem ocorrer para formação de óxido de cobre estão descritas abaixo [50]:



Se observa na literatura uma grande dependência das propriedades morfológicas, estruturais e elétricas de filmes finos de Cu_2O com o pH do eletrólito [51-53]. Uma importante característica encontrada em relação ao valor do pH é a relação deste com o tipo de portadores majoritários. Para valor de pH menor que 9 é observado a formação de Cu_2O com condução do tipo-n e para valores maiores que este do tipo-p [17, 53]. Esta propriedade tem sua origem na estrutura cristalina do material, filmes do tipo-n são caracterizados por apresentarem vacâncias de oxigênio e Cu intersticial na rede cristalina que fazem com que existam elétrons livres na rede. Por outro lado, filmes com condução do tipo-p apresentam vacâncias de Cu e oxigênio intersticial, de modo que sejam criados buracos na rede.

2.3 Propriedades Magnéticas

O comportamento magnético de um material pode ser dividido em diferentes classes, são elas, diamagnetismo, paramagnetismo, superparamagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo e vidro de spin.

A magnetização M é a grandeza que representa o estado magnético de um material e é definida como o momento de dipolo magnético por unidade de volume [54],

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (\text{Eq. 2.5})$$

onde o somatório é sobre todos os dipolos de momento $\vec{\mu}_i$ contidos no volume V . O momento de dipolo magnético de um átomo tem origem no momento angular orbital e no momento angular de spin do elétron.

Os materiais ferromagnéticos são aqueles que possuem ordenamento magnético mesmo sem a aplicação de um campo magnético externo, porém a magnetização destes materiais sofre grande influência da temperatura. Pierre Curie verificou que a magnetização diminui com o aumento da temperatura e acima de um valor crítico ela se torna nula, esta temperatura é chamada então de temperatura de Curie, T_C . Dizemos que acima desta temperatura o material se torna paramagnético, e sua magnetização é descrita pela equação de Langevin,

$$M = N_A \mu L(x) \quad (\text{Eq. 2.6})$$

onde N_A é o número de Avogadro e $L(x)$ é a função de Langevin,

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \quad ; \quad x = \frac{\mu H}{k_B T} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Na equação 2.7 k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e H o campo aplicado.

A magnetização espontânea abaixo da temperatura de Curie, para temperaturas próximas a esta, pode ser obtida utilizando um modelo simples de densidade de estados [55], a equação encontrada é dada por,

$$M = A \left(1 - \frac{T}{T_C} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 2.8})$$

onde A é uma constante. Porém, resultados experimentais para o níquel apresentados na referência 55, indicam que o expoente da equação 2.8 deva ser igual a $1/3$ e não $1/2$.

Na tabela seguinte estão listadas as temperaturas de Curie de diferentes cristais ferromagnéticos [54].

Cristal	Temperatura de Curie (K)
Fe	1043
Co	1388
Ni	627
Gd	292
CrO ₂	386
MnOFe ₂ O ₃	573
FeOFe ₂ O ₃	858
NiOFe ₂ O ₃	858
CuOFe ₂ O ₃	728
MgOFe ₂ O ₃	713

Tab. 2.1: Temperatura de Curie para diferentes cristais ferromagnéticos. Estes valores foram retirados da referência 54.

2.3.1 Relaxação Magnética

O estudo de sistemas magnéticos nanoestruturados requer o entendimento dos efeitos da relaxação magnética nos materiais, que se tornam de grande importância nesta escala, estes efeitos são devidos as oscilações dos momentos magnéticos causados pela energia térmica. Iremos apresentar, a seguir, esta relação e fenômenos que estão relacionados com a relaxação magnética.

Para um único domínio magnético com volume V e anisotropia uniaxial, a magnetização $M_0 = M_s V$ aponta para cima (*up*) ou para baixo (*down*) para campo externo igual a zero, se o eixo de fácil magnetização for ao longo do eixo z . A frequência com que M_0 se alterna entre *up* e *down* ou vice-versa, pode ser obtida pelo modelo de Néel e é dada pela seguinte equação [56],

$$\Gamma = \nu \exp\left(\frac{-U}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq. 2.10})$$

onde ν é a frequência de precessão e é da ordem de 10^{10} a 10^{13} Hz, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura em Kelvin e $U = KV$ é a energia de barreira anisotrópica. Nesta expressão K é a constante anisotrópica e está relacionada com a forma e o tamanho das partículas de um determinado material. Através da equação 2.10 fica evidente a relação entre a relaxação magnética e a temperatura do sistema. Deste modo, para que possamos manter a informação magnética contida no material, durante um intervalo de tempo $\tau = 1/\Gamma$ denominado de tempo de relaxação, devemos manter a temperatura abaixo de um determinado valor. Este valor pode ser obtido pela equação 2.10 e é de extrema importância, por exemplo, no desenvolvimento de discos rígidos de alta densidade.

Consideremos o caso em que se deseja medir o momento magnético de uma amostra com um equipamento que realiza as medidas em intervalos de tempo t_m . Quando a temperatura for suficientemente alta, M_0 irá mudar várias vezes sua direção durante o tempo t_m . Porém,

existirá uma temperatura T_B a qual o tempo de relaxação será igual a t_m e veremos com a mesma probabilidade M_0 nas direções *up* e *down*, e se a temperatura for menor que T_B a direção de M_0 será fixa. Esta temperatura T_B é chamada de temperatura de bloqueio e pode ser facilmente derivada da equação 2.10,

$$T_B = -\frac{U \ln(\nu t_m)}{k_B} \quad (\text{Eq. 2.11})$$

2.3.2 Curvas de Magnetização de baixas temperaturas com campo (*zero-field-cooled* - ZFC) e com campo nulo (*field-cooled* - FC)

A dependência da magnetização com a temperatura é usualmente verificada através de dois modos de medidas, *zero-field-cooled* (ZFC) e *field-cooled* (FC). Este tipo de análise é útil para obtenção de informações acerca da energia de barreira. Para a curva de magnetização ZFC, a amostra é primeiramente resfriada sem a aplicação de campo magnético externo, até uma temperatura bem abaixo de T_B . Então um campo magnético é aplicado por um determinado tempo e em seguida retirado, após este procedimento a magnetização do sistema é monitorada em função do aumento da temperatura. A curva FC é obtida medindo a magnetização enquanto a amostra é resfriada com um campo magnético sendo aplicado. O campo magnético aplicado sobre a amostra nas medidas ZFC-FC deve ser muito pequeno em comparação ao campo anisotrópico, para que as curvas ZFC-FC reflitam apenas a distribuição intrínseca da energia de barreira.

Nas medidas ZFC, antes que um campo seja aplicado, a magnetização da amostra será zero se o sistema estiver no estado de equilíbrio. Após o campo ser aplicado o sistema se encontrará fora do equilíbrio devido à energia Zeeman. Com o aumento da temperatura a taxa de relaxação aumenta exponencialmente e com isso o número de momentos magnéticos alinhados com o campo irá aumentar cada vez mais. Para uma determinada temperatura a magnetização irá alcançar o valor do estado de equilíbrio, se aumentar ainda mais a temperatura o

valor da magnetização irá diminuir seguindo a lei de Curie. Portanto, existe um valor máximo da magnetização em função da temperatura na curva ZFC, esta temperatura é a temperatura de bloqueio T_B . Sabendo o valor de T_B através de uma curva ZFC e utilizando a equação 2.11, podemos encontrar a energia de barreira do sistema. A magnetização nas curvas ZFC é o resultado da acumulação dos processos de oscilação do momento, onde isto é uma distribuição de energia e ou uma interação dipolo-dipolo.

A curva FC apresenta um aumento da magnetização com a diminuição da temperatura, isto ocorre devido à diminuição da oscilação dos momentos magnéticos causada pela energia térmica.

2.3.3 Laço de Histerese Magnético

A temperaturas bem inferiores a temperatura de bloqueio, é muito difícil um sistema, submetido a um campo muito menor que o campo anisotrópico H_K , encontrar o estado de equilíbrio termodinâmico, isto se deve ao fato do processo de relaxação ser muito lento. Com o aumento do campo aplicado, os momentos magnéticos irão se alinhando na direção do campo através do processo de relaxação até que a magnetização alcance um valor de saturação. O campo de saturação é sempre menor que o campo anisotrópico, e diminui com o aumento da temperatura. Isto se deve ao fato que para altas temperaturas, a taxa de relaxação aumenta exponencialmente e o sistema pode facilmente encontrar um estado de equilíbrio termodinâmico. Quando a temperatura for muito maior que a temperatura de bloqueio, a curva de magnetização poderá ser descrita pela função de Langevin, equação 2.11.

No caso em que $T < T_B$ e o campo aplicado decresce desde um valor maior que o campo de saturação, a curva de desmagnetização coincidirá com a curva de magnetização até o ponto relativo ao campo de saturação (H_S). A partir deste ponto a curva de desmagnetização não segue mais a curva inicial de magnetização. Com isso mesmo o campo aplicado sendo nulo, iremos ter uma magnetização na amostra, que é denominada de magnetização remanente (M_r), é este o campo presente nos ímãs permanentes. Para removê-lo é necessário inverter o campo aplicado e seguir com a curva até o campo coercitivo (H_c). Agora se

fechamos o ciclo vamos ter a formação de uma curva de histerese, como apresentado na figura 2.7.

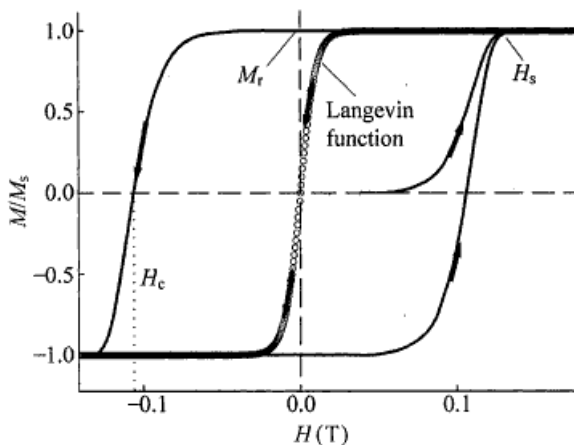


FIG. 2.7. Curva de histerese para um material abaixo da temperatura de bloqueio. Os parâmetros H_c , H_s e M_r estão indicados na figura. É também apresentada a curva relativa a um material acima da temperatura de bloqueio, descrita pela equação de Langevin. Gráfico retirado da referência 56.

Os parâmetros H_c , H_s e M_r , são extremamente dependentes do campo anisotrópico e da temperatura. Eles dependem também da taxa com que o campo aplicado é variado, o qual determina o tempo de relaxação do sistema.

3 Procedimento Experimental

3.1 Eletroquímica

A eletrodeposição de filmes finos de Cu_2O dopados com Co foi conduzida através do aparato experimental descrito na seção 2.2. Sendo o eletrólito constituído de 0,4 M sulfato de cobre (CuSO_4), 0,3 M de ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) e 0,004-0,016 M de sulfato de cobalto (CoSO_4). Afim de obter um pH igual a 10,0, foi adicionado 5,0 M de hidróxido de sódio (NaOH). Durante a eletrodeposição o eletrólito foi mantido a uma temperatura de 25 °C, e o potencial aplicado no ET foi de -0,5 V vs. SCE. Estes parâmetros foram escolhidos por apresentarem uma melhor performance, com eficiência de deposição próxima de 100% [57].

Como ET utilizamos uma pastilha de silício monocristalina (100) do tipo n com 1,0 cm^2 de área, com resistividade entre 6 e 9 Ω .cm. Por ser monocristalino e apresentar uma superfície muito plana, definimos este substrato como sendo adequado para nossos experimentos. Além destas propriedades, resultados mostram que os filmes de Cu_2O apresentam boa aderência quando depositados neste substrato. O CE deve ser um material inerte na faixa de potencial utilizada no experimento, respeitando a este requisito utilizamos uma folha de platina. O eletrodo de calomelano saturado (*saturated calomel electrode* – SCE), que apresenta um potencial de -0,24 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, foi empregado como ER.

Antes que o silício seja utilizado é necessário garantir que a superfície esteja livre de qualquer impureza, seja ela causada por partículas macroscópicas ou por óxido de silício (SiO_2) existente na superfície. A remoção das partículas macroscópicas é feita com água destilada e deionizada, em seguida a pastilha de Si é mergulhada em uma solução diluída de HF (ácido fluorídrico), em concentração de 5% em volume, durante 20 segundos para que seja removido o óxido de silício.

A lâmina de silício é fixada a uma haste rígida de aço inoxidável e através desta haste é então feita a conexão elétrica com o potenciostato. Para garantir o contato ôhmico entre a haste e a face rugosa da pastilha de silício é utilizada uma liga de gálio-índio (GaIn).

O conjunto haste metálica (suporte) / pastilha de silício é eletricamente isolado do eletrólito devido o uso da fita dupla-face, deixando exposta apenas uma área de $0,5 \text{ cm}^2$ da superfície do silício, onde será depositado o filme de Cu_2O . Na Figura 3.1 é mostrado este arranjo.

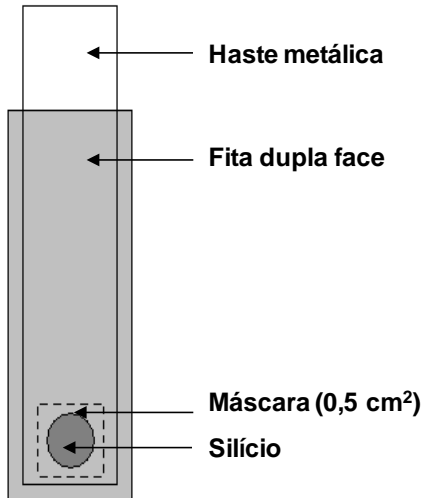


Fig. 3.1: Eletrodo de trabalho. A área tracejada representa a área do silício do tipo n que está sob a fita dupla face.

3.2 Difractometria de Raios X

Esta técnica consiste na interação de ondas eletromagnéticas (raios X) com a matéria e tem como objetivo o estudo das propriedades estruturais dos materiais, como orientação cristalográfica, tipo de célula unitária e parâmetro de rede. Se caracteriza ainda pela alta eficiência, simples aplicação e por não ser destrutiva.

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

Os raios X possuem comprimento de onda entre 0,01 e 100 Å, ou seja, da ordem da distância entre os átomos de uma rede cristalina. Sendo assim, a interação desta radiação eletromagnética com o arranjo atômico ordenado da matéria poderá gerar padrões de interferência, através dos quais podemos obter informações acerca do material.

Em 1913 W. L. Bragg apresentou um modelo simples para a difração de raios X por um cristal [54], que supõe que cada plano atômico reflita especularmente as ondas incidentes, porém cada plano reflete apenas uma fração destas ondas, quando as reflexões geradas por planos paralelos produzirem interferência construtiva poderemos obter o sinal dos feixes difratados, como indicado na figura 3.2. Desta forma sendo d a distância entre os planos, θ o ângulo de incidência em relação à superfície do material e λ o comprimento de onda da radiação incidente, podemos deduzir a seguinte condição de interferência construtiva,

$$2d\sin\theta = m\lambda \quad (\text{Eq. 3.1})$$

onde m é um número inteiro. A equação 3.1 é conhecida como Lei de Bragg.

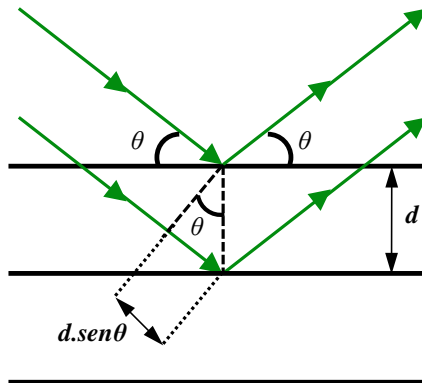


Fig. 3.2: Representação da difração de raios X por planos cristalinos de mesma família.

Através deste sinal difratado, advindo da interferência construtiva nos planos atômicos regulares do material, é possível gerar um difratograma que representa a intensidade da radiação espalhada em função do ângulo 2θ . Neste difratograma pode se observar picos de intensidade referentes a ângulos de incidência em que a lei de Bragg é satisfeita, e utilizando a equação 3.1 podemos obter a distância entre planos de uma mesma família, sendo que cada pico se relaciona com um plano cristalográfico em específico.

O parâmetro de rede para um material com estrutura cúbica pode ser calculado através da equação 3.2, que relaciona as distâncias interplanares com os índices de Müller (h , k e l) e com o parâmetro de rede (a).

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

3.3 Espectroscopia Óptica

A espectroscopia óptica consiste na obtenção dos sinais de reflectância ou transmitância de uma amostra em função do comprimento de onda da radiação incidente sobre esta, neste trabalho o equipamento utilizado para este fim foi um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo Lambda 750, com esfera integradora. Através da análise dos sinais de transmissão e reflectância é possível calcular grandezas como índice de refração, coeficiente de absorção e gap de energia do semiconductor.

O espectrofotômetro é composto por uma ou mais lâmpadas que emitem radiação em uma faixa do espectro desejada. A partir de um conjunto de lentes, espelhos e fendas a radiação é direcionada em um feixe que incide sobre monocromadores que definem um determinado comprimento de onda ao feixe. Após passar pelos monocromadores este feixe entra na câmara da amostra. A figura 3.3 descreve o interior desta câmara para uma configuração utilizada em medidas de reflectância.

Na figura 3.3 vemos dois feixes, com um determinado comprimento de onda, que sofrem reflexões por espelhos até que um deles incida sobre a amostra de referência e o outro na amostra de interesse, é importante ressaltar que estes dois feixes entram alternadamente dentro da câmara. O material que compõe a amostra de referência é conhecido como spectralon e sua refletividade é tida como sendo de 100%. Estes feixes incidentes são refletidos pelas amostras para dentro de uma esfera denominada de esfera integradora, a qual tem a superfície revestida com spectralon. A esfera integradora tem como função capturar os feixes refletidos, fazendo com que ao incidir sobre sua superfície sejam novamente refletidos até que encontrem o detector posicionado em sua base. A comparação entre os sinais de reflectância da amostra de referência e da amostra de interesse, utilizando um sistema *lock-in*, que tem por referência a fase e a frequência do feixe de entrada, resulta no valor da reflectância para a amostra.

O espectro de reflectância é obtido pelo equipamento, o qual faz uma varredura automática de comprimento de onda dentro da faixa especificada. A figura 3.4 apresenta espectros padrão de reflectância para amostras voluméticas de prata, ouro e cobre, a diminuição no sinal

de reflectância é causada pela absorção da radiação incidente pelo material [58].

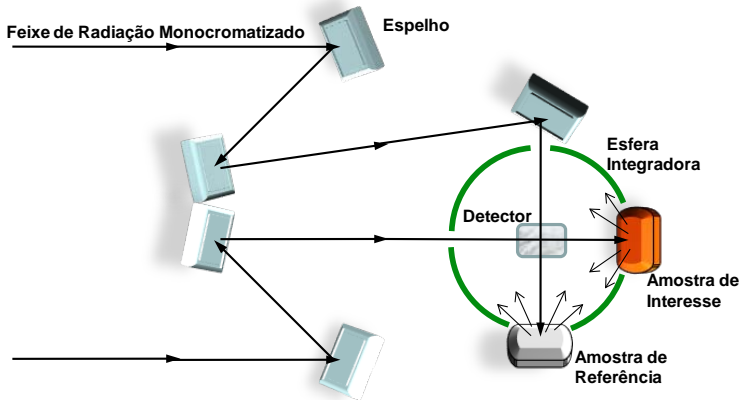


Fig. 3.3: Representação da câmara da amostra de um espectrofotômetro, com um arranjo experimental para medidas de reflectância. O detector encontra-se abaixo do plano definido pela amostra e os feixes incidentes.

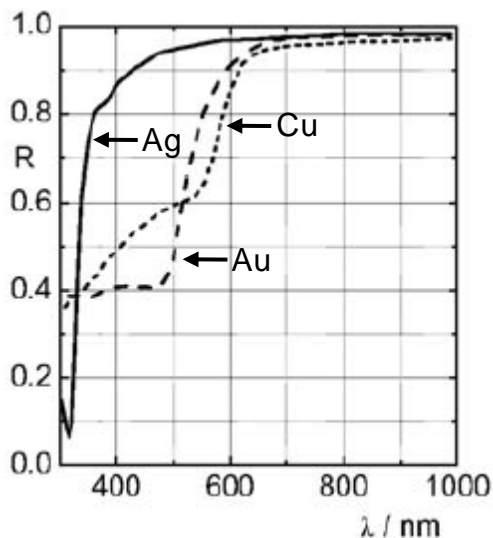


Fig. 3.4: Espectros de reflectância para incidência normal sobre a superfície de amostras volumétricas de prata (linha contínua), ouro (linha tracejada) e cobre (linha pontilhada). Retirado da referência 58.

3.3.1 Reflectância de Filmes Finos

Nesta seção iremos apresentar os métodos utilizados para determinação das propriedades ópticas de filmes finos através de medidas de reflectância.

O sistema em estudo consiste de um filme fino depositado sobre um substrato espesso, como apresentado na figura 3.5, onde uma onda eletromagnética incide sobre este filme formando um pequeno ângulo θ ($\sim 8^\circ$) com a reta normal a superfície. A figura 3.5 apresenta também as reflexões e refrações que esta onda pode sofrer após a incidência, através das quais são formados vários feixes que então constituirão o sinal de reflectância. Porém, quando o coeficiente de absorção do filme não for aproximadamente zero, serão basicamente os feixes A e B que contribuirão para a formação deste sinal.

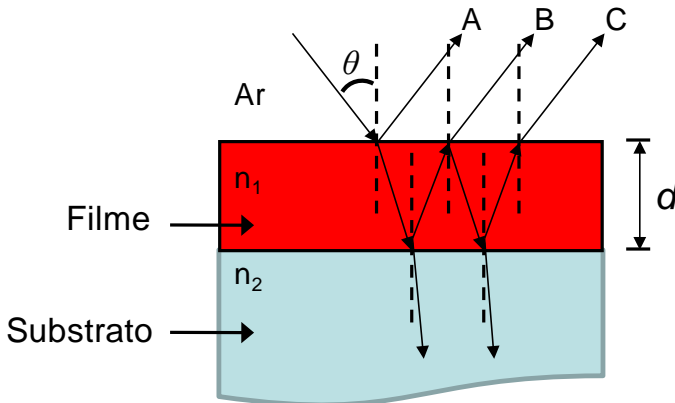


Fig. 3.5: Representação do fenômeno de refletância de uma onda eletromagnética ao incidir sobre um filme fino depositado sobre um substrato espesso.

Tomando uma onda eletromagnética incidente sobre um filme com espessura d e tendo respectivamente r_1 e r_2 como os coeficientes de reflexão da interface ar-filme e filme-substrato. Podemos obter a equação para a reflexão R formada pelos feixes A e B [59],

$$R = \frac{A + 2 \cdot r_1 \cdot r_2 \cdot \cos \varphi}{B + 2 \cdot r_1 \cdot r_2 \cdot \cos \varphi} \quad (\text{Eq. 3.3. a})$$

$$A = r_1^2 \cdot \exp(\alpha \cdot d) + r_2^2 \cdot \exp(-\alpha \cdot d) \quad (\text{Eq. 3.3. b})$$

$$B = \exp(\alpha \cdot d) + r_1^2 \cdot r_2^2 \cdot \exp(-\alpha \cdot d) \quad (\text{Eq. 3.3. c})$$

$$\varphi = \frac{4 \cdot \pi \cdot n_1 \cdot d}{\lambda} \quad (\text{Eq. 3.3. d})$$

$$r_1 = \frac{1 - n_1}{1 + n_1}; \quad r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (\text{Eq. 3.3. e})$$

onde α é o coeficiente de absorção do filme, λ o comprimento de onda da radiação incidente, n_1 e n_2 , respectivamente, índice de refração do filme e do substrato. Caso a espessura do filme seja da ordem do comprimento de onda, o sinal de reflectância terá uma oscilação dependente de $\cos\varphi$, que surge devido à interferência entre os feixes A e B. Tendo máximos e mínimos que obedecem a relação,

$$\frac{4 \cdot \pi \cdot n_1 \cdot d}{\lambda_m} = m\pi \quad (\text{Eq. 3.4})$$

onde m é a ordem da interferência, e pode ser determinada pelas seguintes equações [60],

$$m \cong \frac{\lambda_m}{\lambda_{m+1} - \lambda_m} \quad (\text{Eq. 3.5. a})$$

$$m \cong \frac{\lambda_m}{\lambda_m - \lambda_{m-1}} \quad (\text{Eq. 3.5. b})$$

$$m \cong \frac{\lambda_{m+1} + \lambda_{m-1}}{\lambda_{m+1} - \lambda_{m-1}} \quad (\text{Eq. 3.5. c})$$

Como exemplo, na figura 3.6 temos um espectro de reflectância de um filme fino de SiO_2 com 100 nm de espessura depositado sobre Si [59]. Devido à proximidade dos valores da espessura do filme e do comprimento de onda da radiação incidente notamos a existência de oscilações no espectro.

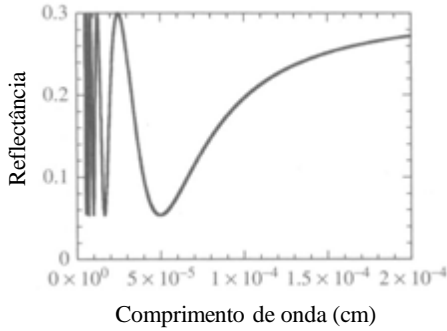


Fig. 3.6: Representação do fenômeno de reflectância de uma onda eletromagnética ao incidir sobre um filme fino de SiO_2 depositado sobre um substrato espesso. Retirado da referência 59.

Portanto, através da equação 3.4 é possível obter o índice de refração do filme para os comprimentos de onda referentes aos máximos e mínimos do espectro de reflectância e o coeficiente de extinção (k) é calculado levando 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, como vemos na equação 3.6.

$$k_m^2 = n_m^2 - n_{m-1}^2 - k_{m-1}^2 \quad (\text{Eq. 3.6})$$

O coeficiente de absorção 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 3.7,

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

onde h é a constante de Planck, ν 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. Para encontrar E_g podemos utilizar o método de Tauc, que consiste em construir um gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ e extrapolá-lo a zero, como

mostrado na figura 3.7 [14]. Neste caso o valor de E_g é de aproximadamente 2,4 eV.

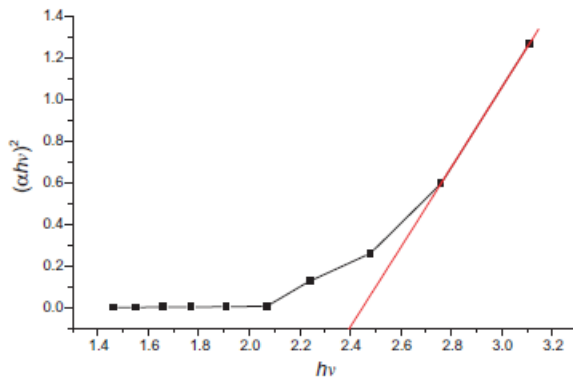


Fig. 3.7: Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ para um filme de óxido de cobre preparado por *reactive magnetron sputtering*. O valor encontrado para E_g é de aproximadamente 2,4 eV. Este gráfico foi retirado da referência 14.

3.4 Magnetometria

A magnetometria abrange todas as técnicas que tem como finalidade a caracterização das propriedades magnéticas de diferentes materiais. Estas se diferenciam pela sensibilidade, rapidez e precisão, sendo que cada experimento tem uma técnica de medida mais adequada. Nas seções seguintes serão descritas brevemente as técnicas que tiveram papel relevante nesta dissertação.

3.4.1 Magnetômetro SQUID

Magnetometria por SQUID (*superconducting quantum interference device*) é uma das técnicas mais sensíveis para medida de fluxo magnético, com sensibilidade da ordem de 10^{-9} emu, e baseia-se no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado [61].

O efeito Josephson consiste na existência de uma corrente crítica (I_c) abaixo da qual uma barreira de potencial, ou junção, é supercondutor. O potencial elétrico entre os terminais desta junção é nulo no estado supercondutor e não-nulo no estado normal, comportamento este que permite encontrar o valor de I_c . No SQUID I_c é função do fluxo magnético aplicado, apresentando uma periodicidade equivalente ao quantum de fluxo $h/2e$. Portanto, a medida da variação de I_c , permite determinar, com alta resolução, a variação do fluxo que atravessa o dispositivo.

O SQUID consiste basicamente em um anel supercondutor interrompido por uma junção de Josephson, denominado de SQUID RF, ou duas junções, que corresponde ao SQUID DC. A diferença entre estes dispositivos consiste no modo de detecção. Os SQUIDs RF exigem eletrônica de rádio frequência para detecção, o que pode gerar interferência nas amostras medidas, além de a operação ser relativamente complexa. No caso do SQUID DC é possível simplesmente aplicar uma corrente contínua de polarização e monitorar a variação de tensão nos terminais. A este sistema são incorporadas

ainda bobinas de modulação que permitem a realimentação do circuito e a detecção síncrona (lock-in).

Além de possibilitar a obtenção do valor de magnetização da amostra em função do campo aplicado sobre esta a uma temperatura fixa, em geral entre 5 e 300 K, o SQUID permite a aquisição das curvas ZFC e FC, as quais foram apresentadas na seção 2.3.2.

3.4.2 Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)

O magnetômetro de amostra vibrante (MAV) se destaca por seu bom desempenho, baixo custo e simplicidade de funcionamento. Possuindo uma sensibilidade da ordem de 10^{-5} emu.

Neste magnetômetro a amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida, que então oscila com uma frequência definida ω e amplitude constante. Perpendicularmente à direção de movimento da amostra é aplicado um campo magnético uniforme \vec{H} que induz a esta um momento de dipolo magnético \vec{M} . A variação temporal deste momento gera um campo magnético dependente do tempo que acaba por induzir uma força eletromotriz nas bobinas indutoras de detecção, obedecendo a lei de Faraday-Lenz. A amplitude da tensão induzida é proporcional ao momento de dipolo magnético, o que torna possível a obtenção da magnetização da amostra em função do campo magnético aplicado.

A haste em que a amostra está fixa tem liberdade para girar em torno de seu eixo, permitindo variar o ângulo em que o campo é aplicado. Esta versatilidade se torna útil no estudo de anisotropia magnética.

3.4.3 Balança de Faraday

A balança de Faraday é um equipamento para detecção de momentos magnéticos através da medida da força gerada por um gradiente de campo magnético sobre uma amostra magnetizada. Esta força é descrita pela equação 3.3 e pode ser medida por uma

microbalança com alta resolução, em torno de 0,01 μg , na qual a amostra é suspensa. Portanto, se a amostra estiver posicionada em uma determinada região que o gradiente de campo é conhecido, o momento magnético poderá ser calculado.

$$\vec{F} = \vec{M} \cdot \nabla \vec{H} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Este equipamento permite medidas de magnetização em temperaturas que variam de 300 a 1250 K. Sendo possível realizar experimentos em temperatura constante e variando o campo magnético aplicado ou numa varredura de temperatura com campo constante.

3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica na qual um feixe de elétrons é transmitido através de uma amostra ultra fina e a imagem que irá ser 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 [62]. Uma câmera CCD pode também ser utilizada.

Para pequenas magnificações o contraste nas imagens do microscópio eletrônico de transmissão (MET) 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 pode ser um filamento de tungstênio, ou de LaB_6 . O interior do MET é mostrado na figura 3.8.

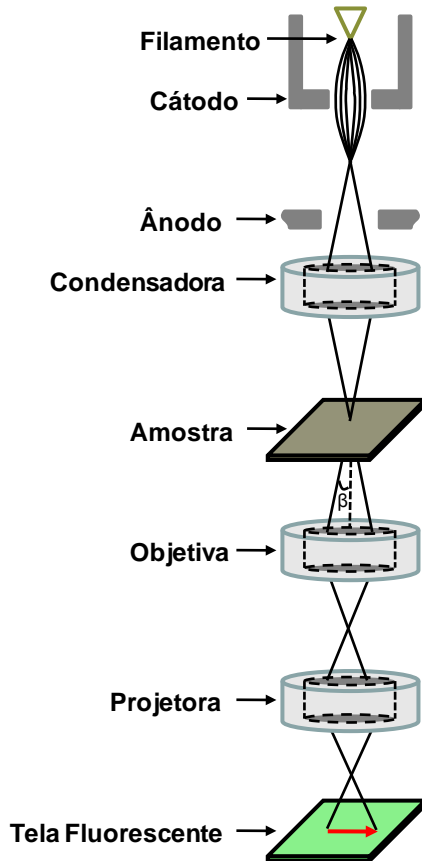


Fig. 3.8: Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Transmissão.

O ângulo de convergência do feixe de elétrons é controlado pela corrente que passa através das lentes, e este ângulo é que determina a magnificação do MET. Tipicamente um MET consiste de três estágios de lentes. Os estágios são formados respectivamente pelas lentes condensadoras, objetivas e projetoras. As lentes condensadoras são responsáveis pela formação do feixe primário, enquanto as lentes objetivas focam o feixe depois que ele passou pela amostra. A

magnificação no MET está também relacionada com a distância entre a amostra e as lentes objetivas. As lentes projetoras são usadas para expandir o feixe sobre o dispositivo que irá formar a imagem.

A resolução do MET é dada teoricamente pela fórmula, $r_{teórico} = 0,61 \lambda / \beta$, onde λ é o comprimento de onda associado ao feixe de elétrons e β o semi-ângulo de captura dos elétrons que irão formar a imagem. Porém esta resolução é limitada pelas aberrações das lentes e correções devem ser feitas ao valor teórico. Na prática a maioria dos microscópios opera com resolução entre 0,25 – 0,3 nm, os microscópios de alta resolução chegam a operar com resolução de 0,15nm.

As aberrações que podem ocorrer no MET estão listadas a baixo:

- i) Astigmatismo: Esta aberração é causada pela falta de uniformidade do campo magnético das lentes. Pode ser corrigida por pequenos octopolos que introduzem um campo “balanceador” minimizando as imperfeições.
- ii) Aberração Esférica: Ocorre devido à força de Lorentz que age sobre os elétrons, para diminuir este efeito se utiliza lentes com uma distância focal menor.
- iii) Aberração cromática: Está relacionada com a diferença de energia dos elétrons que formam o feixe, ela pode ser minimizada utilizando filtros de energia.

3.5.1 Preparação de Amostras – *Cross-section*

Existem diferentes técnicas de preparação de amostras para microscopia de transmissão, cada qual mais adequada a determinado tipo de amostra. No caso de filmes finos depositados sobre substratos de relativa espessura, da ordem de milímetros, a técnica usual é a *cross-section*, que se destaca por permitir o estudo das interfaces deste tipo de amostra.

As etapas em que a técnica de *cross-section* é dividida estão ilustradas na figura 3.9, e cada etapa é esclarecida a seguir:

- i) A amostra é cortada de modo a formar duas fatias, que então são coladas uma na outra, a estrutura formada é apresentada na figura 3.9. Esta estrutura é então colocada em um cilindro de latão, onde se encaixa perfeitamente.

- ii) Com o uso de uma serra de fio são cortados discos de 500 μm de espessura deste cilindro, que então são lixados até uma espessura final de 100 μm .
- iii) Posteriormente, no centro destes discos é formado um cone com o uso do equipamento chamado *dimple*, ao final desta etapa a parte central do disco tem espessura de 5 μm .
- iv) A última etapa é o polimento iônico, realizado pelo equipamento denominado de *Precision Ion Polishing System* – PIPS, este polimento irá então diminuir a espessura central de tal forma que possibilite a passagem dos elétrons pela amostra quando for realizada a microscopia de transmissão.

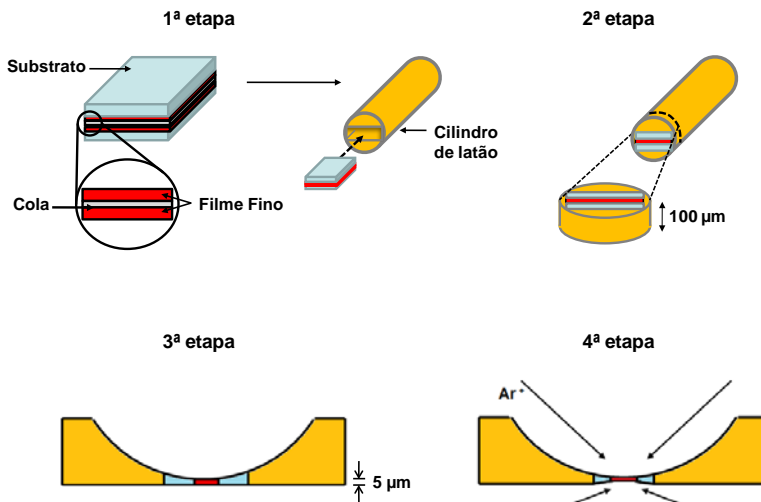


Fig. 3.9: Descrição das etapas de preparação de amostra por *cross-section* para microscopia de transmissão.

4 Resultados e Discussões

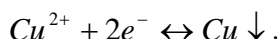
4.1 Voltamogramas e Transientes de Corrente

Os experimentos eletroquímicos utilizados nesta dissertação tem como objetivo:

- i) Estudo das reações químicas que ocorrem no eletrólito quando este se encontra sob aplicação de um potencial elétrico através de voltamogramas.
- ii) Obtenção, por eletrodeposição potenciostática, de filmes finos de Cu_2O dopados com Co.

O aparato experimental utilizado para tais fins foi descrito na seção 3.1.

Voltamogramas realizados, utilizando o eletrólito descrito na seção 3.1, o qual foi preparado com diferentes quantidades de CoSO_4 , são apresentados na figura 4.1, assim como num eletrólito sem a adição deste reagente. Neste último o aumento abrupto de corrente em aproximadamente $-0,8 \text{ V vs. SCE}$ ocorre devido à redução de íons de cobre, segundo a reação representada abaixo:



A partir de $-0,95 \text{ V vs. SCE}$ a corrente diminui devido ao fato que a reação passa a ser limitada pelo transporte de massa e não mais pela disponibilidade de cargas no eletrodo de trabalho.

Na figura 4.1 podemos notar que a adição de CoSO_4 acaba por inibir a redução de íons de cobre. Porém, verificamos que o comportamento para potenciais menores em módulo que $-0,7 \text{ V vs. SCE}$ é idêntico para todos os eletrólitos, vide gráfico inserido na figura 4.1. A reação para formação de Cu_2O ocorre para potenciais em torno de $-0,5 \text{ V vs. SCE}$, portanto não sofre uma alteração apreciável quando adicionamos CoSO_4 . Indicando assim que mesmo adicionando um novo reagente, podemos eletrodepositar filmes de Cu_2O com características semelhantes a dos filmes crescidos a partir de eletrólitos “puros”.

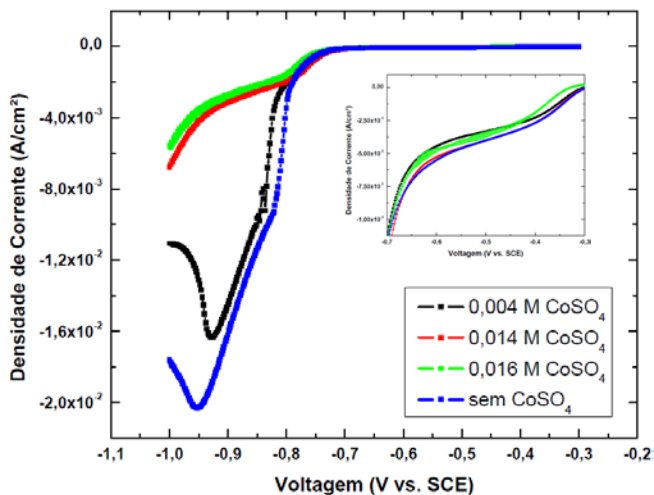


Fig. 4.1: Voltamogramas com velocidade de varredura de 10 mV/s para eletrólitos com diferentes concentrações de CoSO_4 . Gráfico inserido apresenta uma ampliação da região em que ocorre a redução de Cu_2O .

A figura 4.2 apresenta transientes de corrente obtidos durante eletrodeposição potencioestática com potencial de $-0,5 \text{ V vs. SCE}$, utilizando eletrólitos sem adição de CoSO_4 e contendo $0,016 \text{ M CoSO}_4$. Para ambos eletrólitos os valores de corrente são muito próximos, corroborando com os resultados obtidos pelos voltamogramas. Nos momentos iniciais dos transientes é observado um grande aumento de corrente que é resultado do aumento da área eletroativa.

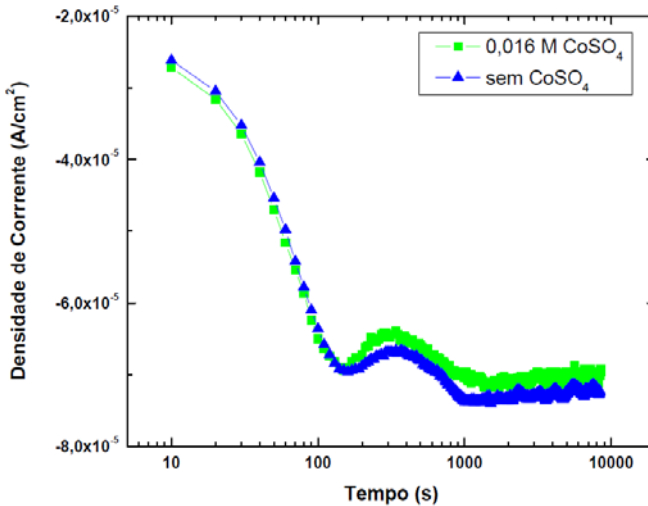


Fig. 4.2: Transientes de corrente da deposição potenciostática nos substrato silício tipo n, a escala de tempo está em log para uma melhor visualização. O potencial de deposição foi de $-0.50 V$ vs. *SCE*.

Os filmes obtidos por esta eletrodeposição potenciostática demonstraram uma boa aderência com o substrato e aparência homogênea da superfície, independentemente da concentração de CoSO_4 . Estes fatos e resultados obtidos anteriormente por R. G. Delatorre [57] em sua tese de doutorado confirmam este procedimento como sendo adequado para obtenção de filmes finos de Cu_2O .

Houve a tentativa de preparação de eletrólitos com concentrações de CoSO_4 superiores a $0,016 M$, porém, verificamos a formação de uma substância insolúvel. Uma imagem retirada de um eletrólito contendo $0,018M \text{CoSO}_4$ pode ser visualizada na figura 4.3.



Fig. 4.3: Foto retirada de um eletrólito contendo 0,018 M CoSO_4 . Podemos notar o aparecimento de uma substância insolúvel.

4.2 Difractometria de Raios X

Para o estudo da estrutura cristalina dos filmes, foram realizadas medidas de difração de raios X. A figura 4.4 mostra difratogramas de raios X para amostras de Cu_2O preparadas a partir de eletrólitos contendo diferentes concentrações de CoSO_4 , nestes difratogramas podemos identificar os picos referentes ao substrato e a Cu_2O com estrutura cúbica de corpo centrado (*bcc*) [52, 63, 64].

Através destes difratogramas notamos a existência de um crescimento preferencial na direção (200) seguindo a orientação do substrato e a largura a meia altura do pico (200) de $0,54^\circ$ indica a boa cristalinidade do material. Propriedades estas que são de suma importância para a aplicação em dispositivos eletrônicos. Verificamos também que a adição de CoSO_4 não implica na formação de uma fase relacionada a átomos de Co, fato este essencial para obtenção de um semiconductor magnético diluído.

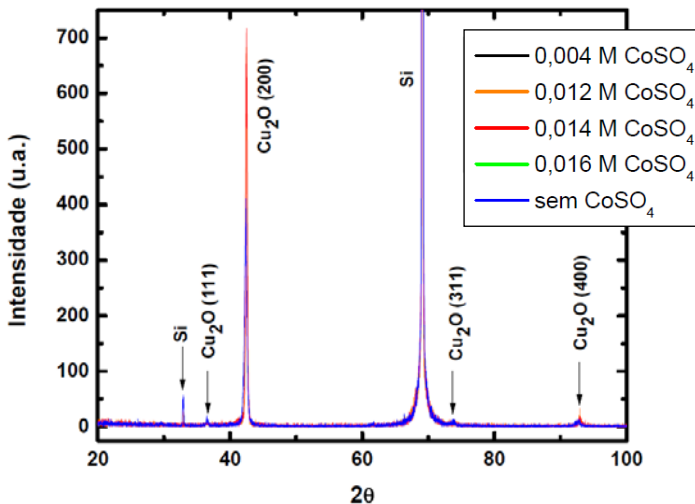


Fig. 4.4: Difractometria de raios X realizada em um filme fino de Cu_2O eletrodepositado a partir de um eletrólito contendo 0,016 M CoSO_4 . A radiação utilizada é $\text{CuK}\alpha$.

O parâmetro de rede dos filmes eletrodepositados através de eletrólitos com diferentes concentrações de CoSO_4 foi calculado a partir do valor de 2θ para o qual se tem o máximo de intensidade do pico (200) e das equações 3.1 e 3.2. Os resultados obtidos são mostrados na figura 4.5 e inserido a esta figura é apresentado um aumento da região em torno do pico (200), onde então podemos notar um deslocamento do máximo de intensidade destes picos.

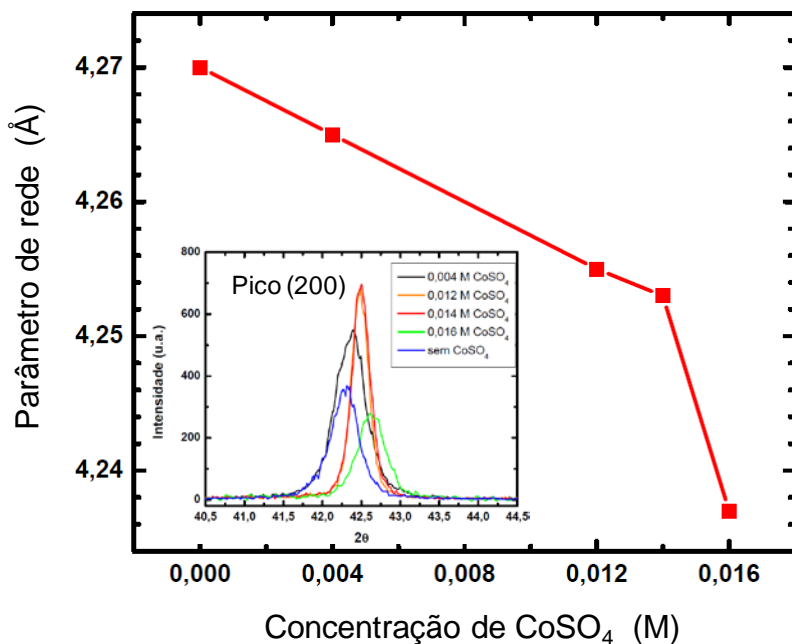


Fig. 4.5: Dependência do parâmetro de rede calculado a partir do pico (200) com a concentração de CoSO_4 no eletrólito. Gráfico inserido apresenta uma ampliação da região em torno do pico (200) do Cu_2O , mostrando o deslocamento deste pico em função da concentração de CoSO_4 no eletrólito.

O valor do parâmetro de rede para uma amostra volumétrica de Cu_2O é igual a $4,27 \text{ \AA}$ [65], valor muito próximo do encontrado para a amostra depositada a partir do eletrólito contendo $0,004 \text{ M CoSO}_4$.

Porém, devido a uma maior incorporação de íons Co^{2+} na rede do Cu_2O que acaba por induzir a formação de vacâncias de cobre [66], notamos um decréscimo do parâmetro de rede com o aumento da concentração de CoSO_4 .

A redução do parâmetro de rede pode significar que a dopagem com íons Co^{2+} produza estresse nos filmes, e este aumento de estresse deve levar a uma variação do índice de refração do material, resultado este verificado por espectroscopia óptica e será apresentado na seção seguinte.

4.3 Espectroscopia Óptica

Com o intuito de obter resultados acerca das propriedades ópticas dos filmes de Cu_2O dopados com Co, medidas de reflectância foram realizadas para comprimentos de onda entre 250 e 2000 nm. Os espectros obtidos para filmes depositados a partir de eletrólitos contendo diferentes concentrações de CoSO_4 são apresentados na figura 4.6. Todos os filmes possuem espessura igual à 750 nm e devido a esta espessura verificamos a presença de ondulações provenientes da interferência entre o sinal refletido na interface ar-filme com o proveniente da interface filme-substrato.

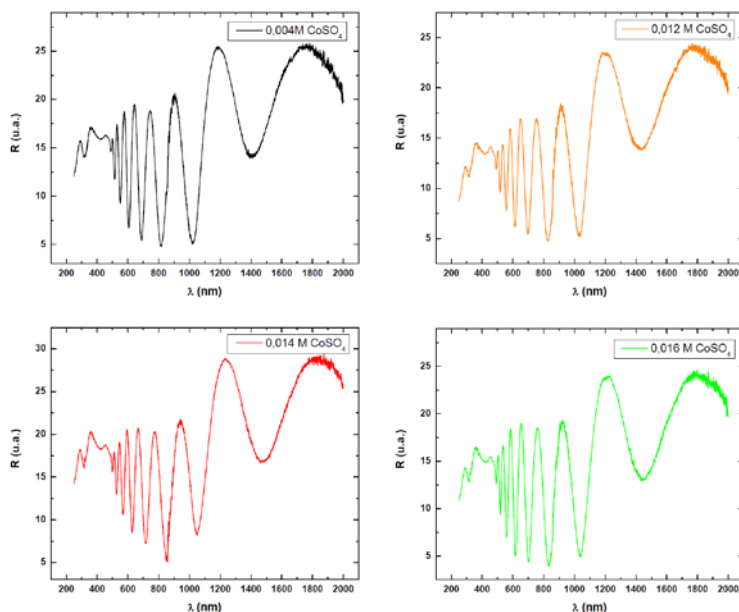


Fig. 4.6: Espectros de reflectância de filmes finos de Cu_2O dopados com Co, todos os filmes possuem espessura de 750 nm.

Na figura 4.6 a diminuição do sinal de reflectância em aproximadamente 1200 nm é devido ao gap de energia do silício, um

espectro de reflectância do silício tipo n pode ser verificado na figura 4.7. A subsequente atenuação da amplitude de oscilação está relacionada com o gap de energia do Cu_2O , que se encontra em torno de 600 nm. Os picos em 366 e 276 nm podem estar relacionados a transições entre bandas do Cu_2O .

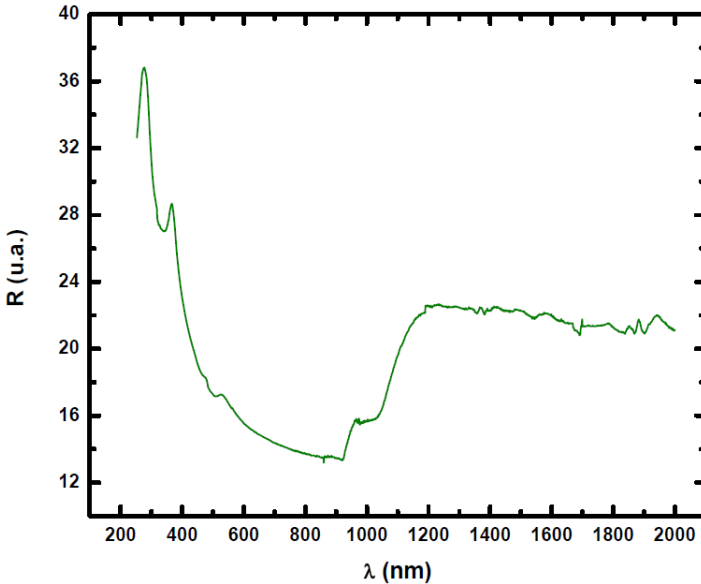


Fig. 4.7: Espectro de reflectância de silício do tipo n, utilizado como substrato para eletrodeposição dos filmes finos de Cu_2O .

O índice de refração *vs.* comprimento de onda foi obtido através dos espectros apresentados na figura 4.6 e das equações 3.4 e 3.5. Os resultados encontrados são mostrados na figura 4.8 e estão de acordo com a literatura [67-69]. Podemos notar que em todos os casos o índice de refração decresce com o aumento do comprimento de onda, mas para valores superiores a ~ 800 nm se mantém praticamente constante devido a ausência de dispersão causada por elétrons livres [70]. A abrupta diminuição do índice de refração que ocorre entre 500 e 600 nm é devido a borda de absorção do Cu_2O , e a dispersão para comprimentos nesta faixa se deve aos elétrons ligados do Cu_2O .

Podemos notar na figura 4.8 que os valores do índice de refração aumentam com a concentração de CoSO_4 presente no eletrólito, como mencionado na seção anterior esta variação pode ser causada pelo aumento de estresse nos filmes, comportamento semelhante foi observado pela referência 61.

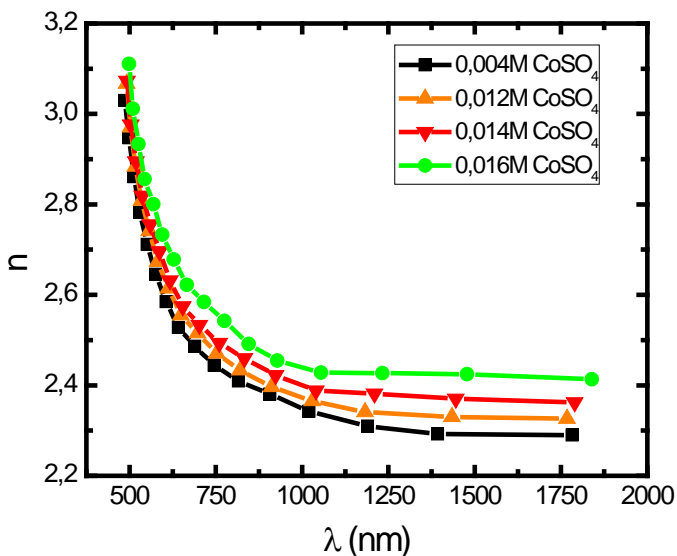


Fig. 4.8: Índice de refração de filmes finos de Cu_2O dopados com Co em função do comprimento de onda da radiação incidente sobre o filme. Filmes preparados com eletrólitos contendo uma maior concentração de CoSO_4 apresentam valores mais elevados para o índice de refração.

Fazendo uso do método apresentado na seção 3.3.1, o valor de E_g foi obtido para as mesmas amostras da figura 4.8. Estes valores apresentaram um aumento em função da concentração de CoSO_4 no eletrólito e são apresentados na figura 4.9.

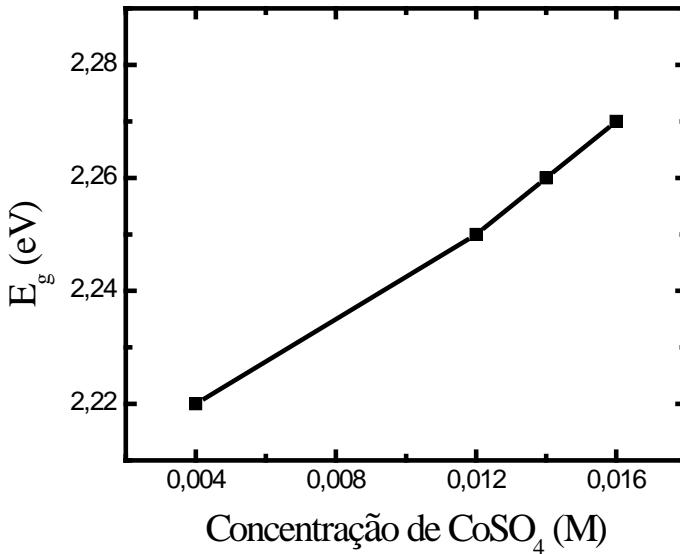


Fig. 4.9: Dependência do gap de energia (E_g) com a concentração de CoSO_4 no eletrólito.

O valor de E_g para a amostra crescida a partir do eletrólito contendo 0,016 M CoSO_4 é de 2,27 eV, valor este maior que o atribuído a uma amostra volumétrica de Cu_2O . Este resultado permite uma possível aplicação deste material como um óxido condutor transparente (*transparent conducting oxide* - TCO). Para esta aplicação é necessário que o material apresente um gap de energia largo, de forma que não absorva radiação com comprimentos de onda na região do visível.

No caso do Cu_2O , o “alargamento” do gap de energia pode ser obtido pela quebra das ligações O-Cu-O, que reduzem as interações Cu d-d e assim levam a maiores valores de E_g [8, 71, 72]. Portanto, nossos resultados indicam que a incorporação de íons Co^{2+} reduz significativamente as interações Cu d-d a ponto que o gap de energia se torne mais largo. Deste modo, a eletrodeposição de Cu_2O dopado com Co pode ser um promissor processo para fabricação de TCOs.

4.4 Magnetometria

Ciclos de histerese para amostras depositadas a partir dos eletrólitos contendo 0,014 (amostra I) e 0,016 M CoSO_4 (amostra II), apresentados na figura 4.10.a), demonstram comportamento ferromagnético à 5 K para um campo magnético aplicado paralelamente ao plano da amostra. No entanto, o sinal ferromagnético da amostra I é menor que o da amostra II, seguindo assim o comportamento de incorporação de íons Co^{2+} visto na figura 4.5. O valor da magnetização de saturação é respectivamente 1,3 e $4,0 \text{ emu/cm}^3$ para as amostras I e II, e o campo coercivo é $\sim 130 \text{ Oe}$ para ambas.

A figura 4.10.b) mostra curvas FC e ZFC da amostra II, para esta medida o campo magnético foi aplicado paralelamente a superfície da amostra e a intensidade foi de 100 Oe. No intervalo de temperatura investigado (5–300 K), não foi possível detectar sinal superparamagnético, corroborando com a não existência de partículas de segunda fase na forma de aglomerados que poderiam ser responsáveis pelo sinal ferromagnético. Além disto, medidas de EPR (*electron paramagnetic resonance*) não indicaram a presença de contaminantes.

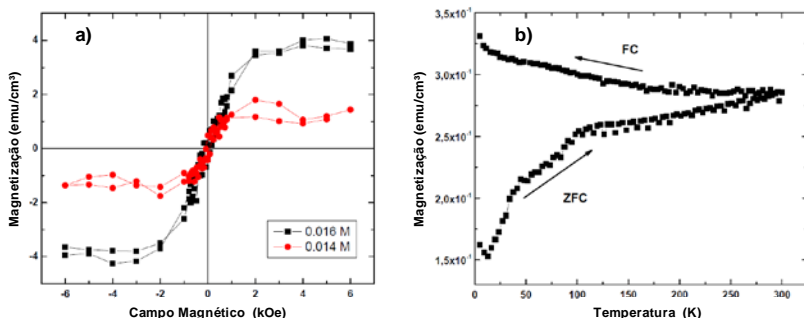


Fig. 4.10: (a) Ciclos de histerese medidos com SQUID à 5 K para um campo magnético aplicado paralelamente ao plano da amostra. (b) Curvas ZFC e FC do filme eletrodepositado a partir do eletrólito contendo 0,016 M, um campo magnético de 100 Oe foi aplicado paralelamente a superfície da amostra.

Com o intuito de investigar a existência de anisotropia magnética nos filmes de Cu_2O dopados com Co, ciclos de histerese foram realizados utilizando um MAV, pois este equipamento permite variar o ângulo entre a superfície da amostra e o campo magnético aplicado. As medidas se deram à 300 K e a amostra II foi utilizada para este fim. Os resultados obtidos são apresentados na figura 4.11.a) e podemos notar uma pequena anisotropia, onde o eixo de fácil magnetização é perpendicular à superfície da amostra. A magnetização para um campo aplicado de 10 kOe varia de 3,25 a 3,83 emu/cm^3 , respectivamente, para ângulos em relação à superfície da amostra de 0° e 90° . Para os mesmos ângulos o campo coercivo varia de 72 para 85 Oe.

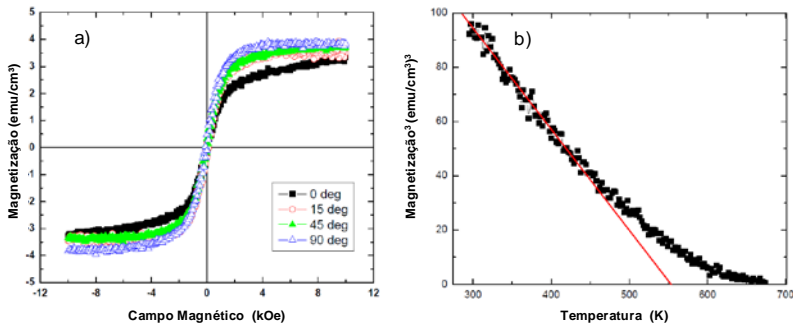


Fig. 4.11: (a) Magnetização a temperatura ambiente vs. campo magnético aplicado em diferentes ângulos em relação à superfície da amostra (0° - 90°), este filme foi depositado com o uso de um eletrólito contendo $0,016\text{M CoSO}_4$ e o equipamento utilizado para as medidas foi um MAV. (b) Para este mesmo filme, com o intuito de encontrar a temperatura de Curie, obtemos uma curva da magnetização vs. temperatura através de uma balança de Faraday. A curva experimental (preta) foi ajustada pela equação 2.8, a curva que representa o ajuste (vermelha) indica uma temperatura de Curie de 555 K.

Através do uso de uma balança de Faraday, obtemos uma curva de magnetização em função da temperatura para a amostra II. Com o objetivo de encontrar o valor da temperatura de Curie, esta curva foi

ajustada seguindo a equação 2.8. O valor encontrado foi de 555 K, temperatura esta da ordem, ou até superior, aos valores referentes a cristais ferromagnéticos citados na tabela 2.1. Este alto valor está em boa concordância com a geração de vacâncias de cobre pela dopagem com Co, visto anteriormente na seção 4.2. M. Sieberer [28] et al. publicaram em recente trabalho que vacâncias do cobre aumentam o sinal ferromagnético criado pelos átomos de Co, e são também responsáveis por elevar a temperatura de Curie.

Este valor de T_C é mais um resultado que pode provar a inexistência de uma relação entre o sinal ferromagnético encontrado e a presença de aglomerados de Co, através da relação $KV \sim 25k_B T_C$ podemos calcular o suposto volume (V) das partículas de Co, onde K é a constante anisotrópica e para o Co é igual a $4,1 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$ [73]. Então, tomando T_C igual a 600 K encontramos $V \sim 505 \text{ nm}^3$, o que resulta num diâmetro de $\sim 10 \text{ nm}$. Partículas com este diâmetro podem ser encontradas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, esta análise foi realizada e é apresentada na seção seguinte.

4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A figura 4.12 apresenta imagens obtidas por microscopia de transmissão para uma amostra crescida com o uso do eletrólito contendo 0,016 M CoSO_4 . O modo de preparação da amostra é conhecido como *cross-section* e foi descrito na seção 3.5.1. No sentido de se caracterizar o aspecto geral deste tipo de filme, é mostrado na figura 4.12.a) uma imagem de baixa resolução, onde podemos notar uma baixa rugosidade da superfície, constante espessura do filme e que a forma de crescimento é colunar.

Imagens de alta resolução foram obtidas com o intuito de provar a não existência de partículas de Co na forma de aglomerados, segundo estimativa obtida na seção anterior estas partículas teriam diâmetro da ordem de 10 nm. Na figura 4.12.b), podemos ver uma imagem de alta resolução onde três regiões distintas são identificadas, uma relacionada ao substrato de silício, outra ao filme fino de Cu_2O dopado com Co e a terceira região, entre estas outras duas, é uma fina camada de SiO_2 amorfo que cresce no momento em que o silício é mergulhado no eletrólito. A presença deste óxido foi previamente relatada por J. A. Switzer [74]. Os planos atômicos presentes na região referente ao filme de Cu_2O indicam a boa cristalinidade, já verificada por difratometria de raios X, destes filmes. Diferentes imagens desta região foram analisadas e como esperado não foram encontradas partículas de segunda fase.

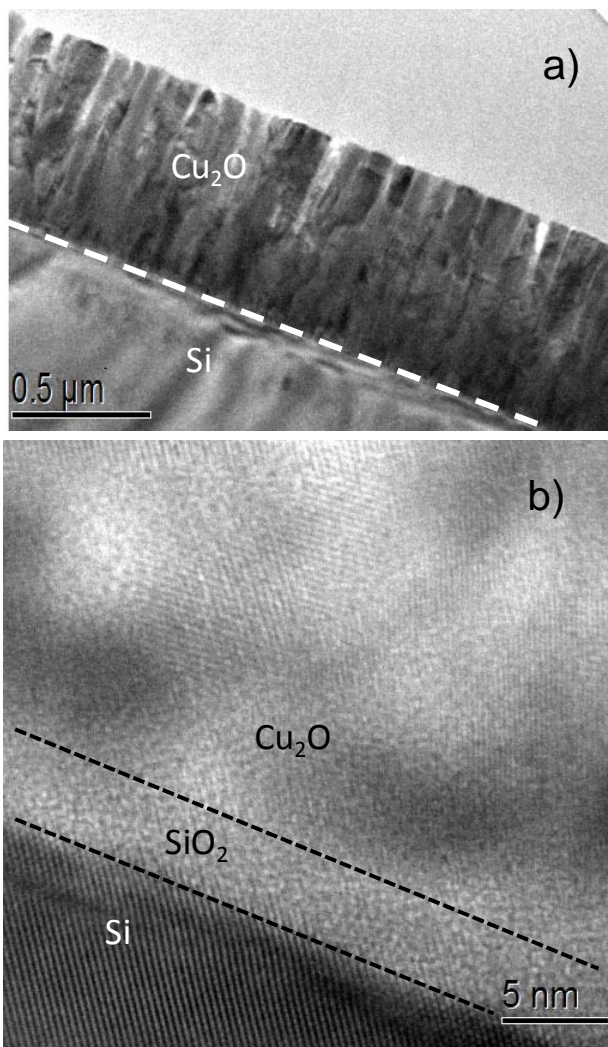


FIG. 4.12. (a) Imagem obtida por microscopia de transmissão de baixa resolução da amostra de Cu_2O dopado com Co através do eletrólito contendo $0,016 \text{ M CoSO}_4$. (b) Imagem de alta resolução da mesma amostra. O modo de preparação da amostra foi *cross-section*.

5 Conclusões

Através da técnica de difratometria de raios X notamos que a adição de CoSO_4 ao eletrólito não implica em segregação nos filmes finos de Cu_2O eletrodepositados, ou seja, os filmes são formados apenas por fases cristalinas relacionadas à Cu_2O com estrutura *bcc*. Porém, o parâmetro de rede destes filmes apresenta um decréscimo em função da concentração de CoSO_4 , indicando que a incorporação de íons Co^{2+} ao filme de Cu_2O é proporcional à concentração de CoSO_4 no eletrólito. Além destes resultados, a existência de um pico de maior intensidade na direção (200) indica que o crescimento do filme segue a orientação do substrato, sendo a pequena largura deste pico um indicativo da boa cristalinidade do material. Estas propriedades somadas a baixa rugosidade da superfície e a uniformidade da espessura dos filmes, verificadas por microscopia de transmissão, fazem com que este material tenha boas condições de ser empregado em dispositivos eletrônicos.

Resultados obtidos por espectroscopia óptica demonstram uma variação positiva do índice de refração e do gap de energia em função da incorporação de íons Co^{2+} , sendo a variação do índice de refração justificada pelo aumento de estresse dos filmes e do gap de energia pelo enfraquecimento das interações Cu d-d. Este “alargamento” do gap de energia possibilita uma futura aplicação deste material como um TCO.

A caracterização magnética comprovou os resultados referentes à incorporação de íons Co^{2+} , ao comparar ciclos de histerese de amostras eletrodepositadas a partir de eletrólitos contendo, respectivamente, 0,014 e 0,016 M CoSO_4 se evidenciou um maior valor de magnetização para a amostra relacionada com o último eletrólito, indicando uma maior incorporação de íons Co^{2+} . Foi também verificado que o comportamento ferromagnético destes filmes persiste a temperaturas acima da ambiente, com temperatura de Curie de 555 K. Valor este considerado elevado para um DMS e até então não verificado na literatura para filmes finos de Cu_2O dopados.

Curvas ZFC e FC, juntamente com imagens de alta resolução obtidas por microscopia de transmissão, rechaçaram a possibilidade do

sinal ferromagnético ser devido a existência de partículas de segunda fase na forma de aglomerados.

Portanto, este trabalho demonstrou a viabilidade da obtenção de filmes finos de Cu_2O dopados com Co pelo método de eletrodeposição potencioestática, tendo este material propriedades que o caracterizam como sendo um DMS e que o credenciam para aplicação em dispositivos spintrônicos.

6 Referências Bibliográficas

- [1] N. Sanchez, S. Gallego, and M. C. Munoz, "Magnetic states at the oxygen surfaces of ZnO and Co-doped ZnO," *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 6, pp. -, Aug 8, 2008.
- [2] D. P. Joseph, T. P. David, S. P. Raja *et al.*, "Phase stabilization and characterization of nanocrystalline Fe-doped Cu₂O," *Materials Characterization*, vol. 59, no. 8, pp. 1137-1139, Aug, 2008.
- [3] M. Wei, N. Braddon, D. Zhi *et al.*, "Room temperature ferromagnetism in bulk Mn-doped Cu₂O," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 7, pp. -, Feb 14, 2005.
- [4] S. N. Kale, S. B. Ogale, S. R. Shinde *et al.*, "Magnetism in cobalt-doped Cu₂O thin films without and with Al, V, or Zn codopants," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 13, pp. 2100-2102, Mar 31, 2003.
- [5] D. C. Kundaliya, S. B. Ogale, S. E. Lofland *et al.*, "On the origin of high-temperature ferromagnetism in the low-temperature-processed Mn-Zn-O system," *Nature Materials*, vol. 3, no. 10, pp. 709-714, Oct, 2004.
- [6] Y. L. Liu, S. Harrington, K. A. Yates *et al.*, "Epitaxial, ferromagnetic Cu_{2-x}MnxO films on (001) Si by near-room-temperature electrodeposition," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 22, pp. -, Nov 28, 2005.
- [7] E. W. Bohannan, M. G. Shumsky, and J. A. Switzer, "Epitaxial electrodeposition of copper(I) oxide on single-crystal gold(100)," *Chemistry of Materials*, vol. 11, no. 9, pp. 2289+, Sep, 1999.
- [8] M. Nolan, and S. D. Elliott, "The p-type conduction mechanism in Cu₂O: a first principles study," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8, no. 45, pp. 5350-5358, 2006.
- [9] R. P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga *et al.*, "Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited Cu₂O and Cu thin films," *Thin Solid Films*, vol. 500, no. 1-2, pp. 241-246, Apr 3, 2006.

- [10] S. Sonoda, S. Shimizu, T. Sasaki *et al.*, "Molecular beam epitaxy of wurtzite (Ga,Mn)N films on sapphire(0001) showing the ferromagnetic behaviour at room temperature," *Journal of Crystal Growth*, vol. 237, pp. 1358-1362, Apr, 2002.
- [11] A. K. Pradhan, K. Zhang, S. Mohanty *et al.*, "High-temperature ferromagnetism in pulsed-laser deposited epitaxial (Zn,Mn)O thin films: Effects of substrate temperature," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 15, pp. -, Apr 11, 2005.
- [12] N. H. Hong, J. Sakai, W. Prellier *et al.*, "Ferromagnetism in transition-metal-doped TiO₂ thin films," *Physical Review B*, vol. 70, no. 19, pp. -, Nov, 2004.
- [13] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono *et al.*, "Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide," *Science*, vol. 291, no. 5505, pp. 854-856, Feb 2, 2001.
- [14] A. A. Ogwu, E. Bouquerel, O. Ademosu *et al.*, "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*, vol. 38, no. 2, pp. 266-271, Jan 21, 2005.
- [15] J. F. Pierson, A. Thobor-Keck, and A. Billard, "Cuprite, paramelaconite and tenorite films deposited by reactive magnetron sputtering," *Applied Surface Science*, vol. 210, no. 3-4, pp. 359-367, Apr 15, 2003.
- [16] A. P. Chen, H. Long, X. C. Li *et al.*, "Controlled growth and characteristics of single-phase Cu₂O and CuO films by pulsed laser deposition," *Vacuum*, vol. 83, no. 6, pp. 927-930, Feb 12, 2009.
- [17] X. F. Han, K. H. Han, and M. Tao, "n-Type Cu₂O by Electrochemical Doping with Cl," *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 12, no. 4, pp. H89-H91, 2009.
- [18] M. Hara, T. Kondo, M. Komoda *et al.*, "Cu₂O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation," *Chemical Communications*, no. 3, pp. 357-358, Feb 7, 1998.
- [19] S. T. Shishiyanu, T. S. Shishiyanu, and O. I. Lupan, "Novel NO₂ gas sensor based on cuprous oxide thin films," *Sensors*

- and Actuators B-Chemical*, vol. 113, no. 1, pp. 468-476, Jan 17, 2006.
- [20] R. G. Delatorre, M. L. Munford, R. Zandonay *et al.*, “p-type metal-base transistor,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 23, pp. -, Jun 5, 2006.
- [21] J. Antony, Y. Qiang, M. Faheem *et al.*, “Ferromagnetic semiconductor nanoclusters: Co-doped Cu₂O,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 1, pp. -, Jan 1, 2007.
- [22] L. Q. Pan, H. Zhu, C. F. Fan *et al.*, “Mn-doped Cu₂O thin films grown by rf magnetron sputtering,” *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 10, pp. -, May 15, 2005.
- [23] Y. F. Tian, J. J. Antony, R. Souza *et al.*, “Zeeman Splitting-Induced Positive Magnetoresistance in Co-Doped ZnO and Co-Doped Cu₂O Ferromagnetic Nanoparticles,” *Ieee Transactions on Magnetics*, vol. 44, no. 11, pp. 2712-2714, Nov, 2008.
- [24] S. Ishizuka, and K. Akimoto, “Control of the growth orientation and electrical properties of polycrystalline Cu₂O thin films by group-IV elements doping,” *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 21, pp. 4920-4922, Nov 22, 2004.
- [25] Y. P. Zhang, L. Q. Pan, H. Zhu *et al.*, “Fabrication and characterization of Mn-doped Cu₂O thin films grown by RF magnetron sputtering,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, no. 23, pp. 3303-3306, Dec, 2008.
- [26] N. Kikuchi, K. Tonooka, and E. Kusano, “Mechanisms of carrier generation and transport in Ni-doped Cu₂O,” *Vacuum*, vol. 80, no. 7, pp. 756-760, May 31, 2006.
- [27] M. Ivill, M. E. Overberg, C. R. Abernathy *et al.*, “Properties of Mn-doped Cu₂O semiconducting thin films grown by pulsed-laser deposition,” *Solid-State Electronics*, vol. 47, no. 12, pp. 2215-2220, Dec, 2003.
- [28] M. Sieberer, J. Redinger, and P. Mohn, “Electronic and magnetic structure of cuprous oxide Cu₂O doped with Mn, Fe, Co, and Ni: A density-functional theory study,” *Physical Review B*, vol. 75, no. 3, pp. -, Jan, 2007.
- [29] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao *et al.*, “Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-

- doped ZnO,” *Nature Materials*, vol. 2, no. 10, pp. 673-677, Oct, 2003.
- [30] H. Krenn, W. Zawadzki, and G. Bauer, “Optically Induced Magnetization in a Dilute Magnetic Semiconductor - Hg_{1-x}MnxTe,” *Physical Review Letters*, vol. 55, no. 14, pp. 1510-1513, 1985.
- [31] E. L. Nagaev, “Photoinduced Magnetism and Conduction Electrons in Magnetic Semiconductors,” *Physica Status Solidi B-Basic Research*, vol. 145, no. 1, pp. 11-64, Jan, 1988.
- [32] H. Krenn, K. Kaltenecker, T. Dietl *et al.*, “Photoinduced Magnetization in Dilute Magnetic (Semimagnetic) Semiconductors,” *Physical Review B*, vol. 39, no. 15, pp. 10918-10934, May 15, 1989.
- [33] N. H. Hong, J. Sakai, and V. Brize, “Observation of ferromagnetism at room temperature in ZnO thin films,” *Journal of Physics-Condensed Matter*, vol. 19, no. 3, pp. -, Jan 24, 2007.
- [34] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan *et al.*, “Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides,” *Physical Review B*, vol. 74, no. 16, pp. -, Oct, 2006.
- [35] M. A. Garcia, J. M. Merino, E. F. Pinel *et al.*, “Magnetic properties of ZnO nanoparticles,” *Nano Letters*, vol. 7, no. 6, pp. 1489-1494, Jun, 2007.
- [36] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten *et al.*, “Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure,” *Nature*, vol. 402, no. 6763, pp. 790-792, Dec 16, 1999.
- [37] G. Chen, F. Zeng, and F. Pan, “Enhanced spin injection and voltage bias in (Zn,Co)O/MgO/(Zn,Co)O magnetic tunnel junctions,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 23, pp. -, Dec 7, 2009.
- [38] N. Mikami, C. Nagao, T. Sawada *et al.*, “Temperature-Dependence of Magnetic-Field Sensors Using (Cd_{1-x}Mnx)Te and a Light-Emitting-Diode Light-Source,” *Journal of Applied Physics*, vol. 69, no. 1, pp. 433-438, Jan 1, 1991.

- [39] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher *et al.*, "Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode," *Nature*, vol. 402, no. 6763, pp. 787-790, Dec 16, 1999.
- [40] M. Jain, *Diluted Magnetic Semiconductors*, Singapore: World Scientific Publishing, 1991.
- [41] Y. H. Lee, I. J. Chung, and M. H. Oh, "Possible Degradation Mechanism in ZnS-Mn Alternating-Current Thin-Film Electroluminescent Display," *Applied Physics Letters*, vol. 58, no. 9, pp. 962-964, Mar 4, 1991.
- [42] R. Mach, and G. O. Muller, "ZnS-Mn in Polycrystalline Electroluminescence Thin-Film Display," *Journal of Crystal Growth*, vol. 86, no. 1-4, pp. 866-872, Jan, 1988.
- [43] A. A. Pasa, and L. M. Munford, *Electrodeposition - Encyclopedia of Chemical Processing* New York: Dekker Encyclopedias, 2006.
- [44] S. M. S. I. Dulal, and E. A. Charles, "Electrodeposition and composition modulation of Co-Ni(Cu)/Cu multilayers," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 455, no. 1-2, pp. 274-279, May 8, 2008.
- [45] I. Bakonyi, and L. Peter, "Electrodeposited multilayer films with giant magnetoresistance (GMR): Progress and problems," *Progress in Materials Science*, vol. 55, no. 3, pp. 107-245, Mar, 2010.
- [46] Z. L. Bao, and K. L. Kavanagh, "Epitaxial Bi/GaAs diodes via electrodeposition," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 24, no. 4, pp. 2138-2143, Jul-Aug, 2006.
- [47] F. Oba, F. Ernst, Y. S. Yu *et al.*, "Epitaxial growth of cuprous oxide electrodeposited onto semiconductor and metal substrates," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, no. 2, pp. 253-270, Feb, 2005.
- [48] D. Pletcher, R. Greef, R. Peat *et al.*, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, 6th ed., Chichester: Horwood Publishing Limited, 2006.
- [49] J. A. Bard, and R. L. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamental and applications*, Nova York: Wiley, 1980.
- [50] L. C. Wang, and M. Tao, "Fabrication and characterization of p-n homojunctions in cuprous oxide by electrochemical

- deposition,” *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 10, no. 9, pp. H248-H250, 2007.
- [51] S. L. Xu, X. Y. Song, C. H. Fan *et al.*, “Kinetically controlled synthesis of Cu₂O microcrystals with various morphologies by adjusting pH value,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 305, no. 1, pp. 3-7, Jul 1, 2007.
- [52] L. C. Wang, N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan *et al.*, “Electrodeposited copper oxide films: Effect of bath pH on grain orientation and orientation-dependent interfacial behavior,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 5, pp. 3090-3095, Jan 22, 2007.
- [53] K. H. Han, and M. Tao, “Electrochemically deposited p-n homojunction cuprous oxide solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 1, pp. 153-157, Jan, 2009.
- [54] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, 5^a ed., Rio de Janeiro: John Wiley & Sons, Inc, 1978.
- [55] H. Ibach, and H. Lüth, *Solid-State Physics*, 2^a ed., Berlin: Springer, 1995.
- [56] Y. Liu, J. D. Sellmyer, and D. Shindo, *Handbook of advanced magnetic materials*, Berlin: Springer, 2006.
- [57] G. R. Delatorre, "Transistor de Base Metálica tipo "p" Eletrodepositado," *Tese*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.
- [58] O. Stenzel, *The Physics of Thin Films Optical Spectra*, Berlin: Springer, 2005.
- [59] K. D. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 3^a ed., Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [60] J. Torres, J. I. Cisneros, G. Gordillo *et al.*, “A simple method to determine the optical constants and thicknesses of ZnxCd1-xS thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 289, no. 1-2, pp. 238-241, Nov 30, 1996.
- [61] C. J. Gallop, *SQUIDS, the Josephson Effects and Superconducting Electronics*, New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976.

- [62] B. D. Williams, and B. C. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, New York London: Plenum Press.
- [63] K. Akimoto, S. Ishizuka, M. Yanagita *et al.*, "Thin film deposition of Cu₂O and application for solar cells," *Solar Energy*, vol. 80, no. 6, pp. 715-722, 2006.
- [64] G. K. Paul, Y. Nawa, H. Sato *et al.*, "Defects in Cu₂O studied by deep level transient spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 14, pp. -, Apr 3, 2006.
- [65] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed., New York: Interscience Publishers, 1963.
- [66] M. Nolan, and S. D. Elliott, "Tuning the transparency of Cu₂O with substitutional cation doping," *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 17, pp. 5522-5531, Sep 9, 2008.
- [67] G. Papadimitropoulos, N. Vourdas, V. E. Vamvakas *et al.*, "Optical and structural properties of copper oxide thin films grown by oxidation of metal layers," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 2428-2432, Dec 5, 2006.
- [68] A. E. Rakhshani, "Measurement of Dispersion in Electrodeposited Cu₂O," *Journal of Applied Physics*, vol. 62, no. 4, pp. 1528-1529, Aug 15, 1987.
- [69] T. Mahalingam, J. S. P. Chitra, S. Rajendran *et al.*, "Galvanostatic deposition and characterization of cuprous oxide thin films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 216, no. 1-4, pp. 304-310, Jul, 2000.
- [70] A. E. Rakhshani, Y. Makdisi, and H. A. Ramazaniyan, "Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 2, pp. 1049-1057, Jan 15, 1998.
- [71] X. L. Nie, S. H. Wei, and S. B. Zhang, "First-principles study of transparent p-type conductive SrCu₂O₂ and related compounds," *Physical Review B*, vol. 65, no. 7, pp. -, Feb 15, 2002.
- [72] Y. Nakano, S. Saeki, and T. Morikawa, "Optical bandgap widening of p-type Cu₂O films by nitrogen doping," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 2, pp. -, Jan 12, 2009.

- [73] R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, New York: Wiley-Interscience, 2000.
- [74] J. A. Switzer, R. Liu, E. W. Bohannon *et al.*, "Epitaxial electrodeposition of a crystalline metal oxide onto single-crystalline silicon," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 48, pp. 12369-12372, Dec 5, 2002.