

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA Programa de Pós-Graduação em Física

Tese de Doutorado

Preparo e caracterização de filmes finos de óxidos de cobre para aplicações em sistemas fotovoltaicos

Salvador - Ba.

Jadiel dos Santos Pereira

Preparo e caracterização de filmes finos de óxidos de cobre para aplicações em sistemas fotovoltaicos

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como requisito para a obtenção do grau de doutor em física

Universidade Federal da Bahia — UFBA Instituto de Física Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Prof. Dr. Denis Gilbert Francis David Coorientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius S. da Silva

Salvador - Ba. 2018, v-1

Jadiel dos Santos Pereira

Preparo e caracterização de filmes finos de óxidos de cobre para aplicações em sistemas fotovoltaicos/ Jadiel dos Santos Pereira. — Salvador - Ba., 2018, v-1-

191 p.

Orientador: Prof. Dr. Denis Gilbert Francis David Coorientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius S. da Silva

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia – UFBA

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física, 2018, v-1.

1. Óxido de cobre 2. Filmes finos 3. Célula solar. 4. Semicondutor. I. Denis Gilbert Francis David II. Marcus Vinícius Santos da Silva III. Universidade Federal da Bahia. IV. Instituto de Física. V. Preparo e caracterização de filmes finos de óxidos de cobre para aplicações em sistemas fotovoltaicos

Jadiel dos Santos Pereira

Preparo e caracterização de filmes finos de óxidos de cobre para aplicações em sistemas fotovoltaicos

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como requisito para a obtenção do grau de doutor em física

Trabalho aprovado. Salvador - Ba., 25 de Outubro de 2018:

Prof. Dr. Denis Gilbert Francis David Orientador - Dep. de física geral - UFBA

Prof. Dr. Marcus Vinicius S. da Silva Coorientador - Dep. de física do estado sólido - UFBA

Prof. Dr. Thierry Jacques LemaireDep. de física da terra e do meio ambiente UFBA

Prof. Dr. Frederico V. Prudente Dep. de física do estado sólido - UFBA

Prof. Dr. Álvaro Santos Alves Dep. de física - UEFS

Prof. Dr. Germano Pinto Guedes
Dep. de física - UEFS

Salvador - Ba. 2018, v-1

 $Este\ trabalho\ \acute{e}\ dedicado\ a\ minha\ família\ que\ sempre\ esteve\ ao\ meu$ $lado\ durante\ esses\ anos\ de\ formação.$

Agradecimentos

Inicialmente o meu agradecimento é a Deus, o autor e consumador da fé, pelas bençãos recebidas ao longo desse processo de formação, que sem o seu apoio não teria conseguido ultrapassar as barreiras que se levantaram.

Agradeço também aos meus pais, que com todo carinho, tiveram paciência durante esta fase de minha vida e sempre me apoiaram em todos os momentos difíceis com palavras de incentivo e ajuda financeira.

Agradeço a minha esposa Gleice e ao meu filho Theo, pela força para continuar o trabalho principalmente nos momentos em que pensei em desistir. As palavras de incentivo de minha esposa eram verdadeiros refrigérios para a alma. O que dizer de meu pequeno que chegou no meio do processo, colocando a minha vida de pernas para cima, sempre irei lembrar dos momentos que estava trabalhando e ele não fazia outra coisa senão me chamar para brincar.

Aos amigos que conquistei durante esses anos de academia, Jemima, Jime, José Roberto, Erick, Yuri, Wagner, Nuno, Jéssica, Victor, Tenilson e Derick entre tantos outros que precisaria de um livro para relacionar, tenho que agradecer pelos momentos de discussões, brigas, risadas e incentivos.

Aos companheiros de Amaralina, Erick, Marivaldo, Tanaka, Tiago e ao saudoso Rafael, digo que sempre irei lembrar de nossas conversas e resenhas intermináveis.

Aos amigos que ganhei do instituto de química muito obrigado pelo suporte. Sem a ajuda de vocês não teria conseguido sair de alguns embaraços que surgiram durante o preparo das reações químicas. Aproveito para agradecer também ao suporte dos laboratórios que sempre estiveram disponíveis.

Aos Professores Dr. Denis Gilbert Francis David e Dr. Marcus Vinícius Santos da Silva, pela orientação e paciência ao longo das etapas de construção deste trabalho. E aos professores do Instituto de Física da UFBA do programa de Pós-Graduação, pelo conhecimento transmitido ao longo do curso e funcionários pela paciência durante estes anos de convivência.

Aproveito para agradecer a Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, pelo suporte ao longo do processo. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), pelo auxilio financeiro durante o meu doutorado e a UFBA pelo espaço para estudo e as ferramentas necessárias para o bom desenvolvimento das atividades do doutorado.

Resumo

Neste trabalho, são apresentados os resultados do crescimento de filmes finos de óxido de cobre, utilizando as técnicas de crescimento Tratamento térmico, Sputtering, SILAR e Eletrodeposição, para aplicações em dispositivos fotovoltaicos. Os filmes finos de óxido de cobre, nas fases Cu_2O e CuO, apresentam semicondutividade do tipo-p, energia de gap dentro da faixa de conversão fotovoltaica.

Dentre as técnicas empregadas neste trabalho, a eletrodeposição foi a que apresentou os melhores resultados para os filmes crescidos. Obtivemos filmes finos homogêneos de Cu_2O , com energia de gap na faixa de 2,4 eV. Os filmes finos foram recozidos a fim de obtermos a fase CuO de oxidação do óxido de cobre. Para o filme recozido a $400^{\circ}C$, conseguimos a mudança completa de fase com um filme de energia de gap de 1 eV.

Os filmes crescidos por eletrodeposição como depositados e recozidos foram caracterizados por várias técnicas experimentais como Raman, MEV, EDS, XPS, espectroscópia ótica, Mott-Schottky, "hot probe" e DRX. Os dados experimentais obtidos com algumas dessas técnicas foram confrontados com os resultados dos cálculos teóricos realizados neste trabalho com o DFT-PBE.

Como resultado deste trabalho obtivemos filmes finos de Cu_2O e CuO, com ótimas qualidades e propriedades promissoras para aplicações em sistemas fotovoltaicos.

Palavras-chave: óxido de cobre, célula solar, semicondutor, filmes finos e eletrodeposição

Abstract

In this work, the results of the growth of thin films of copper oxide are presented, using

the techniques of Thermal treatment, Sputtering, SILAR and Electrodeposition, for

applications in photovoltaic devices. The thin films of copper oxide, in the phases Cu_2O

and CuO, have p-type semiconductivity, gap energy within the photovoltaic conversion

range.

Among the techniques employed in this work, the electrodeposition was the one that

presented the best results for the grown films. We obtained homogeneous thin films of

 Cu_2O , with gap energy in the range of 2.4 eV. The thin films were annealed in order to

obtain the copper oxide oxidation phase CuO. For the film annealed at $400^{\circ}C$, we get the

complete phase change.

The films grown by electrodeposition as deposited and annealed were characterized by

several experimental techniques such as Raman, SEM, EDS, XPS, optical spectroscopy,

Mott-Schottky, hot probe and XRD. The experimental data obtained with some of these

techniques were compared with the results of the theoretical calculations performed in

this work with the DFT-PBE.

As a result of this work, we obtained thin films of Cu_2O and CuO, with excellent qualities

and promising properties for applications in photovoltaic systems.

Keywords: copper oxide, solar cell, semiconductor, thin films, electrodeposition

Lista de ilustrações

Figura 1 $-$	Representação da célula unitária cúbica do Cu_2O , em azul são os átomos	
	de Cu e vermelho os átomos de O	28
Figura 2 -	Representação do padrão DRX do Cu_2O	29
Figura 3 -	Espectro Raman de referencia do banco de dados RRUFF. Fonte: (LA-	
	FUENTE et al., 2015)	32
Figura 4 –	Representação do processo de deposição do SILAR a) Formação da dupla camada de Helmholtz, b) Retirada dos íons em excesso por lavagem em água deionizada, c) Mergulho do substrato dentro da segunda solução precursora (solução aniônica) e d) Processo de enxágue final, ficando	40
D: F	apenas a camada do filme formada	43
rigura 5 –	Representação do processo de formação dos filmes sobre a superfície do substrato. Fonte: Figura adadtada de (STENGER, 2008)	48
Figura 6 –	Representação do sistema potenciostato/galvanostato e célula eletrolítica com o eletrodo de trabalho WE, contra eletrodo CE e eletrodo de	
	referência RE	49
	Representação de um circuito básico para o potenciostato/galvanostato	50
Figura 8 –	Modelo da tripla camada (Grahame): IPH - plano de Helmholtz interno;	
	OHP - plano de Helmholtz externo	51
Figura 9 –	Representação da distribuição da concentração a partir da superfície	
	do eletrodo, para um sistema com $D_i = 1x10^{-5}$. Fonte: Adaptada de	
T.	(BARD et al., 1980)	53
	Representação de um transiente de corrente	54
	redução e oxidação. Fonte: Adaptada de (SILVA, 2010)	55
	Comparação entre nucleação instantânea (a) e progressiva (b)	56
Figura 13 –	Representação das reflexões e transmissões múltiplas dentro do conjunto	00
T: 14	filme substrato. Fonte: Autor	63
Figura 14 –	Forno calcinador utilizado para o recozimento dos substratos de cobre.	co
D: 15	Fonte: Autor	68
	Sputter K575X peltier cooled da Emitech. Fonte: Autor	69
Figura 16 –	Imagem do plasma formado dentro da câmara do Sputter K575X reti-	co
Eigens 17	rando átomos dos alvos. Fonte: Autor	69
rigura 17 –	Aparato experimental montado para a realizado das deposições com o	
	método SILAR onde pode-se identificar os componentes do equipamento construído. Fonte: Autor	70
		10

Figura	18 –	Potenciostato/Galvanostático utilizado para a realização das eletrode- posições. Fonte: Autor	72
Figura	19 –	Eletrodo de referência utilizado durante os procedimentos de eletrode- posição	72
Figura :	20 –	Contra eletrodo de platina	73
Ŭ		Eletrodo de trabalho de carbono vítreo utilizado	73
_		Representação da célula unitária do SnO_2 (a) e SnO_2 : F	74
_		Reflexão e transmissão dos substratos de SnO_2 : F utilizados para a	
0		deposição dos filmes. Fonte: Autor	75
Figura :	24 –	Esquema da montagem óptica do monocromador na configuração Czerny-	
0		turner. Figura adaptada de (RIBEIRO, 2011)	77
Figura :	25 -	Radiação emitida pela fonte H4 utilizada em nosso espectrômetro. Fonte:	
O		Autor	78
Figura :	26 –	Radiação emitida pela fonte H4 utilizada em nosso espectrômetro. Fonte:	
0		Adaptada de Ribeiro (2011)	79
Figura :	27 –	Representação da aplicação da lei de Bragg. Fonte: Autor	80
_		Imagem do equipamento para medidas de difração de raios-X Shimadzu	
Ü		XRD 6000	81
Figura :	29 –	Representação do esquema do microscópio eletrônico de varredura	84
		Imagem do MEV utilizado para a realização das imagens. Fonte: Autor	84
		Desenho esquemático de um espectrômetro XPS	86
		Ilustração do método "Hot probe". (a) Representação do esquema mon-	
		tado para a medida de semicondutividade, (b) Representação do compor-	
		tamento dos portadores dentro do material tipo-n e (c) Representação	
		do portadores dentro do material tipo-p. Fonte: Adaptada de Silva (2010)	87
Figura	33 –	Representação da variação dos níveis de energia das bandas de valência	
		e condução em função da temperatura. Adaptado de (SILVA, 2010)	87
Figura 3	34 –	Representação do sistema utilizado para as medidas de fotocorrente nos	
		filmes eletrodepositados sobre o substrato de SnO_2 : F	88
Figura 3	35 –	Representação da estrutura cúbica do Cu_2O . Fonte: Autor	92
Figura 3	36 –	Energia $versus$ (a) da célula unitária do Cu_2O utilizando a aproximação	
		PAW-PBE	92
Figura 3	37 –	DOS total e parcial do Cu_2O com o funcional GGA-PBE	94
Figura 3	38 –	Estrutura de banda para o Cu_2O puro obtida com GGA-PBE	94
Figura 3	39 –	Função dielétrica para o Cu_2O puro obtida com GGA-PBE	95
Figura 4	40 –	Densidade de estados total do Cu_2O com vacância de 3% de cobre	96
Figura 4	41 –	Estrutura de bandas do Cu_2O com vacância de 3% de cobre	96
Figura 4	42 –	Função dielétrica do Cu_2O com vacância de 3% de cobre	97
Figura 4	43 –	Representação da estrutura monoclínica do CuO	98

Figura 44 –	Optimização dos parâmetros de rede do CuO com o funcional GGA-PBE a) otimização para o angulo β , b) otimização para c/a , c) otimização	
	para b/a e d) otimização para a	99
Figura 45 –	Densidades de estados e bandas de energia: a) e b) DOS e bandas para	
	o CuO sem spin, c) e d) DOS e bandas para o CuO com spin, e) e f)	
	DOS e bandas para o CuO com configuração antiferromagnética. A	
	energia de Fermi é o zero da energia	102
Figura 46 –	Densidades de estados para os valores de U com J=1eV constante: a) $U=1eV,$ b) $U=4eV,$ c) $U=6eV$ e d) $U=1eV.$ A energia de	
	Fermi é o zero da energia	103
Figura 47 –	a) Variação da energia de gap em função de U b) Variação da magneti-	
	zação em função de U	104
Figura 48 –	DOS total do CuO para $U=7$ eV e do DOS parcial para o Cu e para	
	o O . O zero na energia corresponde ao nível de Fermi	105
Figura 49 –	Estruturas de bandas: a) Bandas para U=4eV, b) Bandas para U=7eV	
	e c)Bandas para U=9eV	106
Figura 50 –	Funções dielétricas do CuO as correções de Hubbard: a) Parte real para	
	$\mathrm{U}=4~\mathrm{eV},~\mathrm{b})$ Parte imaginária para $\mathrm{U}=4~\mathrm{eV},~\mathrm{c})$ Parte real para $\mathrm{U}=7$	
	eV e d) Parte imaginária para U = 7 eV	107
Figura 51 –	Raman dos filmes obtidos por tratamento térmico sobre substrato de	
	cobre a) patamar de 10 min em 400°C b) pico em 400°C	109
Figura 52 –	Imagem de MEV do filme fino de CuO crescido por tratamento térmico	
	por 10 min em $400^{\circ}C$	110
Figura 53 –	Medida de EDS do filme de CuO crescido por tratamento térmico por	
	10 min em $400^{\circ}C$	111
Figura 54 –	Espectro de reflexão do filme de CuO crescido por tratamento térmico	
	por $10 \text{ min em } 400^{0}C \dots \dots$	111
Figura 55 –	Raman dos filmes oxidados dentro da câmara do Sputtering	112
Figura 56 –	Imagem do MEV dos filmes oxidados dentro da câmara do sputtering $% \left(1\right) =\left(1\right) \left(1\right) +\left(1\right) \left(1\right) \left(1\right) +\left(1\right) \left(1\right) \left(1\right) \left(1\right) +\left(1\right) \left(1\right)$	113
Figura 57 –	Imagem utilizada para as medidas de EDS do filme oxidado dentro da	
	câmara do sputtering	114
Figura 58 –	Imagens da distribuição dos elementos sobre a superfície do filme oxidado	
	dentro da câmara do sputtering	115
Figura 59 –	Espectro de reflexão e transmissão do filme oxidado dentro da câmara	
	do sputtering	116
Figura 60 –	Espectro de absorção do filme oxidado dentro da câmara do Sputtering	
	comparado com o da referência de Jobim e Yvon	116
Figura 61 –	Raman dos filmes crescidos por SILAR com 10 ciclos a) como depositado	
	e b) recozido em 400°C por 10 minutos	117

Figura 62 – Raman dos filmes crescidos por SILAR com 15 e 34 ciclos 117
Figura 63 – Imagens de MEV do filme depositado com 15 ciclos sem recozimento . 118
Figura 64 – Imagens do MEV para o filme crescido com 15 ciclos antes do recozi-
mento para uma área de $50\mu m$
Figura 65 – Imagens do MEV para o filme crescido com 15 ciclos após o recozimento119
Figura 66 – Mapa da distribuição do elemento do filme de 15 ciclos após o recozi-
mento para uma área de $50\mu m$
Figura 67 – DRX de um dos filmes crescidos por SILAR com 15 ciclos
Figura 68 – Voltametrias cíclicas realizadas nas soluções eletrolíticas com pH 9, 10,
$11 \text{ e } 12,8 \text{ com taxa de varredura de } 100 \text{ mV/s} \dots \dots$
Figura 69 – Voltametria da solução com pH=10 com região do pico de redução do
cobre ampliada
Figura 70 – Transiente de corrente obtido na deposição de um filme com a solução
em pH = 9 e potencial de deposição de -0.40 V
Figura 71 – Transiente de corrente obtido na deposição de um filme com a solução
em pH = 10 e potencial de deposição de $-0,40$ V
Figura 72 – Comparação entre os transientes de corrente dos filmes crescidos com
pH=9 e pH=10, com os modelos apresentados na seção 3.3.7.2 de
Scharifker e Hills (1983)
Figura 73 – Raman do filme crescido por eletrodeposição em p $H = 9 \dots 127$
Figura 74 – Raman do filme crescido por eletrodeposição em pH = $10 \dots 127$
Figura 75 – Raman dos filmes recozidos e crescidos por eletrodeposição em pH = 10 128
Figura 76 – DRX de um dos filmes crescidos em pH = $9 \dots 13$
Figura 77 – DRX de um dos filmes crescidos em pH = $10 \dots 129$
Figura $78 - DRX$ do filme crescido em pH = 10 e recozido a $200^{\circ}C$ por uma hora a)
espectro completo b) ampliação do espectro na região do pico $2\theta=35,6^{o}130$
Figura $79 - DRX$ do filme crescido em pH = 10 e recozido a $300^{\circ}C$ por uma hora . 131
Figura $80 - DRX$ do filme crescido em pH = 10 e recozido a $400^{\circ}C$ por uma hora . 131
Figura $81 - \text{Análise de XPS do filme depositado em PH} = 10 e potencial -0,4 V,$
sem recozimento, antes da decapagem, filme de Cu_2O
Figura 82 – Análise de XPS do filme depositado em PH = 10 e potencial -0,4 V,
sem recozimento e depois da decapagem
Figura 83 – Analise de XPS do filme depositado em PH = 10 e potencial -0,4 V,
sem recozimento, depois da decapagem na região ampliada de 922 (eV)
a 968 (eV
Figura 84 — Região ampliada do pico Auger Cu LVV na posição 916,63 eV $ \dots 135$
Figura 85 — Região do $O1s$ de um dos filmes como depositado em pH = $10 \dots 135$
Figura 86 — Banda de valência do Cu_2O
Figura $87 - XPS$ para o filme recozido a $300^{\circ}C$

Figura	88 –	XPS para o filme recozido a 400°C	138
Figura	89 –	Imagens obtidas com o MEV para o filme eletrodepositado como depo-	
		sitado em pH=10 sobre o filme de SnO_2 : F	139
Figura	90 –	Espectro de fluorescência no filme como eletrode positado em p H=10 $$.	139
Figura	91 -	Imagens obtidas com o MEV para o filme eletrodepositado em pH 10 e	
		recozido a 200° C sobre o filme de SnO_2 : F	140
Figura	92 –	Espectro de fluorescência no filme eletrodepositado em pH 10 e recozido	
		a $200^{\circ}C$	141
Figura	93 –	Imagens obtidas com o MEV para o filme eletrodepositado em pH=10	
		e recozido a 300°C sobre o filme de SnO_2 : F	141
Figura	94 –	Espectro de fluorescência no filme eletrodepositado em pH 10 e recozido	
		a $300^{o}C$	142
Figura	95 –	Imagens obtidas com o MEV para o filme eletrodepositado em pH=10	
		e recozido a $400^{\circ}C$ sobre o filme de $SnO_2:F$	143
Figura	96 –	Espectro de fluorescência no filme eletrodepositado em pH 10 e recozido	
		a $400^{\circ}C$	143
Figura	97 –	AFM para os filmes finos eletrodepositados em pH=10 \dots	144
Figura	98 –	Reflexão e da transmissão para o SnO_2 : F	145
Figura	99 –	Tratamento ótico DFT-PBE para o filme fino eletrodepositado de Cu_2O	
		como depositado em ph= $10 \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	147
Figura	100-	-Ajuste com o modelo de Tauc-Lorentz para o filme fino eletrodepositado	
		de Cu_2O como depositado em (pH=10)	148
Figura	101-	-Ajuste com o modelo analítico de Tauc-Lorentz para o filme fino eletro-	
		depositado de Cu_2O como depositado em (pH=10)	149
Figura	102-	-Ajuste com o modelo analítico de Tauc-Lorentz-Gauss para o filme fino	
		eletrodepositado de Cu_2O como depositado em (pH=10)	149
Figura	103-	-Espectro de absorção obtido a partir dos modelos para o filme fino	
		eletrodepositado de Cu_2O como depositado em (pH=10)	150
Figura	104-	-Função dielétrica do modelo de Tauc-Lorentz para o filme fino eletrode-	
		positado de Cu_2O como depositado em (pH=10)	151
Figura	105-	-Função dielétrica do modelo analítico de Tauc-Lorentz para o filme fino	
		eletrodepositado de Cu_2O como depositado em (pH=10)	151
Figura	106-	-Função dielétrica do modelo Tauc-Lorentz-Gauss para o filme fino	
.	4.0.	eletrodepositado de Cu_2O como depositado em (pH=10)	152
Figura	107-	-Ajuste com o modelo de Tauc-Lorentz para o filme fino eletrodepositado	1 F 1
D.	100	recozido a $200^{o}C$ com os modelos empíricos para a função dielétrica	154
Figura	108-	-Ajuste com o modelo analítico de Tauc-Lorentz para o filme fino eletro-	
		depositado recozido a $200^{\circ}C$ com os modelos empíricos para a função	1 - 1
		dielétrica	154

Figura	109-	-Ajuste com o modelo analítico de Tauc-Lorentz-Gauss para o filme fino eletrodepositado recozido a $200^{\circ}C$ com os modelos empíricos para a	
Figura	110-	função dielétrica	155
		função dielétrica	155
Figura	111-	-Função dielétrica do modelo de Tauc-Lorentz para o filme fino eletro- depositado recozido a $200^{\circ}C$ com os modelos empíricos para a função	150
Figura	112-	dielétrica	190
Figura	113-	função dielétrica	156
		dielétrica	157
Figura	114-	-Ajuste com o modelo de Tauc-Lorentz para o filme fino eletrodepositado recozido a 300^oC com os modelos empíricos para a função dielétrica	159
Figura	115-	-Ajuste com o modelo analítico de Tauc-Lorentz para o filme fino eletro-depositado recozido a $300^{\circ}C$ com os modelos empíricos para a função	150
Figura	116-	dielétrica	199
1 18010	110	eletrodepositado recozido a $300^{\circ}C$ com os modelos empíricos para a função dielétrica	160
Figura	117-	-Espectro de absorção obtido a partir dos modelos para o filme fino eletrodepositado recozido a 300°C com os modelos empíricos para a função dielétrica	
Figura	118-	-Função dielétrica do modelo de Tauc-Lorentz para o filme fino eletro-depositado recozido a $300^{\circ}C$ com os modelos empíricos para a função	100
D:	110	dielétrica	161
Figura	119-	-Função dielétrica do modelo analítico de Tauc-Lorentz para o filme fino eletrodepositado recozido a $300^{\circ}C$ com os modelos empíricos para a função dielétrica	161
Figura	120-	-Função dielétrica do modelo Tauc-Lorentz-Gaus para o filme fino eletro- depositado recozido a 300°C com os modelos empíricos para a função	101
		dielétrica	162
Figura	121-	-Resultados óticos realizados com o DFT-PBE+U com U=6, realizado	
D:	100	no filme recozido a $400^{o}C$	
		- Ajuste realizado com o modelo Tauc-Lorentz analítico	
гıgura	123-	-Ajuste realizado com o modelo Tauc-Lorentz-Gauss	109

Figura	$124-{\rm Absorç\~ao}$ dos modelos Tauc-Lorentz analítico e Tauc-Lorentz-Gauss	166
Figura	$125-Função dielétrica do modelo analítico de Tauc-Lorentz analítico \ . \ . \ .$	166
Figura	126-Função dielétrica do modelo analítico de Tauc-Lorentz-Gauss	167
Figura	127–Fotocorrente para os filmes finos eletrodepositados em pH=10 $$	169
Figura	$128\mathrm{-Medidas}$ com Mott-Schottky realizadas para os filmes eletrodepositados	170
Figura	129–Foto do filme fino de Cu_2O como depositado em pH=10	175
Figura	130-Comparação entre as bandas de valência medidas no XPS e calculadas	
	por DFT	178

Lista de tabelas

Tabela 1 –	Dados cristalográficos do óxido de cobre na forma cuprita
Tabela 2 –	Modos de fônons presentes no Cu_2O calculados e experimentais indica-
	dos na literatura em cm^{-1}
Tabela 3 –	Picos Raman experimentais de filmes finos de Cu_2O crescidos por
	diferentes técnicas apresentados na literatura em cm^{-1}
Tabela 4 –	Modos de fônons ativos no Raman calculados e medidos experimental-
	mente para o CuO
Tabela 5 –	Espessuras em função dos ciclos realizados sem os banhos intermediários
	em água deionizada. Fonte: (NIKAM et al., 2016)
Tabela 6 –	Espessuras dos filmes finos de Cu_2O obtidos com os reagentes KOH e
	NaOH. Fonte: (OLUYAMO et al., 2014)
Tabela 7 –	Redes de difração utilizadas, comprimento de onda de favorecimento e
	faixa de uso
Tabela 8 –	Picos DRX e índices de Miller correspondentes para o mineral Cu_2O
	retirados do RRUFF
Tabela 9 –	Picos DRX e índices de Miller correspondentes para o mineral Cu_2O
	retidados de (RAY, 2001)
Tabela 10 –	Picos DRX e índices de Miller correspondentes para o mineral Cu_2O
	retirados de (CHU et al., 2009)
Tabela 11 –	Picos DRX e índices de Miller correspondentes para o mineral CuO
	retirados de RRUFF
Tabela 12 –	Picos DRX e índices de Miller correspondentes para o mineral CuO
	retirados de (RAY, 2001)
Tabela 13 –	Valores dos parâmetros do Cu_2O calculados por GGA-PBE e compara-
	dos com de outros trabalhos
Tabela 14 –	Posições relativas ocupadas pelos íons de Cu e O dentro da estrutura
	monoclínica
Tabela 15 –	Valores dos parâmetros do CuO calculados por GGA-PBE e comparados
	com de outros trabalhos
Tabela 16 –	Valores de U, U_{eff} , energia de gap E_g e magnetização m para o CuO . 104
	Picos Raman obtidos dos filmes crescidos sobre o substrato de cobre
	com tratamento térmico, em rampa de $400^{\circ}C$ e pico de $400^{\circ}C$ 109
Tabela 18 –	Concentrações atômicas para o filme de 15 ciclos sem recozimento 118
Tabela 19 –	Concentrações atômicas para o filme de 15 ciclos apos o recozimento . 120
	Tamanho dos grãos, planos cristalográficos e fases correspondentes para
	os filmes depositados em pH 10 e recozidos por uma hora

Tabela 21 –	Elementos encontrados, posição dos picos e concentrações obtidos no	
	XPS para o filme depositado em p H 10 e potencial $4,5\mathrm{V}$ sem recozimento 13	2
Tabela 22 –	Contribuições de cada elemento, posições e concentrações no filme de	
	Cu_2O após a decapagem	4
Tabela 23 –	Picos, posições, largura de meia altura e concentrações para os filmes	
	recozidos a $300^{\circ}C$	6
Tabela 24 –	Picos, posições, largura de meia altura e concentrações para os filmes	
	recozidos a $400^{\circ}C$	8
Tabela 25 –	Valores de espessura para os filmes finos de SnO_2 : F utilizados como	
	substratos para os filmes de óxido de cobre eletrode positados em p H=1014 $$	5
Tabela 26 –	Parâmetros obtidos com o ajuste dos espectros de transmissão e reflexão	
	do filme fino de Cu_2O eletrodepositado em pH=10	3
Tabela 27 –	Parâmetros obtidos com o ajuste dos espectros de transmissão e reflexão	
	do filme fino recozido a $200^{o}C$	8
Tabela 28 –	Parâmetros obtidos com o ajuste dos espectros de transmissão e reflexão	
	do filme fino recozido a $300^{\circ}C$	3
Tabela 29 –	Parâmetros obtidos com o ajuste dos espectros de transmissão e reflexão	
	do filme fino recozido a $400^{\circ}C$	8
Tabela 30 –	Valores de variação de corrente obtidos para os filmes finos eletrodepo-	
	sitados em pH=10	9
Tabela 31 –	Parâmetros obtidos com a técnica Mott-Schottky para os filmes eletro-	
	depositados	1
Tabela 32 –	Valores das constantes dielétricas obtidas com o DFT para as duas fases	
	de oxidação	6
Tabela 33 –	Energia de gap E_g , espessura d e constante dielétrica $\varepsilon(0)$ para os filmes	
	eletrodepositados como depositado e recozidos	9
Tabela 34 –	Concentrações de Cu e O nos filmes eletrodepositados em pH=10 17	9

Sumário

	INTRODUÇÃO	23
ı	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
1	CARACTERÍSTICAS DOS ÓXIDOS DE COBRE Cu_2O E CuO	28
1.1	Óxido de cobre Cu_2O sem defeitos $\ldots \ldots \ldots \ldots$	28
1.2	Óxido de cobre CuO sem defeitos	30
2	TEORIA DO CÁLCULO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS	33
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	3 3
2.2	Teoria do funcional densidade (DFT)	34
2.2.1	O esquema de Kohn-Sham	35
2.2.2	Aproximação para o funcional de troca e correlação	37
2.2.2.1	Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE)	37
2.2.3	Correção de Hubbard	38
2.3	O código computacional VASP	38
3	TÉCNICAS DE CRESCIMENTO DOS FILMES FINOS DE Cu_2O	
	E CuO	
3.1	Crescimento dos filmes finos por Tratamento térmico e Sputtering .	
3.1.1	Tratamento térmico	
3.1.2	Crescimento por Sputtering	
3.2	Deposição por camadas iônicas parciais (SILAR)	
3.3	Eletrodeposição	46
3.3.1	Reações de oxirredução	46
3.3.2	Mecanismos de Eletrodeposição	47
3.3.3	Aparato para a eletrodeposição	49
3.3.3.1	Célula eletroquímica	49
3.3.3.2	Potenciostato/galvanostato	50
3.3.4	Modelo da tripla camada de Grahame	50
3.3.5	Eletrodeposição no regime de difusão	52
3.3.6	Estimativa da espessura dos filmes	53
3.3.7	Eletrodeposição potenciostática	54
3.3.7.1	Voltametria	55
3.3.7.2	Modelos de nucleação	55
3.3.8	Eletrodeposição de Óxido de Cobre (Cu_2O)	56

4	TEORIA ELETROMAGNÉTICA	58
4.1	Medidas óticas	58
4.1.1	A função dielétrica e o índice de refração	58
4.2	Modelos para a função dielétrica	59
4.2.1	Modelo de Sellmeier para o vidro	59
4.2.2	Modelo de Drude-Lorentz para o $SnO_2:F$	59
4.2.3	Modelo de Tauc-Lorentz para o Cu_2O	60
4.2.3.1	Modelo analítico para Tauc-Lorentz	61
4.2.4	Modelo de Tauc-Lorentz, Lorentz e Gauss	61
4.2.5	Coeficientes de Fresnel	62
П	PARTE EXPERIMENTAL	65
5	APARATO E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	
5.1	Metodologia empregada	66
5.2	Deposição por tratamento térmico e Sputtering	67
5.3	Deposição por SILAR	69
5.3.1	Preparo das soluções e procedimento de deposição	70
5.4	Deposição por eletrodeposição	71
5.4.0.1	Eletrodo de referência	72
5.4.0.2	Contra-eletrodo	72
5.4.0.3	Eletrodo de carbono vítreo	73
5.4.1	Substrato de SnO_2 : F	73
5.4.2	Preparo de soluções e rotas de deposições	75
5.5	Espectroscopia Raman	76
5.6	Espectrômetro utilizado	76
5.6.1	Monocromador	77
5.6.2	Fonte de radiação	78
5.6.3	Sensor de Radiação	78
5.7	Difração de Raios-X	79
5.7.1	Dados DRX do RRUFF	81
5.8	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	83
5.8.1	EDS	84
5.9	AFM	85
5.10	Medidas com o XPS	85
5.11	Método da "Hot Probe"	86
5.12	Medidas de fotocorrente e concentração de portadores	88
5.12.1	Estimativa da fotocorrente	88
5.12.2	Medida da concentração de portadores	88

Ш	RESULTADOS	90
6	RESULTADOS TEÓRICOS (DFT)	. 91
6.1	Resultados DFT	. 91
6.1.1	Propriedades estruturais, estrutura cristalina e estrutura eletrônica do Cu_2O	
	puro	. 91
6.1.1.1	Propriedades estruturais	. 91
6.1.1.2	Cálculos da densidade de estados	. 93
6.1.1.3	Estrutura de bandas	. 94
6.1.1.4	Função dielétrica	. 95
6.1.2	Propriedades estruturais, estrutura cristalina e estrutura eletrônica do Cu_2O	
	com vacância	. 95
6.1.2.1	Densidade de estados	. 95
6.1.2.2	Estrutura de bandas	. 96
6.1.2.3	Função dielétrica	. 96
6.1.3	Estrutura cristalina e estrutura eletrônica do CuO	. 97
6.1.3.1	Propriedades estruturais	. 97
6.1.3.2	Estrutura eletrônica	. 100
6.1.3.3	Resultado para o CuO com a introdução da correção de Hubbard	. 101
7	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	. 108
7.1	Filmes crescido por tratamento térmico	. 108
7.1.1	Resultados Raman	. 108
7.1.2	Imagens de MEV	. 110
7.1.3	Medidas de EDS	. 110
7.1.4	Medidas óticas	. 111
7.2	Filmes crescidos por Sputtering	. 112
7.2.1	Resultados Raman	. 112
7.2.2	Imagens do MEV	. 113
7.2.3	Medidas de EDS	. 113
7.2.4	Medidas óticas	. 113
7.3	Filmes crescidos por SILAR	. 114
7.3.1	Resultados de Raman	. 115
7.3.2	Análises no MEV	. 117
7.3.3	Imagens do MEV, filme após recozimento	. 118
7.3.4	Medidas de DRX	. 121
7.4	Filmes finos de Cu_2O crescidos por eletrodeposição	. 121
7.4.1	Voltamogramas	. 122
7.4.2	Transientes de corrente	. 124
7.4.3	Modelos de nucleação	. 125

9.2	Perspectivas
9.1	Conclusão
9	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS
8.3.4	Condutividade, fotocondutividade e concentração de portadores 178
8.3.3	Composição
	modelada
8.3.2	Comparação dos espectros óticos com a função dielétrica calculada ou
8.3.1	Comparação de XPS, Banda de Valência e DOS
8.3	Detalhes específicos dos filmes finos de Cu_2O eletrodepositados 176
8.2	Modelagem Teórica
8.1	Técnicas de crescimento
8	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS
IV	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES 172
7.4.12	Determinação da concentração de portadores
7.4.11	Determinação do tipo de portadores
7.4.10	Estimativa da fotocorrente
7.4.9.5.2	Ajustes com os modelos empíricos para a função dielétrica
7.4.9.5.1	Ajuste com o modelo DFT-PBE+U
7.4.9.5	Caracterização ótica do filme fino eletrodepositado e recozido a $400^{o}C$
7.4.9.4	Caracterização ótica do filme fino eletrodepositado e recozido a $300^{o}C$
7.4.9.3	Caracterização ótica do filme fino eletrodepositado e recozido a $200^{o}C$
7.4.9.2.2	Ajustes com os modelos empíricos para a função dielétrica
7.4.9.2.1	Ajuste com o modelo DFT-PBE
7.4.9.2	Caracterização ótica do filme fino de Cu_2O eletrodepositado em Ph=10
7.4.9.1	Caracterização ótica dos substratos de SnO_2 : F
7.4.9	Medidas óticas
7.4.8	Imagens do relevo dos filmes com o AFM
7.4.7.4	Dados para o filme recozido a $400^{\circ}C$
7.4.7.3	Dados para o filme recozido a $300^{\circ}C$
7.4.7.2	Dados para o filme recozido a $200^{\circ}C$
7.4.7.1	Dados para o filme como depositado em pH 10
7.4.7	Medidas com o MEV
7.4.6	Resultados XPS
7.4.5	Resultados de DRX para os filmes crescidos por eletrodeposição
7.4.4	Resultados Raman

REFERÊNCIAS										_		_				18	32

INTRODUÇÃO

A demanda energética mundial tem aumentado consideravelmente e as fontes de energia convencionais além de estarem diminuindo, já não suportam mais suprir as necessidades atuais e as futuras. A prova da necessidade de reestruturar a matriz energética mundial é posta constantemente em evidência com as campanhas de redução de consumo energético.

A algumas décadas a busca por fontes de energias renováveis tem ganhado força e no cenário atual, essa necessidade é mais evidente. Dentro das opções disponíveis a energia solar apresenta um grande potencial de aplicabilidade, principalmente considerando que o Brasil é um país com altos índices solarimétricos ao longo do ano.

Dentro das alternativas de utilização da energia solar se destacam a fototérmica e a fotovoltaica. A fototérmica é baseada na conversão direta da radiação proveniente do Sol em energia térmica e a fotovoltaica consiste na conversão em energia elétrica. A utilização na forma fototérmica é tipicamente empregada através de painéis solares planos no aquecimento de água, com mais frequência na rede hoteleira. Os sistemas fotovoltaicos consistem em painéis formados por materiais semicondutores do tipo p e n e seu emprego é na produção de energia elétrica para o fornecimento de residências e industrias.

Os materiais semicondutores empregados para a fabricação dos painéis solares fotovoltaicos são tipicamente: CdTe, Si, SnO_2 , ITO, CIS entre outros. A produção desses painéis não é barata, tornando a produção de energia solar mais cara que a produção por combustíveis fosseis. Atualmente, a grande motivação do meio científico é diminuir o custo de produção e aumentar a eficiência desses sistemas.

O ponto chave da questão é encontrar um material que possa tanto aumentar a eficiência dos painéis como tornar o seu custo de produção mais atrativo e competitivo. Nos recentes anos, uma considerável atenção tem sido dispensada para os óxidos de cobre (CuO e Cu_2O), por apresentarem características como baixo custo de produção, não toxidade, semicondutividade do tipo-p e energia de gap dentro da faixa de conversão fotovoltaica, os tornando fortes candidatos a aplicações fotovoltaicas.

O interesse para aplicações fotovoltaicas do Cu_2O data desde 1970 com os trabalhos realizados em aplicações em diodos de barreira Schottky.(RAKHSHANI, 1986) No entanto, o interesse de comunidade científica para o Cu_2O é muito mais antigo, desde a descoberta como retificadores em 1920 como apontado no trabalho de Grondahl (1933).

A fase Cu_2O é caracterizada como um semicondutor do tipo-p desde 1920 e essa característica é atribuída a vacância de cobre no material, que introduz um nível aceitador

Introdução 24

de 0,4 eV na banda de valência. (BLOEM, 1958) Tipicamente a produção de células solares com o Cu_2O é realizada com uma heterojunção com elementos dos tipo-n como o ZnO. No entanto, apesar da eficiência teórica estimada ser de 20% os valores reais de eficiência encontrados tem sido da ordem de 5,38%. (MINAMI; NISHI; MIYATA, 2013) Essa discrepância pode ser explicada por causa da dificuldade de alinhamento das bandas das heterojunções e a redução da recombinação dos pares elétrons-buracos.

A baixa eficiência relatada levou a comunidade a buscar novas formas de produzir células solares com base em Cu_2O que pudesse aumentar a eficiência desses dispositivos. Nesse intuito, outros métodos de fabricação a baixa temperatura foram tentados. Desde 1980, métodos como deposição eletroquímica, sputtering e oxidação anódica estão sendo tentados afim de melhorar a eficiência das células. No entanto, é um consenso da comunidade que a célula de homojunção é a maneira mais eficaz de aumentar a eficiência das células de Cu_2O . (RAKHSHANI; AL-JASSAR; VARGHESE, 1987)

A necessidade de otimizar a eficiência das células solares de Cu_2O tem levado a dopagem desse material com o objetivo de produzir Cu_2O do tipo-n, possibilitando a formação de homojunções. Em alguns trabalhos são relatados a formação da Cu_2O do tipo-n, apenas durante o processo de crescimento dos filmes, onde o tipo de semicondutividade está relacionado aos parâmetros de crescimento como temperatura e concentrações dos reagentes utilizados. (MALERBA et al., 2011; MCSHANE; CHOI, 2009)

Outra vantagem atribuída as células solares de Cu_2O e CuO é o simples processo de produção desses materiais, onde com simples técnicas de crescimento é possível crescer esses materiais e controlar as suas características durante o processo de produção. O emprego de técnicas de crescimento como tratamento térmico, Sputtering, SILAR e eletrodeposição são hoje uma realidade no crescimento de filmes finos de Cu_2O e CuO.

Objetivos

A eficiência e o baixo custo de produção para as células solares são dois pontos principais que devem ser alcançados para aumentar a viabilidade de implantação da tecnologia. Os óxidos de cobre Cu_2O e CuO, por ser um material abundante, baixo custo de produção e energia gap dentro da faixa de conversão fotovoltaica, são promissores candidatos para aplicações em sistemas fotovoltaicos. Portanto, o objetivo geral deste trabalho consiste em desenvolver filmes finos de óxido de cobre para que possam ser aplicados como camada absorvedora em painéis fotovoltaicos.

Nos objetivos específicos foram estabelecidos os seguintes pontos:

1. Estabelecer um método eficiente e de baixo custo para a produção dos óxidos de cobre.

Introdução 25

2. Utilizar o cálculo de primeiros princípios para levantar as características do óxidos de cobre nas fases Cu_2O e CuO, sem e com defeitos (vacâncias) e comparar os resultados teóricos com os experimentais.

- 3. Estudo estrutural, óptico e propriedades elétricas do óxido de cobre em suas duas fases de oxidação Cu_2O e CuO.
- Identificar qual das duas fases de oxidação é a mais adequada para aplicações fotovoltaicas.

A escolha dos métodos empregados para o crescimento do óxido de cobre nas fases Cu_2O e CuO, empregada neste trabalho, foi baseada em estabelecer técnicas de baixo custo e que pudessem fornecer controle durante a sua execução. O controle das etapas de produção possibilita manipular as características dos filmes crescidos. Dentre as várias técnicas viáveis para a produção do material, foram escolhas quatro delas: Tratamento Térmico, Sputtering, SILAR (successive ionic layer adsorption and reaction) e Eletrodeposição.

Como parte fundamental do processo de escolha e caracterização dos óxidos crescidos, o cálculo de primeiros princípios é ferramenta fundamental, pois possibilita acessar informações como estrutura de rede, energia de gap, energia de ligação, estabilidade das fases, densidade de estados, concentração de portadores e propriedades óticas. Além de possibilitar simular defeitos e dopagens nos materiais, ajudando a compreender os resultados experimentais.

Organização do Trabalho

Diante da grande possibilidade de utilização dos filmes finos de Cu_2O e CuO para o emprego em dispositivos fotovoltaicos, neste trabalho foram crescidos filmes finos utilizando os quatro métodos citados. Os filmes crescidos por tratamento térmico foram crescidos sobre um substrato de cobre, dentro de um forno com atmosfera ambiente. Os filmes crescido com a técnica de Sputtering partiram da deposição direta do cobre sobre o substrato de vidro e em seguida levados ao forno para o tratamento térmico. Com essas duas técnicas a fase inicial de óxido obtida foi a CuO, com a possibilidade de mudança de fase dependendo da temperatura de recozimento.

Com as técnicas SILAR e Eletrodeposição, foram crescidos filmes finos com a fase Cu_2O . O substrato utilizado com a técnica SILAR foi um substrato de vidro enquanto que para a técnica eletrodeposição o substrato foi o $SnO_2: F$, pois a eletrodeposição necessita de um meio condutor para ser viabilizada.

Introdução 26

Neste trabalho, além do crescimento dos filmes experimentalmente com as quatro técnicas, cálculos de primeiros princípios utilizando a teoria do funcional da densidade foram realizados a fim de levantarmos informações importantes sobre as fases dos óxidos crescidos. As propriedades obtidas com os cálculos foram confrontados com os resultados experimentais obtidos dos filmes crescidos.

Para a apresentação dos resultados obtidos neste trabalho, o mesmo é organizado em 5 grandes áreas. A primeira é a introdução do trabalho, apresentando a contextualização do trabalho e seus objetivos, a segunda é a revisão bibliográfica apresentando as características dos óxidos, a teoria do cálculo de primeiros princípios, as técnicas de crescimento e a teoria das medidas óticas. Na terceira área são apresentados os equipamentos utilizados para o crescimento dos filmes, as técnicas e os equipamentos utilizados nas caracterizações. A quarta área apresenta os resultados obtidos com o cálculo de primeiros princípios e os resultados experimentais dos óxidos de cobre na fase Cu_2O e CuO. Na quinta e última área são discutidos os principais resultados e apresentadas as conclusões e perspectivas.

Parte I Revisão bibliográfica

Características dos Óxidos de Cobre Cu_2O 1 e CuO

Óxido de cobre Cu_2O sem defeitos 1.1

O Cu_2O é um óxido semicondutor do tipo-p que se cristaliza na estrutura cúbica com uma constante de rede experimental de 4,27Å. Características como não toxidade, baixo custo, abundância na natureza e energia de gap de 2,1 eV, fazem desse óxido um grande atrativo. (LI et al., 2015)

A sua estrutura é formada por uma rede fcc de Cu e uma rede bcc de átomos de O (WELLS, 2012). Como pode ser visto na Fig. 1, a célula unitária possui 4 átomos de Cu e 2 átomos de O. Na estrutura é possível perceber que cada átomo de Cu faz ligação com 2 átomos de O e cada átomo de O é circundado por um tetraedro de Cu. Este óxido pertence ao grupo $Pn\bar{3}m$, onde a estrutura da célula unitária é cúbica, com as distâncias Cu-O, Cu-Cu e O-O sendo únicas. (RUIZ et al., 1997a)

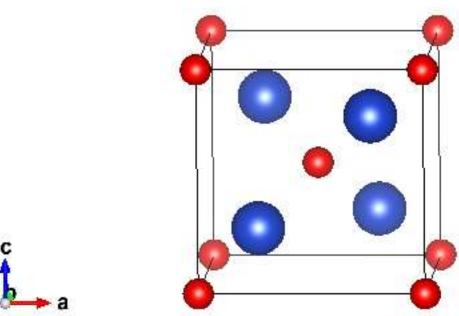




Figura 1 – Representação da célula unitária cúbica do Cu_2O , em azul são os átomos de Cu e vermelho os átomos de O

A determinação da estrutura de fase cristalográfica, ou seja, o padrão de DRX (Difração de Raios-X) do Cu_2O está representado na Fig. 2. Através da figura podemos perceber que o pico $2\theta = 36,650$ é a direção preferencial de cristalinidade do Cu_2O em sua forma de cuprita, correspondendo ao plano (111). Nesta mesma figura estão presentes os outros planos cristalográficos típicos e suas respectivas posições. Um resumo desses dados pode ser visto na Tabela 1. (HANAWALT; RINN; FREVEL, 1938)

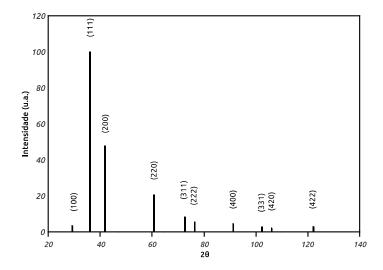


Figura 2 – Representação do padrão DRX do Cu_2O

Tabela 1 – Dados cristalográficos do óxido de cobre na forma cuprita

N	hlk	2θ (grau)	Intensidade (%)
1	110	29,757	3,0
2	111	36,650	100,0
3	200	42,612	31,0
4	220	61,345	44,0
5	311	73,997	31,0
6	222	77,549	5,0
7	400	92,094	3,0
8	331	103,630	5,0
9	420	$108,\!357$	3,0
10	422	$124,\!602$	3,0

A célula unitária do Cu_2O apresenta duas unidades de Cu_2O em sua forma cristalina cúbica, totalizando 6 átomos por célula unitária. Nesta configuração, o Cu_2O apresenta 15 modos ópticos de fônons e mais 3 modos de fônons acústico. Na representação irredutível, estes modos são escritos como sendo:

$$A_{2q} + E_u + T_{2u} + T_{2q} + 3T_{1u} (1.1)$$

A determinação dos modos de fônons do Cu_2O foi primeiro realizada por Huang (1963), este apresentou todos os modos de fônons que são possíveis pela estrutura cristalina do Cu_2O . Na Tabela 2 podemos identificar os modos de fônons para a cuprita, nesta Tabela são comparados os modos calculados com os experimentais obtidos através de medidas de luminescência.

Tabela 2 – Modos de fônons presentes no Cu_2O calculados e experimentais indicados na literatura em cm^{-1}

N^o	Modos	$\mathrm{Calc.}^a$	Calc. ^b	Luminescência c
1	$\parallel \mathrm{T}_{2g}$	67	101	87
2	$\parallel \mathrm{E}_u$	119	150	110
3	$\parallel T_{1u} (1) (TO)$	142	115	152
4	$\parallel T_{1u} (1) (LO)$	146	145	154
5	$\parallel { m A}_{2g}$	350	328	350
6	$\parallel \mathrm{T}_{2g}$	515	515	515
7	T_{1u} (2) (TO)	635	578	633
8	$\parallel T_{1u} (2) (LO)$	654	617	662

^a Ref. (LINNERA; KARTTUNEN, 2017)

Dos modos presentes no cristal, apenas o modo $T_{2g} = 515 \, cm^{-1}$ é ativo em modo Raman. Os modos T_{1u} são ativos no infravermelho e os outros modos presentes no cristal são silenciosos (CARABATOS, 1970). No entanto, a presença de defeitos intrínsecos na estrutura cristalina, provoca o surgimento de novos modos ativos no Raman ou a ativação de algum modo já presente na estrutura do cristal. Resultados experimentais mostram o surgimento de modos ativos em Raman nos filmes finos de Cu_2O crescidos por diferentes técnicas, estes podem ser visto na Tabela 3. (REYDELLET; BALKANSKI; TRIVICH, 1972)

1.2 Óxido de cobre CuO sem defeitos

O óxido de cobre II (CuO) é um semicondutor do tipo-p de "gap"indireto na região do infra-vermelho, de 1,2 eV, logo apresenta cor preta. Esta fase apresenta estrutura cristalina monoclínica, com os seguintes parâmetros de rede a=4,684Å, b=3,425Å, c=5,129Å e $\beta = 99,47^{\circ}$.

O CuO tem sido utilizado para várias aplicabilidades entre elas se encontram: supercondutores de alta-temperatura, materiais com gigante magneto resistência, sensores de gás, bio-sensores e fotodetectores. (ZHANG et al., 2014)

Os modos de fônons do CuO na representação irredutível são escritos como sendo:

^b Ref. (MITTAL et al., 2007)

^c Ref. (COMPAAN; CUMMINS, 1972)

Tabela 3 – Picos Raman experimentais de filmes finos de Cu_2O crescidos por diferentes técnicas apresentados na literatura em cm^{-1}

N^o	Calc. a	$\mathrm{Eletrod.}^b$	$\mathrm{Sputtering}^c$	$\mathrm{Eletrod.}^d$
1	109			95
$\begin{bmatrix} 2 \\ 3 \end{bmatrix}$	154	154		145
3	218	218		218
$\begin{bmatrix} 4 \\ 5 \end{bmatrix}$	308			
	436	430*	450	412
6	515	500*		
7	635	636	610	625
8	665		660	
9	820			
10			983	
11			1059	

^a Ref. (SOLACHE-CARRANCO et al., 2008)

Obs.: (*) Regiões que apresentam formações de picos alargados no espectro Raman e não consideradas pelo autor.

$$4A_u + 5B_u + A_g + 2B_g (1.2)$$

Destes modos, apenas os três $A_g + 2B_g$ são ativos por Raman, os modos $A_u + 2B_u$ são acústicos e os últimos seis $3A_u + 3B_u$ respondem no infravermelho. Na estrutura formada pelo CuO, a contribuição para os modos ativos por Raman é feita pelos átomos de O, enquanto os átomos de Cu ficam estacionários para estes modos. (IRWIN et al., 1990)

A identificação dos modos de fônons do CuO que são ativos por Raman são uma importante ferramenta para a identificação da fase do óxido presente no filme. Os valores reportados na literatura para estes modos diferem um pouco em si e a diferença é atribuída a uma dependência com a temperatura na qual é realizado o experimento. Os valores reportados em alguns trabalhos podem ser vistos na Tabela 4.

Tabela 4 – Modos de fônons ativos no Raman calculados e medidos experimentalmente para o CuO

$Modos (cm^{-1})$	Calc. a	$\operatorname{Exp.}^{a}(15\mathrm{K})$	$Exp.^{a}$ (300K)	$\mathrm{Exp.}^b$	Exp. c
$\overline{A_q}$	298	303	298	272	300
B_{1q}	346	350	346		347
B_{1g}	632	632	632	602	633

^a Ref. (TAO, 1990)

No catalogo do banco de dados (RRUFF), no espectro Raman do CuO, adquirido

^b Ref. (WU et al., 2010)

^c Ref. (DOLAI et al., 2017a)

^d Ref (JIANG et al., 2015)

^b Ref. (AKALTUN, 2015)

^c Ref. (MUKHERJEE et al., 2011)

com um laser de (532 nm), os picos encontrados estão localizados em $A_g = 296cm^{-1}$, $B_{1g} = 344cm^{-1}$ e $B_{2g} = 629cm^{-1}$. O espectro Raman apresentado pelo database pode ser visto na Fig. 3. (LAFUENTE et al., 2015)

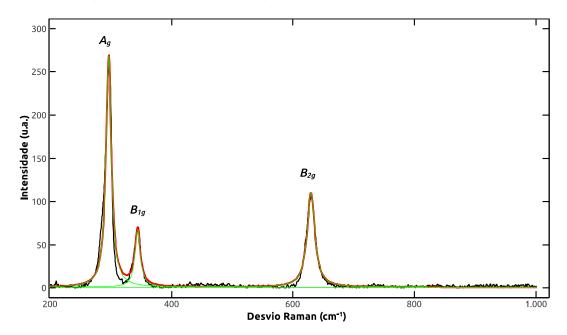


Figura 3 – Espectro Raman de referencia do banco de dados RRUFF. Fonte: (LAFUENTE et al., 2015)

No entanto, no trabalho de Himmetoglu, Wentzcovitch e Cococcioni (2011) é apresentado a possibilidade da oxidação em uma fase cúbica além de cálculos de primeiros princípios para verificar a estabilidade desta fase, indicando que pequenas distorções na estrutura apresentam efeitos nas ordens magnéticas e nos orbitais do material.

2 Teoria do Cálculo de primeiros princípios

As propriedades eletrônicas, elétricas, óticas e de transportes de um sistema quântico são obtidas resolvendo a equação de Schrödinger. Considerando qualquer sistema quântico, a sua estrutura eletrônica pode ser determinada resolvendo a equação de Schrödinger independente do tempo. A equação é dada por, eq. 2.1:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

com,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i} \nabla_i^2 - \sum_{I} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$$
(2.2)

onde $4\pi\varepsilon_o=1,\ M_I$ e m_e representam a massa do núcleo e a massa do elétron, respectivamente. r_i e R_I são as posições do elétron e do núcleo. Z_I e e são as cargas dos núcleos e a dos elétrons, respectivamente. O primeiro e o segundo termo representam as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. O terceiro representa a atração entre núcleo e elétron, o quarto termo representa a repulsão entre os elétrons e o último termo representa a repulsão núcleo-núcleo. Tipicamente, os problemas reais de muitos corpos que envolvem sistemas sólidos consistem de vários elétrons e núcleos apresentando uma ordem de grandeza de 10^{23} , tornando difícil de ser resolvido mesmo com recursos computacionais. Esta dificuldade leva-nos a buscar aproximações para contornar o problema. A primeira aproximação a ser considerada é a aproximação de Born-Oppenheimer.

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Nesta primeira aproximação, leva-se em consideração que os núcleos possuem mais massa que os elétrons ($M_I \approx 10^4 m_e$). Com efeito, as velocidades apresentadas pelos núcleos são bem menores que as apresentadas pelos elétrons. Portanto, considera-se que os núcleos estejam em repouso e os elétrons se movimentando entre os núcleos. Em virtude disto, é possível considerar o sistema como um conjunto de elétrons em movimento, sujeitos a um campo externo gerado pelos núcleos imóveis. Estas considerações tem efeitos diretos sobre o hamiltoniano do sistema, pois o termo correspondente a energia cinética dos núcleos é considerado nulo e o termo da energia potencial repulsiva núcleo-núcleo torna-se constante.

O hamiltoniano pode ser considerado como composto por uma parte referente as informações sobre os elétrons e outra referente as informações do núcleo eq. 2.3.

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_{NN} \tag{2.3}$$

onde,

$$\hat{H}_{ele} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|},$$
(2.4)

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \tag{2.5}$$

logo, a equação de Schrödinger passa a ser descrita como sendo, eq. 2.6:

$$\hat{H}_{ele}\Psi_{ele} = E_{ele}\Psi_{ele} \tag{2.6}$$

Esta equação descreve o movimento de n elétrons em um campo potencial gerado por N cargas pontuais fixas. A solução do sistema não fica comprometida, pois é de conhecimento que, na mecânica quântica, a adição de qualquer constante ao hamiltoniano não altera as autofunções e tão somente os seus autovalores, que podem ser representados da seguinte forma, eq. 2.7:

$$E = E_{ele} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$$
 (2.7)

onde os autovalores são dados pela soma da energia eletrônica mais a energia proveniente da repulsão núcleo-núcleo. Apesar das considerações realizadas, o problema ainda continua difícil de ser resolvido, logo novas aproximações são necessárias.

2.2 Teoria do funcional densidade (DFT)

A teoria do funcional densidade, density functional theory (DFT), é um método para resolver o problema de muitos corpos desenvolvido por Hohenberg, Kohn e Sham, apresentados em seus trabalhos (KOHN; SHAM, 1965; HOHENBERG; KOHN, 1964). A idéia para o desenvolvimento da DFT surgiu no método de Thomas-Fermi na década de 20 (THOMAS, 1927; FERMI, 1928), o qual buscava resolver o problema de muitos corpos partindo da densidade eletrônica $\rho(r)$ como variável básica. Dentro do DFT, o qual utiliza o formalismo de um sistema de partículas independentes, os efeitos de exchange e correlação eletrônica são introduzidos de forma exata. A utilização da densidade eletrônica, no lugar da função de onda para a resolução do problema de muitos corpos simplifica o problema, no momento que a função de onda apresenta uma dependência de 3n variáveis, enquanto a densidade apenas de 3 variáveis.

O método DFT está baseado em dois teoremas apresentados por Hohenberg-Kohn. O primeiro teorema afirma que: considerando um sistema de elétrons não interagentes, e submetido a um potencial externo $\nu(\mathbf{r})$, a densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ do estado fundamental determina univocamente esse potencial, ou seja,

$$\rho(\mathbf{r}) \to \nu(\mathbf{r})$$
 (2.8)

$$\nu(\mathbf{r}) = \nu[\rho(\mathbf{r})] \tag{2.9}$$

Como consequências desse teoremas é possível determinar que não existe um potencial diferente de $\nu(\mathbf{r}) + cte$ que gere a mesma densidade eletrônica, logo, se existem duas funções de onda que geram a mesma densidade eletrônica, necessariamente estas funções são iguais. Dentro deste contexto, se for conhecida a densidade do sistema no estado fundamental, o hamiltoniano do sistema é determinado, logo todas as propriedades do sistema em estudo podem ser conhecidas. Ainda como resultado do teorema é possível concluir que um observável físico definido como $O = \langle \Phi | \hat{O} | \Phi \rangle = O(\rho(\mathbf{r}))$, seja um funcional único da densidade eletrônica.

A energia eletrônica total do sistema, dentro das considerações do DFT, pode ser escrita como sendo:

$$E(\rho) = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})\nu_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \qquad (2.10)$$

onde $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ é chamado de funcional de Hohennerg-Kohn, sendo o primeiro termo referente a energia cinética total e o segundo a energia de interação de Coulomb total. Este funcional é considerado universal, pois é o mesmo para todo sistema coulombiano de N elétrons.

O segundo teorema que fundamenta a DFT estabelece que se a densidade tentativa for exata, o valor da energia será o mínimo, ou seja, a energia do estado fundamental. Dentro desta ótica, a energia passa a ser considerada como um funcional único da densidade eletrônica.

Para a aplicação do método DFT, é preciso conhecer explicitamente o funcional $F_{HK}[\rho]$ de Hohenberg-Kohn, no entanto uma expressão explicita para esse funcional não é conhecida. No entanto, Kohn-Sham apresentou métodos para contornar o problema.

2.2.1 O esquema de Kohn-Sham

Dentro da abordagem de Kohn-Sham, o funcional de Hohenberg-Kohn passa a ser escrito como sendo:

$$F_{HK}[\rho] = T_n[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho]$$
 (2.11)

onde o primeiro termo $T_n[\rho]$ representam a energia cinética para o sistema de n elétrons não interagentes, o segundo $V_H[\rho]$ é a energia clássica de repulsão elétron-elétron e o terceiro e último é o funcional de troca e correlação. A forma explicita para o primeiro termo é conhecida, já que se trata de uma energia para um sistema de n elétrons não interagentes, dada como sendo:

$$T_n[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \Phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \Phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$
 (2.12)

O segundo termo é a energia de Hartree, dada por:

$$V_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r'})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r'}|} d^3r d^3r'$$
(2.13)

O terceiro termo $V_{xc}[\rho]$, não apresenta uma forma explicita. Logo, é funcional que contém todas as informações desconhecidas. No entanto, este já possui contribuições tanto da energia cinética como potencial.

Conhecendo o funcional de Hohenberg-Kohn, dentro do contexto de Kohn-Sham, podemos finalmente escrever a expressão para a energia total do sistema e para o potencial efetivo, respectivamente.

$$E[\rho] = T_n[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})\nu_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$
(2.14)

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \nu_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$
(2.15)

No esquema, é proposto um hamiltoniano de um sistema de partículas não interagentes, submetida a um potencial externo fictício que gera a mesma densidade de carga do sistema interagente. Logo, a densidade eletrônica pode ser calculada através das equações de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \Phi_i = E_i \Phi_i \quad i = 1, 2, ..., n;$$

$$(2.16)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{ocup} \Phi_i^* \Phi_i, \tag{2.17}$$

as funções Φ são os orbitais de Kohn-Sham e as energias E_i são os correspondentes autovalores de Kohn-Sham. Essas equações são resolvidas utilizando o método autoconsistente, partindo de um ponta pé inicial da densidade eletrônicas. Com esta densidade,

obtemos o potencial V_{KS} e determinado os autovalores e autovetores. Com estes novos resultados, obtemos uma nova densidade que é comparada com a antiga. Este procedimento é repetido até que a densidade do estado fundamental que minimiza a energia total seja encontrada.

A energia total do sistema $E(\rho)$ é escrita em função dos autovalores de Kohn-Sham da seguinte forma:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^{n} E_i - V_H[\rho] - \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + V_{xc}[\rho]$$
(2.18)

O potencial $V_{xc}[\rho]$ não é exato, algumas aproximações precisam ser consideradas para que as equações de Kohn-Sham sejam resolvidas.

2.2.2 Aproximação para o funcional de troca e correlação

Entre as aproximação utilizadas para descrever o funcional de troca e correlação, encontram-se a LDA (Aproximação da densidade local) e a GGA (Aproximação generalizada do gradiente da densidade). Na LDA, o sistema é dividido em volumes infinitesimais, e as partições desse volume são considerados iguais e tratados como um gás de elétrons homogêneo. Por outro lado, no tratamento GGA, buscando descrever o comportamento de um sistema mais próximo do real, este leva em consideração a não homogeneidade da densidade.

No tratamento proposto pelo método GGA, a energia de troca e correlação é substituída por uma função local da densidade e do gradiente da densidade, eq. 2.19.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \qquad (2.19)$$

Apesar do tratamento GGA apresentar melhorias na energia dos sistemas descritos, não existe uma função que descreva o GGA de maneira exata. Para solucionar este problema, vários métodos foram desenvolvidos como uma solução parametrizada, entre eles se encontra o PBE (Perdew, Burke e Ernzerhof).

2.2.2.1 Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE)

Na metodologia desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof (1996), o funcional de troca e correlação pode ser escrito como sendo:

$$E_{xc}^{PBE}[\rho(r)] = \int \rho(r) \left[\varepsilon_c^{homo}(r_s, \zeta) + H_c^{PBE}(r_s, \zeta)\right] dr$$
 (2.20)

onde ζ representa a polarização de spin, r_s é o raio de Seitz e t é o gradiente da densidade.

2.2.3 Correção de Hubbard

Na descrição dos sistemas físicos utilizando o método convencional GGA-PBE, sistemas onde existem uma forte correlação entre elétron-elétron, como no caso dos nossos óxidos, compostos por metais de transição, o método descreve esses sistemas como sendo metálicos apesar de suas características semicondutores serem bem definidas. A falha na descrição, dos orbitais d e f desses sistemas é tipicamente atribuída ao campo médio posto nas equações de Kohn-Sham ou ao tratamento desses orbitais através do método de um gás homogêneo de elétrons.

No tratamento proposto por Hubbard (1963), lança-se mão de um hamiltoniano modelo, com o intuito de descrever os sistemas fortemente correlacionados. Logo, a identificação dos orbitais a serem tratados é fundamental, pois a técnica consiste em separar o tratamento para os orbitais (s e p) dos orbitais (d ou f) que apresentam estados mais fortemente correlacionados.

Identificando o orbital a ser tratado, Hubbard propõe aplicar uma correção dependente do spin e da energia, para corrigir a descrição dos sistema em estudo. Portanto, o hamiltoniano passa a apresentar a composição do tratamento devido aos orbitais s e p e dos orbitais d ou f corrigidos.

2.3 O código computacional VASP

O pacote computacional utilizado para a implementação do DFT foi o código Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP), amplamente utilizado pelos pesquisadores do grupo, facilitando o aprendizado e a troca de informações. O pacote resolve as equações de Kohn-Sham no espaço recíproco, utilizando o método Projector Augmented Wave (PAW). A aproximação de Born-Oppenheimer é utilizada para a descrição dos núcleos enquanto as integrais são resolvidas no espaço k no esquema de Monkhorst e Pack (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996).

3 Técnicas de crescimento dos filmes finos de Cu_2O e CuO

3.1 Crescimento dos filmes finos por Tratamento térmico e Sputtering

Nesta seção serão apresentados os métodos de crescimento por Tratamento Térmico e por Sputtering. Estes dois métodos foram empregados neste trabalho para o crescimento de filmes finos de óxido de cobre na fase CuO. O recozimento dos filmes foi realizado ao longo de todo o trabalho. No entanto quando o procedimento foi realizado diretamente sobre o substrato metálico de cobre (pequenas plaquinhas de cobre), os filmes crescidos ficaram quebradiços. O método de deposição por Sputtering foi utilizado para a obtenção de finas camadas de cobre sobre vidro, no entanto problemas foram encontrados durante o processo de deposição como será apresentado na seção dos resultados.

3.1.1 Tratamento térmico

O tratamento térmico é um dos métodos mais utilizados para o crescimento de filmes finos de óxido de cobre para aplicações em sistemas fotovoltaicos. As duas fase de oxidação (Cu_2O e CuO) podem ser obtidas com o emprego dessa técnica. O método consiste na oxidação de uma camada de cobre com temperaturas que podem variar de 100 a $1500^{\circ}C$ com tempos que podem levar de minutos a horas. O procedimento pode ser realizado em atmosfera ambiente ou em atmosfera rica em oxigênio (ABDU; MUSA, 2009).

O processo de formação do óxido na superfície do cobre é um processo natural, que ocorre até em temperatura ambiente. Quando é fornecido energia térmica ao sistema, o processo de oxidação é acelerado. O início da oxidação se dá pela dissolução do oxigênio no cobre, formando inicialmente uma nucleação de Cu_2O . Após a formação da primeira camada de Cu_2O , o processo de crescimento da camada continua de forma progressiva com a dissociação da camada superficial de Cu_2O que fornece o oxigênio para a oxidação das camadas mais internas. Com o avanço da oxidação, a espessura da camada de óxido é determinada pela temperatura de oxidação e a disponibilidade de oxigênio na superfície. Logo, o oxigênio migra para as camadas mais internas devido a gradientes de concentração (RAMANATHAN, 1988).

O processo de formação da camada de Cu_2O é estável em certos limites de temperatura e pressão. No entanto, a fase CuO pode ser obtida com certa facilidade apenas

manipulando a temperatura e a pressão. O processo de formação do óxido Cu_2O e a sua mudança para a fase CuO podem ser descritas pelas seguintes relações:

$$4Cu + O_2 \to 2Cu_2O \tag{3.1}$$

$$2Cu_2O + O_2 \to 4CuO \tag{3.2}$$

No trabalho de Valladares et al. (2012), filmes finos de Cu_2O foram obtidos a uma temperatura de $200^{\circ}C$, enquanto a fase CuO foi obtida para tratamentos realizados entre $300 \text{ e } 500^{\circ}C$, para cobre depositado sobre um substrato de SiO_2/Si . No trabalho de Wongcharoen e Gaewdang (2017) é reportado que para uma temperatura de $300^{\circ}C$ foi obtido filmes finos de Cu_2O e para $400^{\circ}C$ foram crescidos filmes finos de CuO.

3.1.2 Crescimento por Sputtering

A deposição por Sputtering ou pulverização catódica é uma técnica de deposição amplamente utilizada para o recobrimento de superfícies. O princípio de funcionamento desta técnica consiste no bombardeamento de átomos ou íons pesados sobre a superfícies de um alvo. Quando estes átomos ou íons, com energias da ordem de KeV, atingem a superfície dos alvos, um átomo superficial é removido do alvo. Os átomos removidos são depositados sobre a superfície de interesse, formando uma fina película sobre ela.

A realização da técnica é feita em uma câmara de vácuo, dentro desta, estão contidos o alvo, a superfície a ser revestida e o gás que será utilizado durante o processo. Dentro da câmara, é formado um vácuo da ordem de 10^{-1} a 10^{-2} torr e a voltagem empregada para a formação do plasma é da ordem de KV.

No processo de deposição por Sputtering, o direcionamento dos átomos pesados para o alvo é realizado pela diferença de potencial gerado. No entanto, para alvos não condutores duas alternativas são possíveis: a deposição por rádio-frequência e por magnetrão. Na rádio-frequências, é substituída a fonte de tensão contínua por uma fonte de tensão alternada, com uma frequência da ordem do MHz. Na pulverização por magnetrão, ímãs são utilizados para concentrar os átomos pesados na superfície do alvo, aumentando o processo de colisão.

3.2 Deposição por camadas iônicas parciais (SILAR)

A técnica de crescimento de filmes finos utilizando soluções líquidas como fontes precursoras é conhecida como deposição de banho químico (CBD), algumas vezes apenas chamada de deposição química (CD). Na CBD, todos os íons que participam do processo de deposição estão presentes na mesma solução precursora e o substrato é mergulhado

na solução por um certo intervalo de tempo. O filme que é formado sobre a superfície do substrato é o resultado do produto iônico que ocorre dentro da solução. Durante a CBD, parte do resultado iônico que é formado dentro da solução fica em suspensão dentro da solução, atrapalhando as futuras reações e aumentando a perda de material (CHOPRA; DAS, 1983).

Na deposição realizada com o método de Sucessive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR), que é uma variação de banho químico, os íons que participam do processo de deposição estão dispostos em soluções separadas. O substrato no qual o filme será crescido é mergulhado primeiro em uma solução e depois na outra. As reações otimizadas, considerando as condições da concentração e valores de pH das soluções, levam ao crescimento das camadas de filmes sobre a superfície do substrato.

O primeiro relato sobre a utilização do método SILAR para a deposição de filmes finos é apresentado nos trabalhos de Ristov, Sinadinovski e Grozdanov (1985). Esta primeira deposição realizada foi de filmes finos de óxido metálico (Cu_2O). No entanto, a definição para o nome da técnica, SILAR, somente foi definido nos trabalhos realizados por Nicolau (NICOLAU, 1985) com a deposição de filmes finos policristalinos e epitaxiais de ZnS e CdS, o qual parte do princípio que o processo ocorre com a deposição de íon por íon sobre a superfície do substrato. Em trabalhos que se seguiram foi amplamente utilizada a técnica de deposição SILAR para a deposição de filmes com dopagem (NICOLAU; MENARD, 1988; NICOLAU; MENARD, 1990).

No método SILAR um dos pilares fundamentais para a existência do processo é a adsorção que consiste na aderência dos íons na superfície do substrato. A adsorção, surge quando duas superfícies heterogêneas entram em contato, pois a superfície líquida da solução entra em contato com a superfície sólida do substrato. Neste contato, os íons presentes são aderidos na superfície do substrato, esta aderência pode ocorrer em virtude de forças de atração que podem ser de natureza de forças de Van-der-Waals, forças coesivas e forças de atração química. A aderência dos íons a superfície é facilitada, pois os átomos que estão na camada mais superficial do substrato não estão cercados por todos os lados de átomos de seu tipo, oportunizando uma ligação com os íons presentes na solução.

O processo de deposição por SILAR é compreendido como um método para a deposição de produtos do tipo K_pA_a , a partir de reações químicas heterogêneas na superfície do substrato. A reação é compreendida como o produto da interação de cátions do tipo pK_a^+ com ânions aA_p^- , que são postos em contato sobre a superfície do substrato quando estes são mergulhados nas soluções precursoras. Estas reações seguem a seguinte equação de equilíbrio, eq. 3.3:

$$(pK_{aq}^{a+} + qX_{aq}^{b-}) + (b'Y_{aq}^{q'+} + aA^{p-}) \to KpAa_s \downarrow + qX_{aq}^{b-} + b'Y_{aq}^{q'+}$$
(3.3)

onde consideramos ap = bq = b'q' com K, A, X, Y representando os cátions, anions, íons nos precursores catiônicos com carga negativa e os íons que ficam ligados aos chalcogenions, respectivamente. p, a', b e b' representam os números dos íons e a e q', representam os números de cargas de X e Y (PATHAN; LOKHANDE, 2004; PAWAR et al., 2011).

Considerando a situação na qual a reação a ser utilizada necessite da introdução de um agente complexante a equação de equilíbrio sofre uma pequena modificação.

$$P[(KC)^{a+}]_{aq} + qX_{aq}^{b-} + b'Y_{aq}^{q'+} + aA^{p-} \to Kp'Aa'_s \downarrow + C + qX_{aq}^{b-} + b'Y_{aq}^{q'+}$$
(3.4)

onde C, representa o agente complexante.

A deposição em SILAR pode ser compreendida em uma sequência de passos, Fig.4. O primeiro passo é identificado com a adsorção dos cátions na superfície do substrato, onde é formada a dupla camada elétrica de Helmholtz. Nesta camada, estão presentes os íons K^+ e X^- , formando duas camadas, uma positiva e outra negativa, Fig. 4a.

O segundo passo consiste na lavagem do substrato em água deionizada para retirar o excesso de íons que não foram adsorvidos, Fig. 4b. O terceiro passo é o mergulho dos substrato na solução aniônica para que ocorra a reação dos cátions com os anions, Fig. 4c. O quarto e ultimo passo é uma lavagem para a retida do material excedente onde fica apenas uma fina camada de filme formada sobre a superfície.

O método SILAR apresenta vantagens significativas frente aos outros métodos de deposição:

- 1. A deposição pode ser realizar sem a necessidade de vácuo.
- Redução do desperdício de material, pois evita a formação de precipitados dentro das soluções precursoras.
- 3. O processo pode ser realizado a temperatura ambiente.
- 4. Não apresenta restrições sobre o tipo de substrato que pode ser utilizado, desde que não reaja com as soluções precursoras.

Os parâmetros que podem afetar as características dos filmes finos crescidos são aqueles que dependem de propriedades inerentes ao método como: Natureza da solução utilizada no banho, concentração da solução, valor do pH, tipo do substrato, temperatura de deposição, tempo de deposição e número de ciclos realizados na deposição. Portanto, a qualidade dos filmes depositados pode ser controlada apenas manipulando estes parâmetros (BAYANSAL et al., 2011).

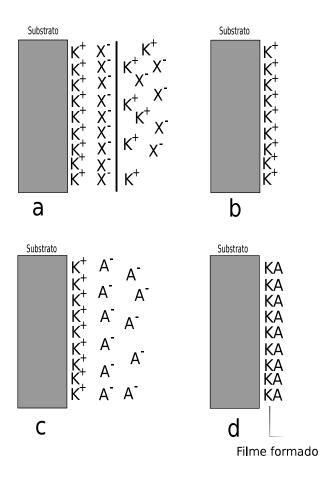


Figura 4 – Representação do processo de deposição do SILAR a) Formação da dupla camada de Helmholtz, b) Retirada dos íons em excesso por lavagem em água deionizada, c) Mergulho do substrato dentro da segunda solução precursora (solução aniônica) e d) Processo de enxágue final, ficando apenas a camada do filme formada

Os reagentes que podem ser empregados para a utilização do método SILAR são aqueles que podem ser diluídos em algum solvente, proporcionando a obtenção das duas soluções. No primeiro trabalho que descreve a técnica para formar filmes finos de Cu_2O , os primeiros reagentes indicados são: 1 M de $CuSO_4.5H_2O$, 1 M de $Na_2S_2O_3$ e 1 M de NaOH, fonte de cobre, agente complexante e fonte de oxigênio, respectivamente (RISTOV; SINADINOVSKI; GROZDANOV, 1985). Neste método os dois lados do substrato são depositados, portanto para proceder as analises é necessária a remoção de um dos lados dos filmes.

No trabalho realizado por Nair et al. (1999), filmes de Cu_2O foram depositados sobre um substrato de vidro e fatores como a temperatura da solução aquecida e variação do tempo de mergulho do substrato foram investigados. A temperatura empregada foi na faixa de $50^{\circ}C$ a $90^{\circ}C$, sendo detectado que para temperaturas inferiores a $60^{\circ}C$ os filmes não são obtidos. O tempo de mergulho do substrato que melhor otimiza os parâmetros de deposição e fornece os filmes com as melhores propriedades foi de 20 s. A identificação das

camadas crescidas foi realizada com o auxilio do DRX, onde os picos encontrados para os filmes como depositados identificaram apenas a presença da fase Cu_2O do óxido.

Serin et al. (2005), realizou a deposição de Cu_2O com a solução de NaOH com uma temperatura de $70^{\circ}C$ e 20s de mergulho em cada solução, que considerou como sendo os melhores parâmetros para a deposição dos filmes sobre o substrato de vidro. Para um procedimento de 10 ciclos os filmes apresentaram uma espessura de $0, 15\mu m$. As análises realizadas com o DRX indicam que os filmes são policristalinos com a presença dos picos $2\theta = 36, 4^{\circ}$ e $2\theta = 42, 30^{\circ}$, relacionados aos planos (111) e (200), respectivamente. Quando submetido a recozimento, os valores de temperaturas $200^{\circ}C$ e $250^{\circ}C$ não provocaram mudanças na morfologia presente. A transição de fase, foi obtida para uma temperatura de $300^{\circ}C$ onde o tamanho dos grãos passou de 14 nm para 26 nm, uma alteração no gap foi percebida passando de 2,2 eV para 1,35 eV.

Johan et al. (2011) tomou como parâmetro inicial o trabalho realizado por Serin et al. (2005) depositando os filmes em um total de 30 ciclos, obtendo uma espessura de $0,45\mu m$. Os filmes foram recozidos a $300^{\circ}C$ e $400^{\circ}C$, obtendo uma transição parcial e total, respectivamente. O valores para as energias de gap como depositado, recozido a $300^{\circ}C$ e a $400^{\circ}C$ são 2,4 eV, 2,06 eV e 1,73 eV, respectivamente. No trabalho realizado por Ahirrao et al. (2011) os grãos apresentaram um tamanho de 20 nm.

A formação de filmes finos de Cu_2O nanocristalinos depositados sobre as mesmas condições de deposição, temperatura da solução catiônica de $70^{\circ}C$, tempo de mergulho de 20 s e sobre substrato de vidro, foi reportado no trabalho realizado por Ravichandran et al. (2014). Os filmes como depositados apresentaram energias de gap de 1,4 eV e 2,3 eV, com um tamanho de grãos de 30,96 nm. Quando submetidos a recozimento em $450^{\circ}C$, os filmes foram totalmente convertidos para CuO com um gap de 1,7 eV e grãos de 71,49 nm.

A influência oferecida pelos banhos intermediários em água deionizada em função do número de ciclos implementados durante o processo de deposição foi investigado por Nikam et al. (2016). Foi verificado que a retirada dos banhos otimiza o processo de crescimento da espessura, no entanto, a espessura dos filmes apresenta um crescimento até 25 ciclos, quando são implementados 30 ciclos as espessuras dos filmes nitidamente apresenta uma redução significativa. Está redução apresentada está relacionada com o aumento de material que não aderiu ao substrato ao longo do processo, os valores de espessuras encontrados e suas respectivas energias de gap estão apresentados na Tabela 5.

A substituição do reagente hidróxido de sódio NaOH pelo hidróxido de potássio KOH como fonte catiônica é uma possibilidade que o método permite, no entanto os filmes apresentaram um decréscimo na espessura, os resultados apresentados no trabalho de Oluyamo et al. (2014) que comprovam este fato, podem ser vistos na Tabela 6 (OLUYAMO et al., 2014; AJEEL et al., 2014).

Tabela 5 – Espessuras em função do	s ciclos realizados sem	os banhos intermediários em
água deionizada. Fonte: (NIKAM et al., 2016)	

Ciclos	Espessuras (μm)	Gap (eV)
10	380	2,31
15	580	
20	765	
25	945	$2,\!16$
30	400	$2,\!30$

Tabela 6 – Espessuras dos filmes finos de Cu_2O obtidos com os reagentes KOH e NaOH. Fonte: (OLUYAMO et al., 2014)

Nº Ciclos /		
espessura (nm)	KOH	NaOH
30	382,40	1127,0
40	382,40 444,90	2447,0
50	292,43	5083,0

Ainda no trabalho de Oluyamo et al. (2014) é destacado a presença do pico DRX $2\theta = 39,81^{\circ}$ correspondente ao plano (111), mostrando que a substituição do reagente, provoca o surgimento de um novo plano cristalográfico no material. Os valores de energia de gap encontrados para os reagentes NaOH e KOH são 2,2 eV e 2,3 eV, respectivamente.

A concentração dos reagentes utilizados durante o processo de deposição é outra característica que interfere na qualidade os filmes crescido, pois a redução na concentração do precursor catiônico pode acarretar o surgimento da fase CuO nos filmes. Estes dados podem ser confirmados no trabalho realizado por Mitra (2010), onde os filmes finos investigados por DRX apresentaram o pico $2\theta = 35,7^{\circ}$ que corresponde a fase CuO do óxido, portanto, nestes filmes as duas fases coexistiram.

A indicação de um outro conjunto de reagentes que possibilita o crescimento do Cu_2O é realizado no trabalho de Rafea e Roushdy (2009), onde os reagentes indicados são $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, NH_4OH e H_2O_2 . A rota de deposição realizada com estes reagentes não necessita que a solução precursora catiônica seja aquecida durante o processo, no entanto, o controle do pH da solução é um fato a ser levado em consideração. Os filmes obtidos com estes reagentes apresentam um gap de 2,1 eV e quando recozidos a uma temperatura de $400^{\circ}C$ migra para a fase CuO com gap de 1,43 eV (CHATTERJEE; SAHA; PAL, 2016).

A facilidade no emprego da técnica SILAR, baixo custo e simplicidade no controle dos parâmetros de deposição tornam a técnica uma forte candidata para a deposição de filmes finos para aplicações em energia solar. Vários filmes com aplicabilidade na área de energia têm sido depositados com este método como exemplos temos: CuO (MAGESHWARI; SATHYAMOORTHY, 2013), SnO_2 (JANG; CHO; CHOI, 2015) e TiO_2

(KALE et al., 2006). A deposição dopada com esta técnica é outra alternativa amplamente utilizada como em filmes de Mn-CuO (GÜLEN et al., 2013), Mn-ZnO (BALAMURALI et al., 2013), Ni-ZnO (MONDAL; MITRA, 2013) e Al-ZnO (MONDAL; KANTA; MITRA, 2008).

3.3 Eletrodeposição

Desde 1805, a técnica de eletrodeposição tem sido utilizada para a deposição de material, sendo que e o início da eletrodeposição é atribuído a Luigi V. Brugnatelli que depositou íons metálicos sobre um substrato metálico (PASA; MUNFORD, 2006).

Alguns séculos depois, a eletrodeposição tem sido utilizada como uma das grandes técnicas de deposição. A aplicabilidade da eletrodeposição vai desde revestimento de grandes superfícies com materiais metálicos até a deposição em pequena escala com a deposição para circuitos integrados. (PASA; MUNFORD, 2006) O processo de eletrodeposição de filmes metálicos sobre substratos semicondutores, surge por volta das décadas de 80 e 90, principalmente para corresponder as necessidades da microeletrônica. (SULLIVAN; EIGLER, 1957; BINDRA; GERISCHER; KOLB, 1977)

A eletrodeposição está intimamente relacionada as reações químicas que ocorrem em virtude da passagem de corrente elétrica. A técnica consiste na deposição de íons metálicos sobre um substrato condutor sólido. Este é mergulhado em uma solução contendo os íons (eletrólito), a medida que a corrente passa pelo eletrólito, as reações vão ocorrendo na superfície do eletrodo e os íons vão se aderindo. O circuito da célula eletroquímica é fechado com a inserção do contra-eletrodo na célula. Este processo de deposição envolve a transferência de carga do eletrólito para o eletrodo de trabalho.

O processo de eletrodeposição é tipicamente realizado a baixas temperaturas $(T<1000^{\circ}C)$ ou até mesmo em temperatura ambiente. O custo dos equipamentos necessários para a realização do processo é significativamente menor do que o necessário para a aplicação de outras técnicas, como por exemplo, a deposição no vácuo. Outra característica favorável a eletrodeposição é a possibilidade de deposição em larga escala, onde apenas é necessário o mergulhado do eletrodo de trabalho dentro da solução eletrolítica. A desvantagem do método é a necessidade do substrato apresentar alguma condutividade.

3.3.1 Reações de oxirredução

Os processos de oxidação e redução são tratados como semi-reações eletroquímicas que tratam da transferência de carga dentro do âmbito das reações químicas. Estes podem ser representados da seguinte maneira:

• semi-reação de oxidação da espécie R:

$$R \to O + ne \tag{3.5}$$

• semi-reação de redução de espécie O:

$$O + ne \rightarrow R$$
 (3.6)

Dentro da solução na qual ocorre as duas reações simultaneamente, a reação resultante é chamada de reação eletroquímica de oxirredução.

$$O + ne \leftrightarrow R \tag{3.7}$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação.

A lei física que descreve os processo dentro das reações químicas nas quais ocorre a transferência de elétrons, é a lei de Faraday. Nestas reações, para que o processo seja iniciado, o potencial aplicado deve ser tomado a partir do chamado potencial padrão E^o , potencial necessário para a ocorrência da reação. O valor estimado para o potencial padrão depende das espécies químicas envolvidas, ou seja, depende do eletrólito. A determinação do potencial tipicamente é tomado a partir de uma referência e esta é a reação de redução do hidrogênio $H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2}H_2$.

3.3.2 Mecanismos de Eletrodeposição

O fenômeno da eletroquímica ou eletrodeposição necessita que os íons presentes na solução estejam disponíveis para a realização das reações químicas ao ser aplicado o potencial. A aplicação do potencial específico provoca, dentro da solução, uma migração destes íons de uma região para a região de interesse (superfície do eletrodo) onde ocorre a reação. Este transporte de íons, ou seja, transporte de massa dentro do eletrólito pode acontecer de três formas características (BARD et al., 1980):

- 1. Convecção: os íons presentes na solução se deslocam dentro do eletrólitos acompanhando o movimento de massa dos mesmos. Este tipo de movimento normalmente é ocasionado por agitação da solução ou surge em virtude do gradiente de temperatura no sistema.
- 2. Migração: este tipo de movimento realizado pelos íons surge como consequência do gradiente de potencial aplicado.
- 3. Difusão: é o movimento provocado pelo diferença na concentração dentro do eletrólito. Pois, as espécies são consumidas na superfície do eletrodo, diminuindo a concentração nessa região em relação ao restante da solução.

O transporte de massa (íons) para a superfície do eletrodo obedece uma sequência definida pelas reações químicas necessárias para o crescimento do material. Este processo pode ser sistematizado em uma sequência de passos bem estabelecidos, como sumarizados nos trabalhos de Stenger (2008) e Zandonay (2007):

- 1. Os íons solvatados presentes na solução são conduzidos para a superfície do eletrodo;
- 2. Ao se aproximar da superfície do eletrodo, os íons solvatados, recebem elétrons provenientes do eletrodo, ou seja, troca de elétrons entre eletrodo e eletrólito;
- 3. Com a incorporação do elétron, o íons solvatados sofrem um processo de redução e se tornam o que chamamos de adátomo;
- 4. Os adátomos recém formados são difundidos na superfície do eletrodo (substrato) formando os aglomerados;
- 5. À medida que novos adátomos são formados, estes vão se agregando aos aglomerados já existentes;
- 6. Os aglomerados formados se tornam os núcleos de crescimento, determinando a morfologia do filmes que será formado sobre a superfície do substrato;

Uma representação do processo que ocorre durante a formação do filmes sobre o substrato pode ser vista na Fig. 5.

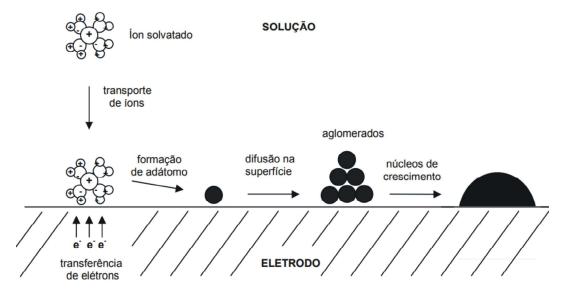


Figura 5 – Representação do processo de formação dos filmes sobre a superfície do substrato. Fonte: Figura adadtada de (STENGER, 2008)

3.3.3 Aparato para a eletrodeposição

O processo de eletrodeposição não apresenta a necessidade de aparelhos sofisticados para a sua realização. Poucos equipamentos são necessário para o seu emprego, a saber: célula eletroquímica e potenciostato/galvanostato, um esquema dos equipamentos básicos necessários pode ser visto na Fig. 6.

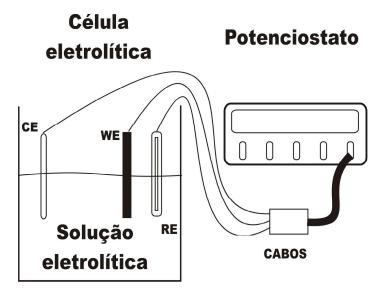


Figura 6 – Representação do sistema potenciostato/galvanostato e célula eletrolítica com o eletrodo de trabalho WE, contra eletrodo CE e eletrodo de referência RE

3.3.3.1 Célula eletroquímica

A célula eletroquímica, Fig. 6, é a parte do aparato utilizado na eletrodeposição em que fica contida a solução eletrolítica, o eletrodo de trabalho (WE), o contra eletrodo (CE) e o eletrodo de referência (RE).

Na célula eletroquímica, o eletrodo de trabalho exerce a função tanto de eletrodo como de substrato para a deposição do filmes, logo este é constituído de um material condutor. O contra eletrodo juntamente com o WE fecha o circuito dento da célula eletroquímica. Tipicamente os CE escolhidos são elementos inerentes na faixa dos potenciais aplicados durante o experimento. As dimensões deste também são importantes, pois a escolha de suas áreas é feita de maneira que não limite as reações de oxirredução.

O terceiro eletrodo colocado dentro da célula eletroquímica é o eletrodo de referência (RE). Este mede o potencial aplicado sobre o eletrodo de trabalho e por este motivo, o seu posicionamento é próximo ao WE. É fundamental que o RE não apresente alterações em seu potencial padrão ao longo do processo. Todos os RE tomam como padrão o eletrodo de hidrogênio, pois, independente do valor da temperatura o seu potencial é zero.

3.3.3.2 Potenciostato/galvanostato

O potenciostato/galvanostato é a parte do sistema que aplica e controla o potencial ou a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. A representação do circuito básico que representa o potenciostato/galvanostato pode ser visto na Fig. 7. Neste circuito, o amplificador operacional desempenha o papel do potenciostato/galvanostato, controlando o potencial aplicado entre o WE e o CE e medindo a corrente através do RE. Na situação em que o potenciostato/galvanostato é utilizado para aplicar uma corrente constante, o potencial é monitorado com o RE.

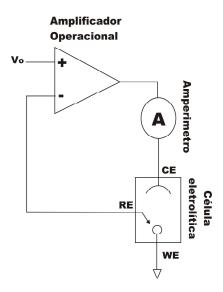


Figura 7 – Representação de um circuito básico para o potenciostato/galvanostato

3.3.4 Modelo da tripla camada de Grahame

A distribuição das especies carregadas dentro da solução eletrolítica e a sua interação na interface eletrodo-eletrólito foi modela por Grahame (1947). O modelo proposto consiste em um sistema de três camadas, Fig. 8:

- 1. A primeira camada chamada de plano de Helmholtz interno, é a camada adjacente à superfície do eletrodo, esta camada é formada pelos centros dos íons parcialmente adsorvidos ou totalmente desidratados.
- 2. A segunda camada é formada pelos íons totalmente hidratados e é chamado de plano de Helmholtz externo, onde estes íons não podem se aproximar do eletrodo mais do que a distância X₂, Fig. 8
- 3. A terceira camada proposta por Grahame é constituída pelos íons não totalmente adsorvidos e que se distribuem em uma região tridimensional ao longo da solução, esta camada é chamada de zona de difusão.

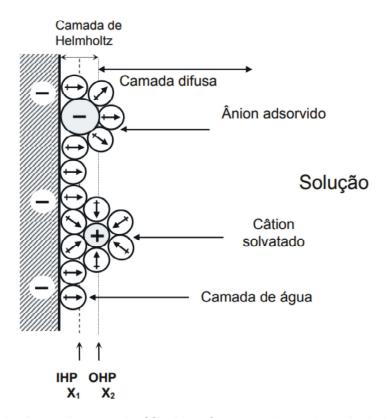


Figura 8 – Modelo da tripla camada (Grahame): IPH - plano de Helmholtz interno; OHP - plano de Helmholtz externo

As concentrações das espécies presentes na superfícies do eletrodo e que participam do processo de eletrodeposição são governados pela lei de Faraday. Estas concentrações, estão relacionadas com o potencial do eletrodo obedecendo uma lei da forma de Nernst, eq. 3.8. (BARD et al., 1980)

$$E = E^{o'} + \frac{RT}{nF} log \left(\frac{c_o(x=0))}{c_R(x=0)} \right)$$
 (3.8)

onde $E^{o'}$ é o potencial padrão da espécie, T é a temperatura, R é a constante dos gases, F é a constante de Faraday, n é o número de íons e c_o é a concentração da especie oxidada e c_R é a concentração da especie reduzida.

O processo de transferência de massa para um eletrodo é descrita pela equação de Nernst-Planck, eq. 3.9,

$$J_i(r) = -D_i \nabla C_i(r) - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \nabla \Phi(r) + C_i v(r)$$
(3.9)

onde $J_i(r)$ é o fluxo da especie i em $Mols^{-1}cm^{-2}$ a uma distância r da superfície, D_i é o coeficiente de difusão (cms^{-1}) , $\nabla C_i(r)$ e $\nabla \Phi(r)$ são os gradientes da concentração e do potencial, respectivamente. z_i e C_i representam a carga da espécie e a sua concentração $(Molcm^3)$, a velocidade é representa por $\mathbf{v}(r)$ em (cms^{-1}) .

O primeiro termo do lado direito da eq. 3.9, $-D_i\nabla C_i(r)$, representa a contribuição da difusão para a transferência de massa. O segundo termo, $-\frac{z_iF}{RT}D_iC_i\nabla\Phi(r)$, é a contribuição do processo de migração e o terceiro, $C_iv(r)$ é devido a convecção presente na solução.

A contribuição oferecida pelos três termos na eq. 3.9, quando todos oferecem contribuições significativas, a solução da equação apresenta dificuldades para a determinação de uma solução rigorosa. Para contornar o problema, a solução viável é a realização do experimento de forma tal que possa diminuir a contribuição dos processos ao ponto que possam ser desprezados no sistema.

O processo de convecção é evitado impedindo vibrações na célula eletrolítica e não agitando a solução durante o processo de deposição. A parcela da migração é contornada introduzindo uma solução de suporte na célula. Este eletrólito, apresenta apenas o papel de facilitar o processo eletroquímico, por isso deve ser introduzido em uma concentração muito maior do que a das espécies a serem depositadas. Com os procedimentos adotados acima, apenas a difusão pode ser considerado.

3.3.5 Eletrodeposição no regime de difusão

No regime de difusão, considerando apenas uma única direção, a eq. 3.9 pode ser escrita como sendo:

$$J_i(x,t) = -D_i \nabla c_i(x,t) \tag{3.10}$$

Nesta forma, a eq. 3.10 é conhecida como sendo a primeira lei de Fick. A dependência do fluxo com o gradiente da concentração é evidenciado. Ainda olhando para as concentrações, a segunda lei de Fick, eq. 3.11, pode ser recuperada. Resolvendo a segunda lei, podemos determinar a variação da concentração da espécies a partir da superfície do eletrodo.

$$\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i(x,t)}{\partial x^2} \tag{3.11}$$

Uma solução formal para a eq. 3.11, pode ser encontra no trabalho de Silva (2010). Neste trabalho, as soluções da eq. 3.11 foram obtidas impondo condições de contorno para a concentração no instante de tempo inicial (t=0s) e na posição (x=0) onde a concentração $c_i(0,0)$ é igual a concentração da solução.

Outra condição adotada é que a concentração em (x=0) para qualquer tempo diferente de zero, ou seja, $c_i(0,t) = 0$. Tomando estas condições como ponto de partida, foi obtido a solução geral para a equação de difusão.

$$c_i(x,t) = c_i^o erf\left(\frac{x}{\sqrt{4D_i t}}\right),$$
 (3.12)

onde a função erf(x) é a função erro de Gauss. Uma representação da distribuição da concentração a partir da superfície do eletrodo pode ser vista na Fig. 9

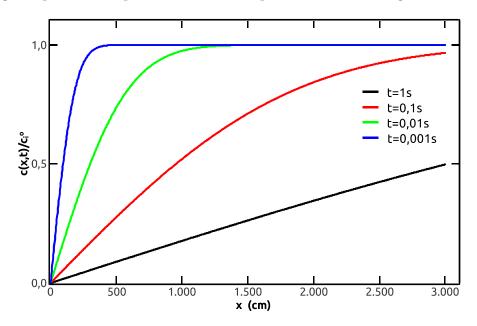


Figura 9 – Representação da distribuição da concentração a partir da superfície do eletrodo, para um sistema com $D_i = 1x10^{-5}$. Fonte: Adaptada de (BARD et al., 1980)

Ainda no trabalho de Silva (2010), é apresentado a expressão para a variação da corrente em função da posição dentro do eletrólito e do tempo, eq. 3.13.

$$j(x,t) = -q_i \sqrt{\frac{D_i}{4\pi t}} c_i^o exp\left(-\frac{x^2}{4D_i t}\right)$$
(3.13)

3.3.6 Estimativa da espessura dos filmes

A determinação da carga através da curva de transiente de corrente possibilita a estimativa da espessura dos filmes crescidos no processo de eletrodeposição. Sendo o transiente de corrente um dado obtido ao longo do processo de deposição, as informações contidas nesta são estritamente obtidas durante o processo. No entanto, para que a carga informada pelo transiente de corrente seja utilizada como uma estimativa para a espessura dos filmes, é preciso que toda corrente gerada durante o processo de deposição seja apenas as de interesse, ou seja, estejam apenas envolvidas no processo redução e deposição do material desejado. Situações em que a condição ideal é alcançada são tidos como de eficiência 100%, e a informação de carga contida no transiente de corrente pode ser utilizada como estimativa para a espessura dos filmes crescidos, a eq. 3.14, nos fornece uma expressão para a determinação desta espessura.

$$h = \frac{MQ}{e.\rho.A.N_A} \tag{3.14}$$

onde M é a massa molecular do material, Q carga total depositada, ρ densidade do material, A área depositada e N_A é o número de Avogadro.

3.3.7 Eletrodeposição potenciostática

Na eletrodeposição potenciostática, o potencial aplicado entre os terminais CE e WE é mantido constante ao longo do tempo. Neste método de deposição, apenas a corrente elétrica é que irá apresentar variações ao longo do tempo.

A medida da corrente com o tempo é conhecido como transiente de corrente. Através do transiente de corrente, importantes informações como taxa de evolução das reações, carga depositada, nucleação e mecanismos de crescimento, podem ser obtidas. Uma representação tipica do transiente de corrente obtido ao logo de um processo de deposição pode ser visto na Fig. 10. Na figura é possível visualizar nitidamente o processo de nucleação e em seguida a redução da corrente de deposição.

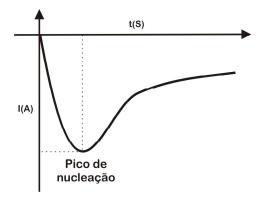


Figura 10 – Representação de um transiente de corrente

Através do transiente de corrente, o acompanhando do processo de nucleação é possível, pois a identificação da região de nucleação é caracterizada pelo rápido aumento de corrente. Neste momento, a corrente tem seu valor em modulo aumentado, pois com a formação dos núcleos ocorre o aumento das áreas eletroativas. Sendo formado os núcleos de crescimento, a corrente vai diminuindo ao longo do tempo, obedecendo a lei de Cottrell.

O fenômeno de nucleação, observado na Fig. 10 ocorre em situações onde o substrato no qual o material será crescido é diferente do material depositado. Em situações em que o substrato apresenta o mesmo material que o filme a ser depositado, o processo de nucleação não é observado.

3.3.7.1 Voltametria

Na eletrodeposição potenciostática, a escolha do potencial a ser utilizado é de fundamental importância para a redução da espécie de interesse. Escolher o potencial de deposição significa determinar qual o tipo de reação de interesse e onde essa reação deve ocorrer.

A fim de obter informações sobre os potenciais de redução e de oxidação que podem ser acessíveis dentro do eletrólito, faz-se necessário a realização da voltametria. A voltametria é uma técnica de investigação não destrutiva, que obtém informações sobre o analítico através da eletrólise do mesmo sobre a superfície do eletrodo.

A representação de uma curva de voltametria ou voltamograma é apresentado na Fig. 11. No gráfico são representados os potenciais de oxidação (a1, a2 e a3), tipicamente caracterizados como ondas anódicas e os potenciais de redução (c1, c2 e c3) que são as ondas catódicas.

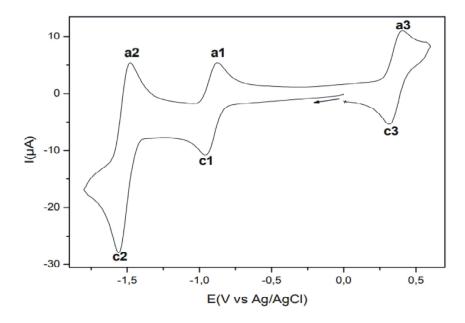


Figura 11 – Voltametria de uma solução eletrolítica, apresentando os potenciais de redução e oxidação. Fonte: Adaptada de (SILVA, 2010)

3.3.7.2 Modelos de nucleação

Foi desenvolvido por Scharifker e Hills (1983) um modelo que descreve o ocesso de nucleação realizado em sistemas que realizam a deposição em regime de difusão. No modelo proposto, dois regimes de nucleação são descritos: o sistema de nucleação instantâneo e o progressivo. As equações normalizadas propostas para a modelagem dos processos de nucleação instantânea e progressiva são dadas em eq. 3.15 e eq. 3.16, respectivamente.

Uma representação dos transientes de nucleação instantânea e progressivas normalizadas pode ser visto na Fig. 12.

$$\frac{j^2}{j_m^2} = \frac{1,9542}{t/t_m} \left\{ 1 - e^{-1,2564(t/t_m)} \right\}^2 \tag{3.15}$$

$$\frac{j^2}{j_m^2} = \frac{1,2254}{t/t_m} \left\{ 1 - e^{-2,3367(t/t_m)^2} \right\}^2, \tag{3.16}$$

onde j_m e t_m representam a corrente e o tempo no máximo da nucleação.

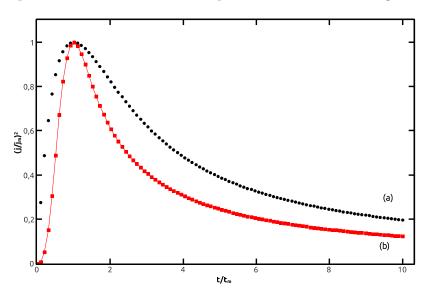


Figura 12 – Comparação entre nucleação instantânea (a) e progressiva (b)

3.3.8 Eletrodeposição de Óxido de Cobre (Cu_2O)

A eletrodeposição de filmes finos de Cu_2O é uma rota bastante conhecida na literatura, frenquentemente empregada para o crescimento destes filmes para as mais diversas aplicações (GOLDEN et al., 1996; ZHOU; SWITZER, 1998). O eletrólito utilizado para a deposição do Cu_2O é bastante conhecido e amplamente utilizado. O eletrólito consiste de uma solução aquosa contendo o sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4.5H_2O$), ácido lático $C_3H_6O_3$ e hidróxido de sódio (NaOH) (CHATTERJEE et al., 1991). Dentro da solução eletrolítica, cada reagente apresentado desempenha uma função específica. O ($CuSO_4.5H_2O$) desempenha o papel de fonte dos íons metálicos de cobre, o $C_3H_6O_3$ age com um agente complexante dos íons Cu^{2+} , atuando como inibidor na formação de precipitados do tipo $Cu(OH)_2$ em ambientes básicos (LEOPOLD, 2003) e o último reagente o (NaOH) é utilizado para o controle do pH da solução.

Dentro do eletrólito podem ocorrer duas possíveis reações químicas, que estão diretamente envolvidas no processo de crescimento do óxido de cobre:

$$2Cu^{2+} + 2e^{-} + 2HO^{-} \leftrightarrow Cu_{2}O + H_{2}O$$
 (3.17)

$$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu^0 \tag{3.18}$$

A eq. 3.17 tem como produto final o Cu_2O , o óxido que se deseja depositar. Em contrapartida, a eq. 3.18, apresenta como produto final o cobre metálico (Cu^0) . O fator determinante de qual das duas reações será favorecida é o pH da solução eletrolítica, assim diante desta característica, o controle de pH é fundamental para o processo de eletrodeposição.

4 Teoria eletromagnética

4.1 Medidas óticas

Uma poderosa ferramenta utilizada para realizar o levantamento das características de um meio no qual se tenha interesse é a radiação eletromagnética. A radiação eletromagnética é uma grandeza física que possui a capacidade de viajar no vácuo ou em um meio material. Quando essa grandeza se propaga no vácuo, ela apresenta uma velocidade constante, quando se propaga em um meio material, essa pode interagir com esse meio, fornecendo características importantes do meio.

As propriedades físicas da radiação eletromagnética são completamente descritas pelas equações que Maxwell, nos possibilitando utilizá-las com bastante precisão e perícia. Os diferentes comprimentos de ondas, associadas a radiação eletromagnética forma o que chamamos de espectro eletromagnético, que varia desde as ondas cósmicas até as ondas de rádio.

A seguir serão apresentadas as relações que traduzem as respostas do meio material quando este interage com a radiação eletromagnética.

4.1.1 A função dielétrica e o índice de refração

Na maioria dos óxidos e semicondutores a relação entre o índice de refração $\hat{n}(\omega)$ e a função dielétrica $\hat{\varepsilon}$ é dada da seguinte forma:

$$\hat{n} = \sqrt{\hat{\varepsilon}(\omega)} \tag{4.1}$$

Através da eq. 4.1, podemos explicitar a função dielétrica em termos das constantes óticas:

$$\varepsilon' = n^2 - k^2 \tag{4.2}$$

$$\varepsilon'' = 2nk \tag{4.3}$$

Resolvendo as equações 4.2 e 4.3 para n e k, teremos:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}[\sqrt{\varepsilon' + \varepsilon'' + \epsilon'}]} \tag{4.4}$$

$$k = \sqrt{\frac{1}{2}[\sqrt{\varepsilon' + \varepsilon'' - \epsilon'}]} \tag{4.5}$$

Outra grandeza que também pode ser expressada em termos da função dielétrica é a condutividade σ :

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \tag{4.6}$$

Conhecendo as expressões para as grandezas óticas n e k em função da função dielétrica e da condutividade, podemos determinar como o meio se comporta quando este e atravessado por radiação. No entanto, ainda é preciso conhecer a função dielétrica do meio: para isso, lançamos mão do modelo do oscilador harmônico de Drude-Lorentz.

4.2 Modelos para a função dielétrica

O processo de interação da radiação com a matéria apresenta características próprias de cada meio, a resposta deste meio é traduzida por sua função dielétrica, logo, o conhecimento e a determinação de um modelo para a função dielétrica é fundamental. Considerando a estrutura dos filmes crescidos, onde é crescido uma estrutura de multicamadas, constituída por vidro- $SnO_2: F-Cu_2O$, podemos propor um modelo de $\varepsilon(\omega)$ para cada camada.

4.2.1 Modelo de Sellmeier para o vidro

O vidro, no conjunto montado, apresenta o papel de substrato, por isso a determinação de suas característica é fundamental durante o processo de caracterização dos filmes crescidos. As suas características ópticas podem ser modeladas por uma relação empírica entre o índice de refração e o comprimento de onda, chamada de formula de Sellmeier, proposta em 1871:

$$n^2 = 1 + \sum_{i} \frac{B_i \lambda^2}{\lambda^2 - C_i},\tag{4.7}$$

onde B e C são constantes e λ é o comprimento de onda. A partir desta relação, as propriedades ópticas do substrato de vidro podem ser determinadas.

4.2.2 Modelo de Drude-Lorentz para o $SnO_2: F$

No modelo clássico, os elementos constituintes da matéria são considerados como osciladores harmônicos amortecidos, vibrando em torno da posição de equilíbrio. Ao incidir sobre um material, a radiação exerce uma força sobre estes osciladores os retirando de sua

posição de equilíbrio. Considerando que cada oscilador presente no meio material pode ser considerado como sendo um oscilador harmônico independente, a função dielétrica pode ser escrita para fornecer as contribuições de cada oscilador:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + \sum_{i}^{N} \frac{\omega_{pi}^{2}}{\omega_{0i}^{2} - \omega^{2} - i\gamma_{i}\omega}$$

$$(4.8)$$

Através dessa generalização, é possível identificar como cada constituinte do meio contribui para a absorção da radiação eletromagnética. Essencialmente na região de interesse das medidas realizadas durante neste trabalho, do visível ao infravermelho próximo, duas contribuições são levadas em conta na construção da função dielétrica dos filmes estudados.

A primeira contribuição é devido as cargas ligadas, presentes na banda de valência, e a segunda é devido aos elétrons livres na banda de condução. A consideração dos elétrons livres da banda de condução, impõem que $w_0 = 0$, pois os elétrons não estão sofrendo a ação de forças restauradoras. Dentro destas aproximações a função dielétrica pode ser escrita como sendo:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + \sum_{i}^{N_{el}} \frac{\omega_{pLi}^2}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 - i\gamma_{Li}\omega} - \sum_{i}^{N_{el}} \frac{\omega_{pDi}^2}{\omega^2 + i\gamma_{Di}\omega},\tag{4.9}$$

onde o primeiro somatório representa a contribuição de todas as cargas ligas, e o segundo de todos os elétrons livres. Este modelo é conhecido como o modelo de Drude-Lorentz.

4.2.3 Modelo de Tauc-Lorentz para o Cu_2O

Para a caracterização da camada composta por Cu_2O , o modelo utilizado para a função dielétrica foi o de Tauc-Lorentz. Neste modelo, é levado em consideração a energia de gap do material, ou seja, a energia de transição eletrônica. O modelo de Tauc-Lorentz pode ser obtido pelo produto do modelo de Lorentz com o modelo de Tauc expresso por:

$$\epsilon_2 = A_{Tauc} \frac{(E_n - E_g)^2}{E_z^2},\tag{4.10}$$

onde A_{Tauc} é uma constante, E_g é a energia de gap do material e E_n é a energia do fóton.

O modelo de Tauc-Lorentz, obtido como resultado do produto dos dois modelos, corresponde a parte imaginária da função dielétrica e pode ser vista na eq. 4.11.

$$\hat{\varepsilon''}(\omega) = \left(\sum_{i}^{N} \frac{\omega_{pLi}^{2}}{\omega_{0i}^{2} - \omega^{2} - Li\gamma_{i}\omega}\right) \frac{(E_{n} - E_{g})^{2}}{E_{n}^{2}}$$
(4.11)

A parte real da função dielétrica pode ser recuperada utilizado a relação de Kramers-Kronig. O modelo de Tauc-Lorentz é um modelo empírico que não satisfaz completamente os principais critérios para os modelos de funções dielétricas para filmes finos. No entanto, dentro das limitações do modelo e da física conhecida este modelo nos fornece informações importantes sobre o material. Outra característica que deve ser levada em consideração ao modelo de Tauc-Lorentz é que ele desconsiderada qualquer absorção que ocorra abaixo da banda de gap do material.

4.2.3.1 Modelo analítico para Tauc-Lorentz

Através do modelo convencional de Tauc-Lorentz, a parte real da função dielétrica é obtida através da aplicação da relação de Kramers-Kronig, logo não apresenta expressões totalmente analíticas. No trabalho realizado por Marcos e Larruquert (2016), é apresentado uma nova forma de escrita para o modelo de Tauc-Lorentz, onde nesse modelo a parte real e imaginária são obtidas através de uma única expressão analítica, eq. 4.12.

$$TL_{\underline{an}} = 1 + \frac{AE_0C}{\pi} [F(b, d, d^*) + F(d, d^*, b) + F(d^*, b, d)]$$
(4.12)

onde
$$F(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{(E_g + \alpha^2) Log(E_g + \alpha) - (E_g - \alpha)^2 Log(E_g - \alpha)}{\alpha(\alpha^2 - \beta^2)(\alpha^2 - \gamma^2)}, b \equiv b(E) = E + ia \ e \ d = \sqrt{E_0^2 - (\frac{C}{2})^2} - i\frac{C}{2}$$
.

4.2.4 Modelo de Tauc-Lorentz, Lorentz e Gauss

A imposição do modelo de Tauc-Lorentz de que a energias abaixo da energia de gap sejam zero, provoca problemas na descrição do espectro nas proximidades da borda de absorção para alguns materiais.

Na tentativa de melhor descrever esses espectros, é proposto no trabalho de Likhachev, Malkova e Poslavsky (2015), um modelo para a função dielétrica partindo do modelo de Tauc-Lorentz, onde são acrescentados osciladores livres de Lorentz e Gauss para melhor descrever o comportamento da absorção desses materiais.

O modelo conhecido como Tauc-Lorentz, Lorentz e Gauss é representado na seguinte equação:

$$\varepsilon_2(E) = G_t(E)L_b(E) + L_f(E) + G_f(E), \tag{4.13}$$

onde $G_t(E)L_b(E)$, representa o modelo de Tauc-Lorentz, L_f os osciladores de Lorentz para energias menores que o gap e $G_f(E)$ são os osciladores de Gauss.

4.2.5 Coeficientes de Fresnel

Experimentalmente neste trabalho tivemos acesso a transmissão e a reflexão dos filmes finos analisado por espectroscopia ótica. O levantamento do comportamento apresentado pelos espectros de reflexão e transmissão medidos, por consequência a caracterização do material, deve partir da determinação dos coeficientes de Fresnel.

Os coeficientes de Fresnel são avaliados nas interfaces que separam os meios do sistema em estudo. A determinação destes coeficientes é feita para a reflexão e para transmissão, onde estes expressam as razões entre as amplitudes do campo elétrico da onda transmitida e da onda incidente. O coeficiente de Fresnel para a reflexão pode ser obtido de forma análoga. Os coeficientes de Fresnel, tomando como exemplo a interface entre dois meios i e j e angulo de incidência θ_i , para a reflexão e transmissão podem ser escritos como sendo:

$$\hat{r}_{ijs} = \frac{\hat{n}_i cos \hat{\theta}_i - \hat{n}_j cos \hat{\theta}_j}{\hat{n}_i cos \hat{\theta}_i + \hat{n}_j cos \hat{\theta}_j} \quad , \quad \hat{t}_{ijs} = \frac{2\hat{n}_i cos \hat{\theta}_i}{\hat{n}_i cos \hat{\theta}_i + \hat{n}_j cos \hat{\theta}_j}, \tag{4.14}$$

onde a primeira representa o coeficiente de reflexão e a segunda de transmissão, ambas para a situação de polarização s.

Na polarização p, os coeficientes de Fresnel apresentam modificações para darem contam da polarização da radiação incidente. Os coeficientes para a polarização p podem ser vistos a seguir:

$$\hat{r}_{ijp} = \frac{\hat{n}_j cos \hat{\theta}_i - \hat{n}_i cos \hat{\theta}_j}{\hat{n}_j cos \hat{\theta}_i + \hat{n}_i cos \hat{\theta}_j} \quad , \quad \hat{t}_{ijp} = \frac{2\hat{n}_i cos \hat{\theta}_i}{\hat{n}_j cos \hat{\theta}_i + \hat{n}_i cos \hat{\theta}_j}$$
(4.15)

Durante a realização das medidas o que se tem acesso é ao fluxo de radiação, ou seja, a irradiância. A determinação da irradiância é estimada pela média temporal do vetor de Poynting, estabelecendo uma relação entre a Transmitância e a Reflectância com os coeficientes de Fresnel. Essa dependência é expressa pelas equações 4.16.

$$T = \frac{\hat{n}_j \cos \hat{\theta}_j}{\hat{n}_i \cos \hat{\theta}_i} \hat{t} \hat{t}^* \quad , \quad R = \hat{r} \hat{r}^*$$
 (4.16)

Analisando a situação mais simples, que consiste de um substrato de vidro com uma fina película de filme finos depositada sobre este, como representado na Fig. 13. Verificamos que o fluxo da radiação incidente é inicialmente refletida e transmitida na primeira interface entre o filme e o ar. Parte da radiação que é transmitida através do filme é novamente refletida e transmitida na interface entre o filme e o substrato de vidro. Considerando os índices de refração dos meios n1, n2, n3 e n4, correspondendo aos meios ar, filme, vidro e ar, respectivamente. Temos que a intensidade que volta para o meio 1,

deve apresentar contribuições dos meios 2 e 3 devido as múltiplas reflexões. A parcela da radiação que alcança o meio 4 é resultado das diferentes contribuições da radiação que atravessou os meios 2 e 3.

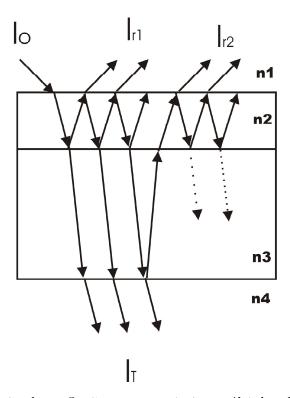


Figura 13 – Representação das reflexões e transmissões múltiplas dentro do conjunto filme substrato. Fonte: Autor

A radiação incidente I_o apresenta o comprimento de onda na mesma ordem de grandeza da espessura dos filmes, e como consequência, surgem padrões de interferência nos espectros de reflexão e transmissão. A interferência pode ser traduzir pela diferença de fase apresentada entre os diferentes raios, e que pode ser dada por:

$$\beta = \frac{4d_m \pi}{\lambda} \hat{n_m} \cos \hat{\theta}, \tag{4.17}$$

onde, d_m e n_m são a espessura e o índice de refração de cada camada, em nosso caso, os filmes finos e o vidro.

Para levar em consideração os padrões de interferência, os coeficientes de Fresnel são modificados. Os coeficientes de reflexão para cada interface podem ser resgatados através de uma fórmula de recorrência apresentada na eq. 4.18

$$U_{l} = \frac{\hat{r}_{l,l+1} + U_{l+1}e^{i\beta_{l+1}}}{1 + \hat{r}_{l,l+1}U_{l+1}e^{i\beta_{l+1}}},$$
(4.18)

onde l representa o número da interface que está sendo considerada e a relação entre o índice do meio e a posição da interface é feita por $U_l = r_{m,m+1}$.

O coeficiente de Fresnel para a transmissão também pode ser expresso com uma fórmula de recorrência, dada por:

$$G_l = \hat{t}_{l,l+1} a_l, \tag{4.19}$$

onde $a_l = e^{-i\beta_{l+1}}$ representa a atenuação da onda no meio.

Nas medidas realizadas é levado em consideração que a luz incidente natural apresenta contribuições iguais para as polarizações s e p. Logo, a partir dos coeficientes globais de Fresnel, a transmitância e a reflectância são escritas como sendo:

$$T = \frac{T_s + T_p}{2} \tag{4.20}$$

$$R = \frac{R_s + R_p}{2} \tag{4.21}$$

Parte II Parte Experimental

5 Aparato e procedimentos experimentais

Neste capítulo, serão apresentados os equipamentos utilizados para a deposição dos filmes finos, procedimentos adotados e preparo das soluções. Também serão apresentados os equipamentos e as técnicas utilizadas para a caracterização dos filmes crescidos.

5.1 Metodologia empregada

Ao longo desse trabalho o objetivo central foi o crescimento de filmes finos de óxidos semicondutores, com o interesse principal no óxido de cobre em suas duas fases de oxidação Cu_2O e CuO para aplicações em sistemas fotovoltaicos, para isto, duas frentes foram adotadas. A primeira frente de trabalho foi o desenvolvimento dos cálculos de primeiros princípios e a segunda o crescimento experimental dos filmes finos. Na primeira etapa foram simulados as duas fases do óxido de cobre Cu_2O e CuO. A fase Cu_2O foi simulada como um cristal perfeito e com vacância de cobre, e a fase CuO foi admitido um cristal perfeito, no entanto foi aplicado a correção de Hubbard.

Na segunda frente de trabalho, o crescimento dos filmes finos, foram realizadas quatro técnicas de crescimento de filmes finos: Tratamento térmico, Sputtering, SILAR e Eletrodeposição.

A primeira tentativa de crescimento dos óxidos foi realizado através do tratamento térmico. Com o tratamento térmico a fase inicial crescida foi a CuO, os filmes finos foram crescidos sobre um substrato de cobre. No emprego do método, duas principais rotas de crescimento foram testadas:

- Na primeira rota de crescimento, os substratos de cobre foram submetidos a um aquecimento no forno em atmosfera ambiente por 10 min sob uma temperatura de $400^{\circ}C$.
- Na segunda rota, os substratos foram submetidos a um choque térmico, a uma temperatura de $400^{\circ}C$, também a atmosfera ambiente.

Os filmes finos de CuO crescidos sobre o substrato de cobre, foram caracterizados para a identificação da formação da fase CuO.

A segunda técnica de crescimento empregada para o crescimento dos filmes finos foi a deposição por Sputtering. Com este método, inicialmente foi depositado cobre metálico sobre um substrato de vidro, após esse crescimento as laminas de vidro foram levadas ao forno em atmosfera ambiente. Os substratos foram tratados por uma hora com uma

temperatura de $400^{\circ}C$. A escolha do tempo de recozimento foi admitida em virtude da necessidade de que todo o cobre metálico fosse convertido em CuO.

A terceira técnica empregada foi a deposição por Sucessive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR). Neste método, filmes finos de Cu_2O foram crescidos sobre substratos de vidro. Para o crescimento dos filmes, foram realizadas deposições variando o número de ciclos de deposito. Foram realizadas deposições com 10, 15 e 34 ciclos ao longo desse trabalho.

A quarta e última técnica realizada para o crescimento dos óxidos foi a eletrodeposição. Os filmes finos de Cu_2O , foram crescidos sobre um substrato condutor que em nosso caso foi o SnO_2 : F. Após os filmes finos crescidos na fase Cu_2O , estes foram levados ao forno para tratamento térmico para a formação da fase CuO.

No tratamento térmico realizado com os filmes eletrodepositados, estes foram submetidos a diferentes temperaturas durante uma hora. As temperaturas empregadas neste trabalho foram $200^{\circ}C$, $300^{\circ}C$ e $400^{\circ}C$.

Os filmes crescidos com as quatro técnicas empregadas foram caracterizados, afim de identificar as propriedades físicas dos mesmos. Uma comparação entre os resultados experimentais e os resultados obtidos com os cálculos de primeiros princípios também foi realizada.

5.2 Deposição por tratamento térmico e Sputtering

A necessidade de novos materiais para a aplicação como dispositivos fotovoltaicos, nos levou ao estudo de óxidos semicondutores. O primeiro óxido semicondutor a ser estudado foi o óxido de cobre na fase CuO. Para realizar o crescimento do óxido de cobre nesta fase de oxidação, duas técnicas de crescimento foram realizadas. A primeira foi o crescimento do CuO diretamente sobre um substrato de cobre, e a segunda o recozimento de um filme fino de cobre metálico depositado sobre um substrato de vidro.

Para o emprego do método de crescimento dos óxidos sobre o substrato de Cu, foram separados pequenos pedaços de placas de cobre com dimensões de $1,0\,cm$ por $2,5\,cm$ que foram levadas ao forno para recozimento. Os substratos foram recozidos em sob duas condições, na primeira, os substratos foram submetidos a recozimento por 10 minutos em atmosfera ambiente, na segunda situação, os substratos foram submetidos a um choque térmico. O dois procedimentos foram realizados a uma temperatura de $400^{\circ}C$, e os filmes foram deixados a resfriar naturalmente.

O forno utilizado para a realização dos recozimentos foi um forno calcinador tubular modelo 2097 da Termolab. Este equipamento possibilita a programação de rampas e patamares para a realização do recozimento. Para a determinação da atmosfera, o forno

apresenta passagens de ar em suas laterais ainda que fechado. Uma imagem do forno utilizado pode ser vista na Fig. 14.



Figura 14 – Forno calcinador utilizado para o recozimento dos substratos de cobre. Fonte:
Autor

Com o objetivo de acessar todas as propriedades óticas dos filmes, tais como transmissão e reflexão, recuperando a absorção, surgiu a necessidade de deposição sobre um substrato de vidro. A deposição de uma fina camada de cobre sobre um substrato de vidro, e em seguida a realização de seu recozimento foi uma alternativa encontrada. Para a deposição das camadas de cobre sobre o substrato de vidro foi utilizado o Sputtering K575X Sputter Coater da Emitech. Este equipamento é constituído de uma central de controle, câmara de vácuo, bomba de vácuo e uma bomba turbo molecular. Dentro da câmara de vácuo ficam contidos os dois alvos, onde são colocados os discos dos materiais a serem depositados e uma mesa giratória, que otimiza a deposição do material sobre todo o substrato. Uma foto do equipamento utilizado pode ser vista na Fig. 15.

O K575X possui a capacidade de operação com os dois alvos simultaneamente, possibilitando a deposição de dois tipos de materiais sobre o mesmo substrato, podendo formar camadas heterogêneas. Em funcionamento, o equipamento bombeia nitrogênio para a retirada da atmosfera ambiente, em seguida é ligado o sistema de vácuo. Após alcançado o vácuo da ordem de 10^{-8} mbar é bombeado argônio dentro da câmara para a formação do plasma e o ataque aos alvos do material que se deseja depositar. Uma imagem do plasma formado dentro da câmara pode ser visto na Fig. 16.

Os ímãs presentes na proximidade do alvo de cobre focalizam o fluxo de íons cobre em direção ao substrato, intensificando a deposição.

A rota de deposição adotada para a realização das deposições dos filmes finos de Cu sobre o substrato de vidro empregada neste trabalho seguem os seguintes passos: 1) O substrato de vidro limpo foi colocado dentro da câmara de vácuo sobre a mesa giratória. 2) O equipamento foi acionado com a programação inicial de limpeza da oxidação sobre o alvo de cobre. 3) A deposição de cobre com uma corrente de 120 mA durante 10 min, para se obter uma camada de cobre com espessura de $0,250\mu m.$ 4) Depois foram levados para

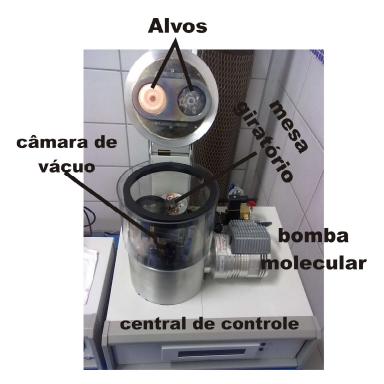


Figura 15 – Sputter K575X peltier cooled da Emitech. Fonte: Autor

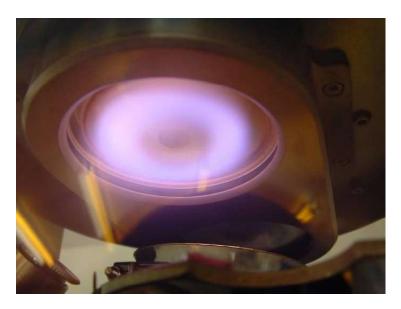


Figura 16 – Imagem do plasma formado dentro da câmara do Sputter K575X retirando átomos dos alvos. Fonte: Autor

tratamento térmico no forno calcinador por uma hora, sob uma temperatura de $400^{\circ}C$ em atmosfera ambiente. 5) Os filmes foram colocados para resfriar naturalmente ainda em atmosfera ambiente.

5.3 Deposição por SILAR

O aparato experimental montado para a deposição utilizando a técnica SILAR consiste basicamente na bancada de deposição e software de controle. A estrutura montada

para a deposição é feita em perfil de alumínio e possui um sistema de dois eixos, um para o movimento horizontal e outro para o vertical. O movimento realizado na horizontal é feito com o objetivo de levar o substrato do becker 1 para o becker 2. Este movimento é feito através de um motor de passo posicionado na parte traseira do aparato. O movimento de mergulho do substrato dentro da solução também é realizado com o auxílio de um motor de passo. O controle do aparato experimental é todo realizado com o auxílio de um arduino UNO. Dentro da programação realizada são determinados os tempos dos mergulhos em cada solução e o número de ciclos a serem realizados. Uma imagem do aparado montado pode ser visto na Fig. 17,

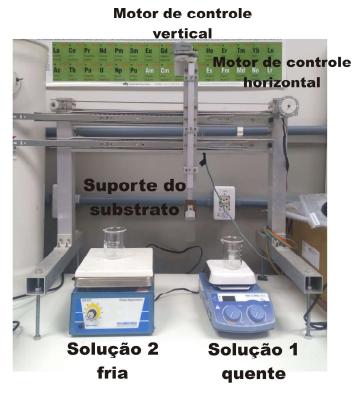


Figura 17 – Aparato experimental montado para a realizado das deposições com o método SILAR onde pode-se identificar os componentes do equipamento construído. Fonte: Autor

5.3.1 Preparo das soluções e procedimento de deposição

Os reagentes utilizados para o crescimento dos filmes finos de Cu_2O utilizados no método SILAR são reportados em outros trabalhos na literatura (JOHAN et al., 2011; OLUYAMO et al., 2014). Foram utilizados sulfato de cobre pentaidratado ($CuSO_4.5H_2O$), tiossulfato de sódio $Na_2S_2O_3$ e hidróxido de sódio NaOH, todos de padrão analítico. Todas as soluções empregadas nos procedimentos foram preparadas utilizando-se água destilada.

O método de deposição empregado utiliza duas soluções precursoras: uma solução aquecida na temperatura de $80^{o}C$ e outra posta em temperatura ambiente, uma solução de

50 ml de NaOH a 1M e outra complexada de cobre, respectivamente. A primeira solução, a de NaOH, foi preparada adicionado os reagentes e em seguida foi posta no agitador para completar a diluição.

A segunda solução contém um volume de 50 ml, sendo 20 ml de $Na_2S_2O_3$ a 1M e 5 ml $(CuSO_4.5H_2O)$ a 1 M. Para completar o volume, foi adicionado 25 ml de água destilada. Em meio aquoso, $CuSO_4$ e $Na_2S_2O_3$ liberam Cu^{2+} e $S_2O_3^{2-}$, respectivamente. Dentro da solução, ocorre uma reação química de oxi-redução, onde os Cu^{2+} participam com sendo agentes oxidantes, e enquanto $S_2O_3^{2-}$ age como redutor e agente complexante, levando os íons de Cu^{2+} para Cu^+ . Esta reação de equilíbrio pode ser representada por (NIKAM et al., 2016; JOHAN et al., 2011):

$$2Cu^{2+} + 4S_2O_3^{2-} \leftrightarrow 2[Cu(S_2O_3)]^- + [S_4O_6]^{2-}$$
(5.1)

No procedimento de deposição, o primeiro mergulho é feito na solução aquecida de NaOH e em seguida na solução complexada de cobre a temperatura ambiente.

Ao substrato de vidro entrar em contato com a solução 1 aquecida, OH^- adere a superfície do vidro. Ao ser mergulhado em seguida na solução 2, os íons formados pela dissociação de equilíbrio $[Cu(S_2O_3)]^-Cu^+ + S_2O_3^{2-}$ reagem na superfície do substrato com o OH^- presente. Desta reação final, temos a formação do Cu_2O , que pode ser representada por:

$$2Cu^{+} + 2OH^{-} \rightarrow Cu_{2}O - H_{2}O$$
 (5.2)

Foram crescidos filmes com 10, 15 e 34 ciclos de deposição, ambos os filmes foram preparados com um tempo de mergulho de 20s em cada solução. No procedimento adotado, não foram realizados banhos intermediários entre os ciclos realizados.

5.4 Deposição por eletrodeposição

O procedimento de eletrodeposição apesar de ser uma técnica simples e de baixo custo, atualmente estão disponíveis equipamentos dedicados e mais precisos para a sua realização. Neste trabalho, foi utilizado o potenciostato/galvanostato PGSTAT128N Autolab da Metrohm, que utiliza o programa NOVA. Este equipamento possibilita a realização da deposição em modo potenciostático com o emprego de um potencial fixo ou galvanostático, onde uma corrente fixa é aplicada ao sistema.

Neste trabalho, o método de eletrodeposição empregado foi a deposição potenciostática, em sistema catódico com três eletrodos, o eletrodo de referencia RE, contra eletrodo CE e eletrodo de trabalho WE. O sistema de três eletrodos foi montado dentro

da cuba eletrolítica. Uma imagem do sistema potenciostato/galvanostato, eletrodos e cuba eletrolítica pode ser vista na Fig. 18.

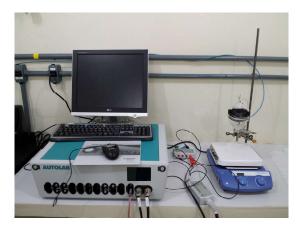


Figura 18 – Potenciostato/Galvanostático utilizado para a realização das eletrodeposições. Fonte: Autor

5.4.0.1 Eletrodo de referência

O eletrodo de referência utilizado no equipamento foi o 6.0726.100 de Ag/AgCl da Metrohm. Este eletrodo opera em uma faixa de temperatura de 0 a $80^{\circ}C$, gerando um potencial de referência em relação ao do hidrogênio de 197 mV a $25^{\circ}C$. Uma imagem do eletrodo utilizado, neste trabalho, pode ser vista na Fig. 19.



Figura 19 — Eletrodo de referência utilizado durante os procedimentos de eletrodeposição

5.4.0.2 Contra-eletrodo

O contra eletrodo, Fig. 20, empregado em todos os procedimentos realizados com o potenciostato/galvanostato é constituído de uma bastão de fino de platina. Por ser um material inerte na faixa de potenciais de redução das espécies químicas a serem depositadas.



Figura 20 – Contra eletrodo de platina

5.4.0.3 Eletrodo de carbono vítreo

Durante a realização das voltametrias para a determinação dos potenciais de redução das espécies, estas foram realizadas em um eletrodo de trabalho de referência, o eletrodo de carbono vítreo. A área externa do eletrodo é um cilindro de 3 mm de diâmetro, uma imagem do eletrodo utilizado pode ser vista na Fig. 21.



Figura 21 – Eletrodo de trabalho de carbono vítreo utilizado

5.4.1 Substrato de SnO_2 :F

A cassiterita mais conhecida no meio científico pela sua forma molecular SnO_2 é a forma mais comum de se encontrar o Sn na natureza. Na natureza, o SnO_2 não apresenta condutividade alta, o tornando quase que um material isolante. Este é caracterizado como sendo um semicondutor do tipo-N, os valores da banda proibida podem variar entre 3,5 e 4,2 eV. No entanto, em sua forma de filme fino, este material já apresenta um valor significativo de condutividade. Uma maneira encontrada para aumentar a condutividade do SnO_2 é com a dopagem com F. Como filme fino de SnO_2 : F, este material tem sido utilizado em várias áreas, dentre elas, energia solar e sensores, tornando nos dias atuais este material um dos mais importantes (BHARDWAJ et al., 1981; GERHARDINGER; STRICKLER, 2008; SANTOS, 2015).

O SnO_2 :F, também conhecido como FTO (fluorine-doped tin oxide), chama a atenção da comunidade acadêmica por suas características como: estabilidade química, resistência a altas temperaturas, alta condutividade elétrica, alta transmissão no ultravioleta e alta refletância no infravermelho (PURUSHOTHAMAN; DHANASHANKAR; MURALIDHARAN, 2009). No caso do SnO_2 produzido no nosso laboratório, a dopagem também é feita pela substituição do oxigênio pelo cloro, já que o precursor utilizado é o $SnCl_4$, conduzindo ao mesmo efeito do que o flúor (DAVID et al., 2014).

O FTO apresenta estrutura cristalina do tipo tetragonal com parâmetros de rede a=4,737Å, b=4,737Å e c=3,185Å, os ângulo $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$ e volume de $V=71,43Å^{3}$. A representação da célula unitária formada pelos cristais de SnO_{2} e SnO_{2} :F podem ser vistas nas Fig.22a e 22b, respectivamente (BAUR, 1956). O íon representado por F1 na Fig. 22b é o íon de Flúor que é o dopante neste cristal, o tipo de dopagem representada é uma dopagem substitucional, onde um íon de oxigênio é substituído por um de Flúor.

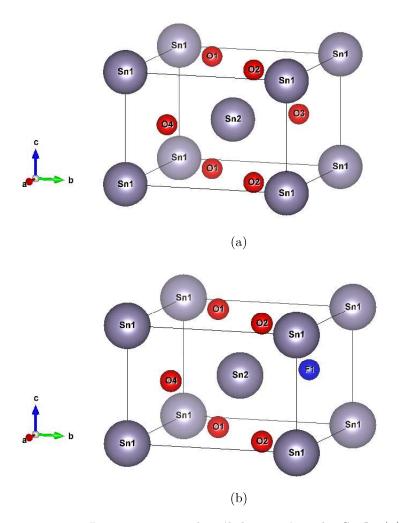


Figura 22 – Representação da célula unitária do SnO_2 (a) e SnO_2 :F

A escolha do SnO_2 :F como substrato para o crescimento dos nossos filmes por eletrodeposição esta relacionada tanto as suas características como ao fato dele ser produzido em nosso laboratório, facilitando o fornecimento e a escolha dos filmes com as

características desejadas. O processo de produção dos filmes finos de SnO_2 : F fabricados no laboratório de matérias (LABMAT) do Instituto de Física da UFBA tem sido aperfeiçoado desde os trabalhos de Lima (2013) e Santos (2015). Os filmes que estão sendo utilizados neste trabalho foram fornecidos por (OLIVEIRA, 2017).

Em medidas óticas realizadas nos substratos selecionados, a transmissão máxima alcançada ficou em torno de 80% em $0,72\,\mu m$, na região do visível compreendida entre 0,4 e $0,7\mu m$, a transmissão foi superior a 60% e crescente até o máximo. O substrato até $1,64\mu m$ apresentou uma reflexão inferior a 10%, onde acontece o encontro da transmissão e da reflexão no gráfico. A partir deste ponto o substrato apresenta um reflexão crescente e uma transmissão decrescente. Um exemplo dos dados óticos obtidos para os substratos de SnO_2 :F escolhidos pode ser visto na Fig. 23.

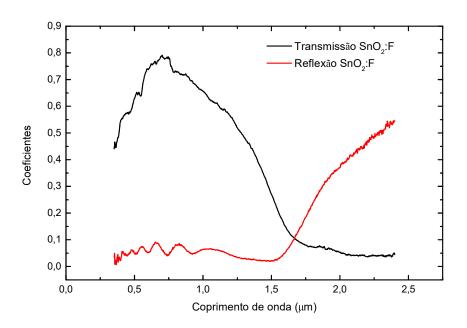


Figura 23 – Reflexão e transmissão dos substratos de SnO_2 :F utilizados para a deposição dos filmes. Fonte: Autor

5.4.2 Preparo de soluções e rotas de deposições

Para a realização das deposições, foi preparado uma solução com o volume de 50 ml contendo 0,4 M de sulfato de cobre e 3 M de ácido Lático e o controle do pH foi realizado com a adição de Hidróxido de Sódio a 5 M.

Os filmes aqui depositados foram crescidos utilizando soluções com pH=9 e pH=10. A escolha desses valores de pH teve como base os resultados das análises de curvas de voltametrias realizadas. Foi estabelecido uma carga de 1,2C e um potencial de deposição de -0,4V, para a deposição dos dois conjuntos de filmes finos. A área depositada sobre o substrato de SnO_2 :F foi de $1cm^2$.

5.5 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é uma técnica que utiliza a análise da radiação espalhada de uma amostra para identificar os modos normais de vibração. Quando uma radiação eletromagnética monocromática incide sobre a superfície de um material, está pode ser absorvida ou espalhada pelo meio. É justamente na parcela da radiação que é espelhada que estamos interessados, pois é nela que está contida as diferentes frequências de radiação que caracterizam o material.

O espalhamento sofrido pela radiação incidente pode ser elástico ou inelástico. No espalhamento elástico, a radiação espalhada apresenta a mesma frequência da radiação incidente, portanto não apresenta interesse para nosso propósito. Em contrapartida, o espalhamento inelástico apresenta informações importantes sobre a composição química do material em estudo. No bojo da radiação espalhada inelasticamente, é possível identificar que parte da radiação apresenta frequência maior que a da radiação incidente e outra menor, as chamamos de espalhamento anti-Stokes e Stokes, respectivamente.

A intensidade da radiação espalhada apresenta dependência com a polarização do meio material, pois quando a radiação incidente penetra na amostra os íons presentes respondem a presença do campo oscilante da radiação. A dependência da intensidade da radiação espalhada pode ser expressa pela eq. 5.3.

$$I_s \propto \left| \hat{e}_i . \vec{\mathbf{R}} . \hat{e}_s \right|^2$$
 (5.3)

onde I_s é a intensidade da radiação espalhada, \hat{e}_i é a polarização da luz incidente, $\vec{\mathbf{R}}$ é o tensor Raman e \hat{e}_s é a polarização da luz espalhada.

O tensor Raman estabelece as regras para as direções de propagação e para os chamados modos Raman ativos. O conjunto estabelecido, pelo tensor Raman, polarização e direção das radiações incidente e espalhada, constituem a chamada regra de seleção Raman. Tendo essas informações é possível identificar univocamente o material estudado, a partir da radiação espalhada.

5.6 Espectrômetro utilizado

O equipamento utilizado para a realização das medidas óticas de reflexão e transmissão dos filmes crescidos é um espectrômetro que utiliza um monocromador 77200 com a montagem *Czerny-Turner* da *Oriel Instruments*. O espectrômetro em si é constituído pelo monocromador já citado, fontes contínuas de radiação, sensores de radiação, moduladores de frequência e os componentes necessários para a parte de ótica. A radiação é modulada por um "chopper" e direcionada para a fenda de entrada do monocromador por um espelho esférico até ter acesso ao corpo do monocromador, interage com a rede de difração e o

comprimento de onda desejado é direcionado para o filme posto na frente da fenda de saída e finalmente a radiação carregando as informações da amostra é coletada pelo sensor (PbS). Este equipamento é utilizado pelo grupo, e os trabalhos realizados com ele podem ser encontrados em Ribeiro (2011), Ramalho (2012), Santos (2015) e Santos (2017).

5.6.1 Monocromador

No conjunto do espectrômetro, é o monocromador que desempenha a função de separar os diferentes comprimentos de ondas provenientes da fonte de radiação. O nosso monocromador utiliza a montagem do tipo Czerny-Turner, Fig. 24. Nesta montagem são utilizados dois espelhos esféricos ambos com distância focal de 250 mm. O espelho utilizado como colimador, direcionando a radiação para a rede de difração possui uma largura de 59 mm, enquanto o segundo espelho, o focalizador, por necessitar coletar mais radiação possui uma largura de 83 mm.

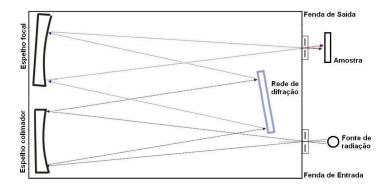


Figura 24 – Esquema da montagem óptica do monocromador na configuração Czernyturner. Figura adaptada de (RIBEIRO, 2011)

A rede de difração é a parte do monocromador que fica responsável por realizar a separação da radiação incidente em seus diferentes comprimentos de onda. Tipicamente a rede de difração apresenta ranhuras em sua superfícies e são estas as responsáveis por decompor a luz em seu espectro. Com o conhecimento da distância entre os sulcos da rede de difração d aliados ao ângulo de incidência α e ao ângulo de reflexão β , podemos estimar o comprimento de onda da radiação que está sendo separado pela rede de difração, eq. 5.4

$$m\lambda = d(sen(\alpha) + sen(\beta)) \tag{5.4}$$

A resolução do monocromador pode ser estimada com base na eq. 5.5, onde f é a distância focal, G = 1/d é a densidade de sulcos da rede e Δl é a largura da fenda utilizada no monocromador.

$$\Delta \lambda = \frac{\Delta l}{fGm} \tag{5.5}$$

Neste trabalho, foram utilizados duas redes de difração: a primeira com 150 sulcos e a segunda com 600 sulcos, para varrer o espectro de $0,35\mu m$ a $2,40\mu m$. A primeira rede foi utilizada de $0,35\mu m$ a $0,80\mu m$ e a segunda de $0,60\mu m$ a $2,4\mu m$, possibilitando a junção dos espectros em virtude da sobreposição na faixa de $0,60\mu m$ a $0,80\mu m$. As características das redes utilizadas, o comprimento de onda de favorecimento e a faixa espectral pode ser visto na tab. 7.

Tabela 7 – Redes de difração utilizadas, comprimento de onda de favorecimento e faixa de uso

Rede (sulcos/mm)	λ central	Faixa (μm)
150	1,0	0.35 a 0.80
600	-	0,6 a 2,4

5.6.2 Fonte de radiação

A fonte de radiação utilizada no espectrômetro é uma lâmpada halógena H4 de carro. Em pleno funcionamento a lâmpada é submetida a uma tensão de 11 V e uma corrente de 5 A. A potência indicada pelo fabricante da lâmpada é que a mesma funciona sob uma tensão de 12 V obtendo uma potência de 60 W. O comportamento da radiação desta fonte é semelhante a radiação de um corpo negro. A medida da radiação emitida pela fonte utilizando a rede 600 sulcos pode ser vista na Fig. 25.

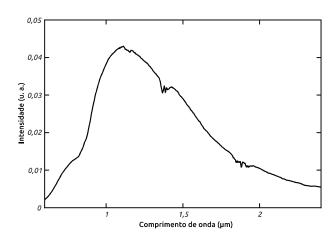


Figura 25 – Radiação emitida pela fonte H4 utilizada em nosso espectrômetro. Fonte: Autor

5.6.3 Sensor de Radiação

O sensor utilizado para realizar as medidas foi um sensor PbS. Este sensor apresenta uma curva de sensibilidade na faixa de interesse de medida que vai de $0,35\mu m$ a $2,4\mu m$,

superior a 40% do máximo de sua eficiência. Uma comparação da curva característica da resposta do sensor PbS para as temperaturas de $22^{\circ}C$ e $-30^{\circ}C$ pode ser vista na Fig. 26,

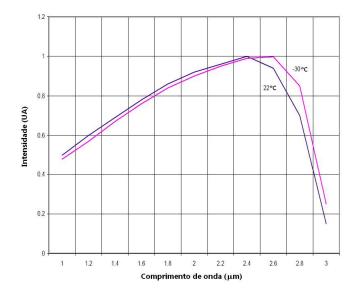


Figura 26 – Radiação emitida pela fonte H4 utilizada em nosso espectrômetro. Fonte: Adaptada de Ribeiro (2011)

5.7 Difração de Raios-X

Foi somente em 1912 com Laue e P. P. Ewald que a difração por raios-X (DRX) passou a ser estudada para discutir os aspectos da propagação da luz em cristais. Através da análise com DRX, é possível ter acesso a informações a nível atômico dos materiais. Propriedades como a estrutura de rede, parâmetros de rede e orientações cristalográficas podem ser acessadas com esta poderosa técnica (CULLITY; STOCK, 2014).

A utilização da difração de raios-X como ferramenta para caracterizar os arranjos cristalinos precisa obedecer a certos critérios, pois a radiação precisa ter comprimento de onda da ordem das distâncias entre os átomos da rede da ordem do (Ångstrons) para que ocorra o fenômeno de difração. Logo, a difração de raios-X é um conjunto de feixes espalhados numa mesma direção e através da interferência construtiva vão se intensificando um ao outro.

Observando a estrutura como um cristal se arruma é possível perceber que o arranjo cristalino acaba por formar um conjunto de planos, isso pode ser visto na Fig. 27. Estes planos formados dentro do cristal são os nossos planos cristalográficos, os quais efetivamente provocam a interferência construtiva dos raios-X para certas direções dos feixes.

A descrição das condições necessárias para a existência da interferência construtiva (máximo de difração) é estabelecida pela chamada Lei de Bragg dada por:

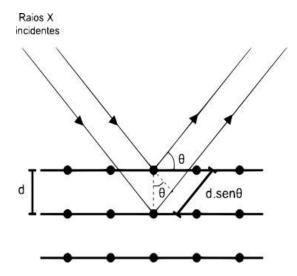


Figura 27 – Representação da aplicação da lei de Bragg. Fonte: Autor

$$n\lambda = 2dsen\theta, \tag{5.6}$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da difração, d é a distância entre os planos e θ o ângulo de incidência da radiação. Todas as vezes que a lei de Bragg, representada pela eq. 5.6 for satisfeita, temos um pico, correspondente a interferência construtiva dentro da amostra.

Através da lei de Bragg, eq. 5.6, o ângulo de Bragg obtido durante o experimento, apresenta uma relação com a distância d dos planos cristalográficos do material. Esta distância entre os planos, por sua vez apresenta uma dependência com o parâmetro de rede a e com os índices de Miller (hkl) dos respectivos planos (KITTEL, 2000). Considerando a estrutura de uma célula unitária cúbica, esta relação pode ser dada por:

$$d = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}\tag{5.7}$$

O tamanho do cristal pode ser estimado utilizando a formula de Scherrer's, dada por: (CULLITY; STOCK, 2014)

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta},\tag{5.8}$$

onde β é a largura a meia altura (FWHM - full width at half maximum), θ é o angulo de Bragg e λ é o comprimento de onda do raio-X usado.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas utilizando o Shimadzu XRD 6000, que utiliza Cu-Ka ($\lambda=1,5418\text{Å}$). Uma imagem do equipamento utilizado pode ser visto na Fig. 28.



Figura 28 – Imagem do equipamento para medidas de difração de raios-X Shimadzu XRD 6000

5.7.1 Dados DRX do RRUFF

Os dados de difração de raios-X para o (Cu_2O) em sua forma mineral pode ser encontrado em vários bancos de dados, que são especializados em caracterizar minerais, como exemplo temos o RRUFF. Este banco de dados nos fornece o principais picos DRX com respeito aos planos cristalgráficos para o mineral (Cu_2O) (LAFUENTE et al., 2016), estes dados podem ser vistos na tab. 8.

Tabela 8 – Picos DRX e índices de Miller correspondentes para o mineral Cu_2O retirados do RRUFF

N	(2θ)	d espaçamento Å	h	k	l
1	29,6120	3,0194	1	1	0
2	36,4832	2,4653	1	1	1
3	42,3511	2,1350	2	0	0
4	61,4173	1,5097	2	2	0
5	73,5525	1,2875	3	1	1
6	77,3930	1,2326	2	2	2

No trabalho realizado por Ray (2001), de crescimento do (Cu_2O) pela técnica sol-gel com a temperatura de $360^{\circ}C$, foram encontrados padrões de DRX para os filmes, apresentados na Tabela 9. Os filmes apresentaram uma energia de gap de 2,10 eV.

Tabela 9 – Picos DRX e índices de Miller correspondentes para o mineral Cu_2O retidados de (RAY, 2001)

N	(2θ)	d espaçamento Å	h	k	l
1	35,5	2,51	1	1	1
2	38,9	2,31	2	0	0

No trabalho realizado por Chu et al. (2009) de crescimento de filmes finos de Cu_2O pelo método de magneton sputtering em pressão parcial de oxigenio, os filmes apresentaram os picos DRX apresentados na tab. 10

Tabela 10 – Picos DRX e índices de Miller correspondentes para o mineral Cu_2O retirados de (CHU et al., 2009)

N	(2θ)	d espaçamento Å	h	k	l
1	36.4	-	1	1	1
2	42,6	-	2	0	0
3	61,3	-	2	2	0

No banco de dados RRUFF, para a fase CuO de oxidação do cobre foram encontrados 23 picos característicos de DRX, estes podem ser visto na Tabela 11. (LAFUENTE et al., 2016)

Tabela 11 – Picos DRX e índices de Miller correspondentes para o mineral CuO retirados de RRUFF

N	(2θ)	d espaçamento Å	h	k	1
1	32.66	2.7418	1	1	0
2	35.49	2.5291	0	0	2
3	35.69	2.5158	-1	1	1
4	38.86	2.3173	1	1	1
5	39.11	2.3031	2	0	0
6	46.40	1.9569	-1	1	2
7	48.92	1.8620	-2	0	2
8	51.50	1.7745	1	1	2
9	53.73	1.7061	0	2	0
10	58.47	1.5786	2	0	2
11	61.70	1.5034	-1	1	3
12	66.06	1.4143	0	2	2
13	66.57	1.4046	-3	1	1
14	68.07	1.3774	1	1	3
15	68.44	1.3709	2	2	0
16	72.73	1.3002	3	1	1
17	75.13	1.2646	0	0	4
18	75.59	1.2579	-2	2	2
19	80.40	1.1944	-2	0	4
20	82.73	1.1665	-3	1	3
21	83.42	1.1587	2	2	2
22	84.05	1.1515	4	0	0
23	87.02	1.1197	-4	0	2

No entanto, no trabalho de Ray (2001), filmes crescidos com uma temperatura de 400 e $500^{\circ}C$ apenas 2 picos de DRX foram encontrados, estes podem ser visto na Tabela

12. Os filmes apresentaram uma energia de gap de 1,90 eV.

Tabela 12 – Picos DRX e índices de Miller correspondentes para o mineral CuO retirados de (RAY, 2001)

N	(2θ)	d espaçamento Å	h	k	1
1	35,3	2,56	0	0	2
2	38,3	2,35	1	1	1

5.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de microscopia que utiliza o feixe de elétrons ao invés de fótons para obter as imagens dos objetos em estudo. O feixe de elétrons utilizado tanto fornece as imagens das amostras como também possibilita a realização de análises da composição durante o procedimento. Essa técnica tem sido utilizada nas mais diversas áreas da ciência como: Medicina, Geologia, Farmácia, Química e Física. A ampliação obtida com o equipamento do LAMUME são de alta resolução, podendo chegar a 300.000 vezes. Comparado a microscopia ótica que chega a 2000 vezes sendo um grande avanço no campo da microscopia (NAGATANI; SAITO, 1987).

A fonte do feixe de elétrons no MEV é um filamento de tungstênio, situado no eletrodo negativo, o qual fica submetido a uma diferença de potencial de 1 a 30 kV em relação ao eletrodo positivo, onde fica situada a amostra. O campo presente em virtude da diferença de potencial acelera os elétrons em direção a amostra. Os ajustes que são necessários para corrigir a direção e o foco do feixe de elétrons é realizado por um conjunto de lentes eletromagnéticas. O esquema de controle do feixe até chegar ao alvo pode ser visto na Fig. 29.

Ao incidir sobre a amostra, diversas radiações são emitidas, no entanto duas dessas radiações são interessantes para a microscopia eletrônica que são os elétrons secundários e os retroespalhados. Os elétrons secundários são os responsáveis pela formação das imagens de topografia das amostras enquanto os elétrons retroespalhados são responsáveis pela imagens de composição do material, pois estes são oriundos da interação com os núcleos dos elementos presentes no material.

Para a realização nas imagens de MEV, foi utilizado o equipamento de modelo (JSM-6610LV), disponível no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica (LAMUME), localizado no Laboratório de Física Núclear Aplicada do Instituto de Física da UFBA campos de Ondina em Salvador. Esse MEV, Fig. 30, com alta tensão de até 30kV, oferece ampliação de 10.000 vezes, em áreas de $10x20\mu m^2$.

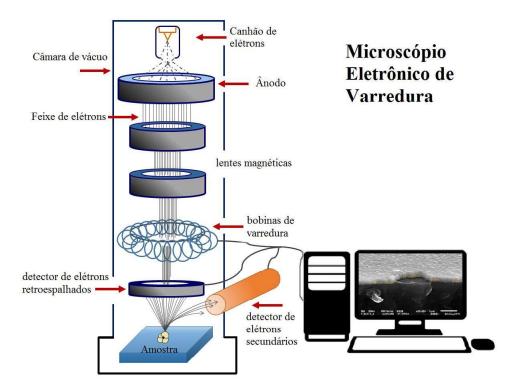


Figura 29 – Representação do esquema do microscópio eletrônico de varredura

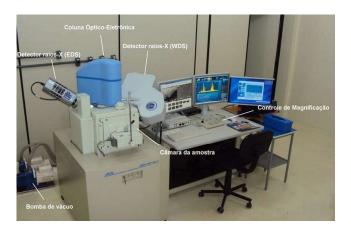


Figura 30 – Imagem do MEV utilizado para a realização das imagens. Fonte: Autor

5.8.1 EDS

Juntamente com o tecnologia do MEV, está disponível a Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS), que é uma técnica de caracterização dos elementos a partir da análise do espectro de raios-X proveniente dos alvos estudados. Ao incidir sobre a amostra, o feixe de elétrons, excita os elétrons mais internos e os íons do material, estes, por sua vez, emitem radiação característica na faixa dos raios-X. A identificação deste espectro de raios-X funcionam como uma identidade dos elementos presentes em uma certa região do material.

A EDS é uma técnica não destrutiva que possibilita a identificação dos elementos presentes com uma grande precisão determinando quantidades de até 1 a 2% dos elementos

presentes. No entanto, a EDS apresenta uma desvantagem que é a dificuldade de detecção de elementos leves como o hélio e o hidrogênio, mas a relação custo benefício obtida com o emprego da técnica é inquestionável.

5.9 AFM

A Microscopia de Força Atômica (AFM) é uma técnica empregada na investigação da morfologia de superfícies de materiais. Com está técnica é possível realizar a obtenção de imagens tridimensionais dos materiais em alta resolução.

A técnica consiste em uma agulha com ponta da ordem de nanômetros que é posicionada sobre a superfície do objeto desejado. A ponta apresenta alta sensibilidade ao interagir com a superfície. A agulha do equipamento é posicionada sobre o (cantilever), um suporte móvel que percorre uma certa área da superfície.

Durante o movimento do *cantilever*, a agulha vai interagindo com a superfície, e essa interação é transmitida ao eixo vertical do *cantilever*. Para a detecção das vibrações sofridas pela agulha durante o *scanner* da superfície, um laser é focado sobre ponta da agulha, as variações sofrida na intensidade do laser em virtude da deflexão da agulha é captado por um fotodiodo.

As informações obtidas com a variação da intensidade do laser e o posicionamento da agulha sobre a superfície é enviado para um software específico e tratado. Como resultado teste tratamento é construída a imagem tridimensional da superfície do material.

5.10 Medidas com o XPS

A Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) é uma técnica de caracterização de superfícies tipicamente utilizada na análise de composição e estrutura eletrônica. Com a XPS é possível medir a energia cinética de elétrons emitidos das camadas mais profundas dos constituintes das amostras até em torno de 5 nm da superfície, quando estas são bombardeadas por raios-X. Com o conhecimento da energia do fotoelétron gerado com a interação do raio-X e a energia do feixe incidente, através do conceito do efeito fotoelétrico, podemos identificar as especies químicas presentes na amostras.

O aparato experimental tipicamente empregado num equipamento de XPS pode ser visto na Fig. 31. O aparelho basicamente é constituído de uma fonte de raios-X, porta amostras, lentes, analisador hemisférico e detector.

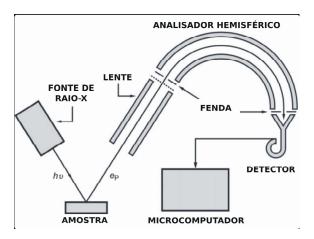


Figura 31 – Desenho esquemático de um espectrômetro XPS

5.11 Método da "Hot Probe"

Tipicamente os filmes finos de Cu_2O e CuO apresentam semicondutividade do tipo-p, no entanto é preciso verificar qual é o topo de semicondutividade dos filmes crescidos neste trabalho. Um bom método para estimar esta característica de nossos semicondutores é o método de "Hot probe", apresentado por Golan et al. (2006) em seu trabalho.

O método consiste em submeter os filmes semicondutores a dois eletrodos com temperaturas diferentes, uma ponta quente e outra fria, Fig. 32(a). Quando as pontas de provas são colocadas na superfície do filme em estudo, surge uma corrente de difusão como resultado os portadores de cargas presentes na banda de condução sofrem um deslocamento em relação ao nível de Fermi. Estes portadores migram da região mais quente para a região mais fria dentro do material em virtude da variação da concentração de portadores e da presença de um campo elétrico gerado no material.

Na situação em que o material apresente semicondutividade do tipo-n, uma corrente positiva é lida no instrumento, Fig. 32(b). Mas, se o material apresentar semicondutividade do tipo-p, é lido uma corrente no sentido oposto, ou seja, uma corrente negativa é lida no instrumento, Fig. 32(c).

Conhecendo as equações para as densidades de corrente assocadas aos portadores do tipo-n e tipo-p, e se tratando de um semicondutor, a densidade de corrente total é da como a soma da contribuição das duas densidades de corrente. Como as densidades de corrente consideradas apresentam dependência com a concentração de portadores, $J_n(n)$ e $J_p(p)$, os quais apresentam dependência com a temperatura das seguintes formas:

$$n = N_c e^{\frac{E_C - E_F}{kT}} \tag{5.9}$$

$$p = N_v e^{\frac{E_F - E_V}{kT}} \tag{5.10}$$

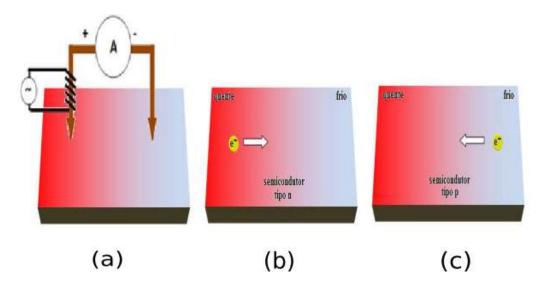


Figura 32 – Ilustração do método "Hot probe". (a) Representação do esquema montado para a medida de semicondutividade, (b) Representação do comportamento dos portadores dentro do material tipo-n e (c) Representação do portadores dentro do material tipo-p. Fonte: Adaptada de Silva (2010)

onde N_c , E_c e N_v , E_v são as densidades efetivas de estados e energias nas bandas de condução e valência, respectivamente, E_F é o nível de fermi, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Podemos estipular um gráfico do comportamento da variação dos níveis de energia das bandas de valência e condução, Fig. 34.

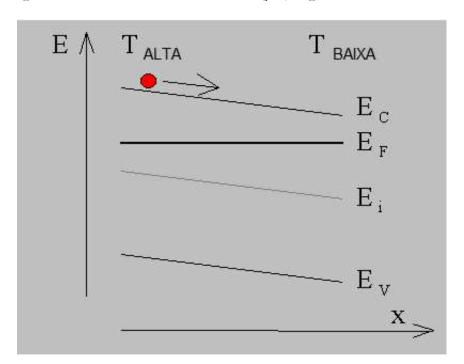


Figura 33 – Representação da variação dos níveis de energia das bandas de valência e condução em função da temperatura. Adaptado de (SILVA, 2010)

5.12 Medidas de fotocorrente e concentração de portadores

5.12.1 Estimativa da fotocorrente

A medida de fotocorrente com os filmes finos eletrodepositados com o método convencional de contatos diretos sobre a superfícies dos filmes finos não apresentou resultados significativos. Pois o contato elétrico com a superfície dos filmes ficou prejudicada pela resistência dos filmes e pela baixa resistência do substrato de SnO_2 : F. Na tentativa de estimar a resposta dos filmes na presença de luz, técnicas eletroquímicas foram empregadas.

No intuito de contornar o problema de contato na superfície dos filmes, uma solução eletrolítica foi utilizada para estabelecer o contato com as superfícies dos filmes. Uma solução de $1 \mathrm{M}$ de NaOH foi utilizada tanto para estabelecer o contato com a superfície do filme como meio condutor para a realização das medidas.

Os filmes eletrodepositados foram mergulhados na solução e o contato entre a solução e o filme foi obtido com os eletrodos do potenciostático/galvanostato. Montado o circuito, como apresentado na Fig. ??, um pequeno potencial elétrico foi aplicado, em nosso trabalho o potencial utilizado foi de -0,01V. Mantendo uma corrente constante através do filme sem iluminação. Após o sistema estabilizado, os filmes foram submetidos a radiação luminosa oscilando com um período de 10s.

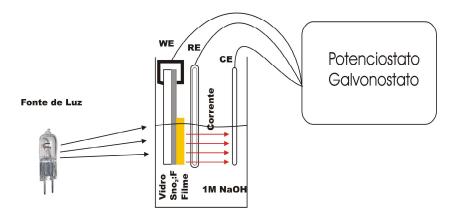


Figura 34 – Representação do sistema utilizado para as medidas de fotocorrente nos filmes eletrodepositados sobre o substrato de SnO_2 : F

5.12.2 Medida da concentração de portadores

As medidas para estimativa da concentração de portadores foram empregadas utilizando uma técnica conhecida como Mott-Schottky. Quando um semicondutor entra em contato com um metal ou uma solução eletrolítica as bordas das bandas semicondutoras sofrem uma deflexão em virtude do equilíbrio do nível de Fermi dos materiais. A deflexão sofrida pelas bordas das bandas envolve a movimentação de portadores de carga. A natureza dessas junções é do tipo Schottky.

A determinação do chamado *flat band* potencial, ou seja, o potencial necessário para trazer a borda da banda a sua posição inicial, possibilita estimar características importantes como as posições das bandas de condução e valência do semicondutor. Outra característica importante levantada no estudo do *flat band* potencial é a concentração de portadores do semicondutor.

A determinação do *flat band* potencial pode ser obtido através da medida da capacitância versus o potencial aplicado. A equação que descreve o comportamento da capacitância em função do potencial é descrita como sendo:

• Considerando semicondutividade do tipo-n

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_o A^2 q N_d} \left(V - V_f - \frac{k_b T}{q} \right) \tag{5.11}$$

• Considerando semicondutividade do tipo-p

$$\frac{1}{C^2} = -\frac{2}{\epsilon \epsilon_o A^2 q N_a} \left(V - V_f - \frac{k_b T}{q} \right) \tag{5.12}$$

onde C é a capacitância entre os dois materiais semicondutor/eletrolito, ϵ é a constante dielétrica do semicondutor, V é o potencial aplicado, V_f é o flat band potencial, N_d é a concentração doadores, N_a concentração de aceitadores, A é a área da região de depleção, k_b é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

A inclinação gerada no gráfico de $\frac{1}{C^2}$ versus V, fornece a concentração de portadores no semicondutor dada pela equação abaixo:

$$S = \frac{2}{\epsilon \epsilon_o A^2 q N_d} \tag{5.13}$$

onde S representa o coeficiente angular do gráfico obtido.

Parte III

Resultados

6 Resultados teóricos (DFT)

6.1 Resultados DFT

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos com a análise a partir do cálculo de primeiros princípios utilizando o tratamento de ondas planas PAW com a aproximação GGA no tratamento PBE com e sem a correção de Hubbard (DFT e DFT+U), para as formas oxidadas do cobre Cu_2O e CuO. Os resultados obtidos serão confrontados com resultados já existentes na literatura.

Na modelagem realizada para a forma oxidada Cu_2O , foram levados em consideração a estrutura de rede em sua forma perfeita e com a de vacância de Cu na estrutura. Na estrutura perfeita os cálculos foram realizados com a célula unitária que contendo 8 átomos de cobre e 2 átomos de oxigênio. Por outro lado, para a simulação da vacância de cobre, foi utilizada uma super célula de 2x2x2, com 31 átomos de cobre e 16 átomos de oxigênio.

Na simulação do *CuO* foram realizados cálculo considerando o spin para a célula unitária do cristal perfeito com 8 átomos de cobre e 8 átomos de oxigênio e para a correção do gap foi utilizada a correção de Hubbard.

6.1.1 Propriedades estruturais, estrutura cristalina e estrutura eletrônica do Cu_2O puro

6.1.1.1 Propriedades estruturais

A otimização do parâmetro de rede a da célula unitária do Cu_2O , fig 35, foi realizada com uma energia de corte de 520 eV e 11x11x11 pontos k. O processo de otimização do parâmetro de rede foi realizado executando o seguinte passo:

• O volume da célula unitária foi variado em função do parâmetro de rede a e foi obtido o valor da energia total do sistema em função de cada parâmetro. Este procedimento define o valor do parâmetro que minimiza a energia total do sistema, como mostrado na Fig. 36

A determinação do parâmetro a, bulk modulus B_o e sua derivada B'_o (dB/dP) são obtidos a partir do ajuste da curva da energia total versus a com a equação de estado de Birch-Murnaghan, representada na eq. 6.1 (BIRCH, 1947; MURNAGHAN, 1944; SHOLL; STECKEL, 2011).

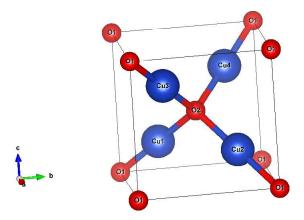


Figura 35 – Representação da estrutura cúbica do Cu_2O . Fonte: Autor

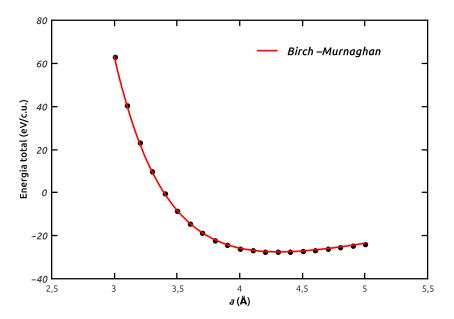


Figura 36 – Energia versus (a) da célula unitária do Cu_2O utilizando a aproximação PAW-PBE

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B_0' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\}$$
(6.1)

onde E é a energia total do sistema, E_0 e V_0 são a energia e o volume do estado fundamental. Sendo o Cu_2O uma estrutura cúbica, o volume pode ser avaliado como sendo $V=a^3$.

Na Tabela 13, os valores obtidos com o ajuste realizado com a equação de estado, para o parâmetro de rede, modulo de bulk e a distância entre os átomos na célula unitária são comparados com valores teóricos e experimentais já determinados na literatura. Em particular, nossos parâmetros de rede $a=4,312\,\text{Å}$ e modulo de bulk $B^0=113,852\,GPa$

apresentam bons resultados quando comparados com os valores experimentais, $a = 4,300 \,\text{Å}$ e $B^0 = 112 \, GPa$, apresentando erros percentuais de 0,27% e 1,65%, respectivamente.

Para a obtenção da estrutura final de equilíbrio foi levado em consideração as forças residuais de Hellmann-Feynman, nos íons presentes na célula unitária, os valores adotados foram menores que 10 meV/Å e para a energia total uma diferença entre dois ciclos consecutivos menor que $10^{-5}\,eV$.

Nossos cálculos estão em bom acordo com os das referências apresentadas na Tabela 13, oferecendo assim confiabilidade dos nossos cálculos com a vacância.

Tabela 13 – Valores dos parâmetros do Cu_2O calculados por GGA-PBE e comparados com de outros trabalhos

	Neste trabalho	$GGA-PBE^a$	$GGA-PBE^b$	$GGA-PBE^c$	$\mathrm{GGA}\text{-}\mathrm{PAW}^d$	HF^e	Exp.
a (Å)	4,312	4,314	4,320	4,312	4,310	4,435	$4,269^{-f}$
$Cu - O(\mathring{A})$	1,866	1,868	1,870	-	1,870	1,920	1,849
Cu - Cu (Å)	3,047	-	3,05	-	3,050	3,136	3,012
O - O	3,732	=	3,740	-	-	-	-
Vol. (\mathring{A}^3)	80,06	=	-	=	-	-	-
B_0 (GPa)	113,852	-	104	109	-	100	112^{-g}
B_{\circ}'	4.442	_	_	_	_	_	_

^a Ref. (LI et al., 2010)

6.1.1.2 Cálculos da densidade de estados

Os resultados obtidos para a densidade de estados (DOS) parcial e total, para a primeira fase de oxidação do cobre Cu_2O , estão apresentados na fig 37. Na figura estão contidas contribuições parciais do oxigênio e do cobre para a densidade total. O zero na energia representa o nível de Fermi do material. Na distribuição dos estados ocupados, os que estão postos na região positiva da energia representam as contribuições para a banda de condução e os que estão na região negativa representam a banda de valência.

Observando as contribuições parcias de cada átomo da estrutura, é possivel perceber que a banda de valência apresenta a maior contribuição do orbital Cu_d , aparece ainda contribuição significativa do orbital O_p . Na banda de condução, o ortibal O_p é o que apresenta a maior contribuição. Nos cálculos realizados com o PBE, a energia de gap encontrada foi de 0,5 eV, um valor abaixo do experimental de 2,2 eV. (YOUNG; SCHWARTZ, 1969)

^b Ref. (SOON et al., 2006)

^c Ref. (ISSEROFF; CARTER, 2012)

^d Ref. (ALTARAWNEH et al., 2009)

^e Ref. (RUIZ et al., 1997b)

f Ref. (WERNER; HOCHHEIMER, 1982)

 $^{^{}g}$ Ref. (ROZA; LUAÑA, 2011)

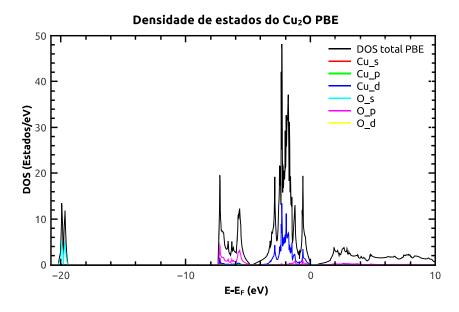


Figura 37 - DOS total e parcial do Cu_2O com o funcional GGA-PBE

6.1.1.3 Estrutura de bandas

A estrutura de bandas para o Cu_2O é representado na fig 38. Através do gráfico podemos perceber que o material apresenta banda de gap direto centrada no ponto Γ , o qual com o DFT-PBE é 0,47 eV, valor menor do encontrado com o DOS e correspondendo ao encontrado em outros trabalhos que realizaram o mesmo tratamento. (NOLAN; ELLIOTT, 2008)

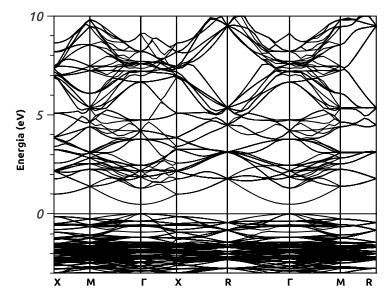


Figura 38 – Estrutura de banda para o Cu_2O puro obtida com GGA-PBE

6.1.1.4 Função dielétrica

A parte real e imaginaria da função dielétrica do Cu_2O podem ser vistas na Fig. 39. Nos cálculos realizados para o puro, a constante dielétrica no infinito ε_{∞} tende a 1, e para a constante dielétrica em zero $\varepsilon(0)$ foi obtido um valor de 9,8.

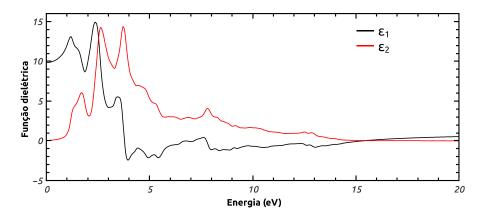


Figura 39 – Função dielétrica para o Cu_2O puro obtida com GGA-PBE

A parte imaginária ε_1 representa a absorção do material, logo os primeiros valores correspondem a energia de gap do material. Ainda nestes a energia de gap do material foi subestimada, confirmado os resultados obtidos no DOS e na estrutura de bandas.

6.1.2 Propriedades estruturais, estrutura cristalina e estrutura eletrônica do Cu_2O com vacância

A vacância de Cu no Cu_2O é considerada como sendo a principalmente característica que determina a semicondutivida tipo-p desse óxido. A vacância neutra, obtida com a simples remoção de um atomo de cobre é a configuração mais encontrada. (WRIGHT; NELSON, 2002; NOLAN; ELLIOTT, 2006)

Com o objetivo de melhor simular o material real, filmes crescidos, foram realizados cálculos com a vacância de Cu, com a simples remoção de um átomo. Para a realização dos cálculos foi utilizada uma supercelula de 2x2x2, com uma vacância de 3%.

A otimização da supercelula foi obtida considerando os mesmos parâmetros utilizados na célula pura, as forças residuais menores que 10 meV/Å e energia total com uma diferença entre dois ciclos consecutivos menor que $10^{-5}\,eV$.

6.1.2.1 Densidade de estados

A presença da vacância de cobre na estrutura do Cu_2O provoca efeitos evidentes na densidade de estados do material. Através do calculo DFT-PBE na Fig. 40 da densidade de estados total, é possível notar o surgimento de um estado na banda de valência do

material, indicando que a simples presença da vacância imprime um caráter do tipo-p ao Cu_2O .

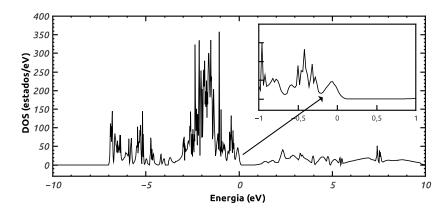


Figura 40 – Densidade de estados total do Cu_2O com vacância de 3% de cobre

6.1.2.2 Estrutura de bandas

Na estrutura de bandas obtida, o estrutura ainda apresenta uma banda de gap direta, centrada no ponto Γ . O resultado da estrutura de bandas confirma o obtido com a densidade de estados, onde surge estados na banda de valência. A presença destes estados, é visualizada com o avanço da banda de condução sobre o nível de Fermi. A estrutura de bandas obtida para o Cu_2O com vacância pode ser visualizada na Fig. 41.

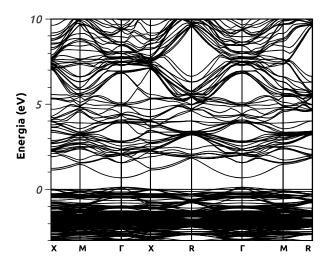


Figura 41 – Estrutura de bandas do Cu_2O com vacância de 3% de cobre

6.1.2.3 Função dielétrica

A função dielétrica obtida considerando a vacância de 3% não apresentou diferenças significativas. No entanto, é possível notar a suavização de alguns picos, tanto para a parte

real como para a parte imaginária da função. A função dielétrica obtida pode ser vista na Fig. 42.

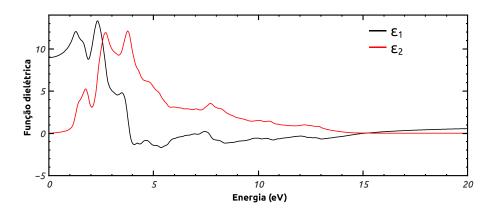


Figura 42 – Função dielétrica do Cu_2O com vacância de 3% de cobre

6.1.3 Estrutura cristalina e estrutura eletrônica do CuO

Para determinar a estrutura do cristal CuO, dentro da aproximação GGA-PBE, cálculos foram realizados a fim de encontrar os melhores parâmetros de rede e ângulo que descrevam a estrutura do material. Experimentalmente, a partir de resultados de analises com difração de raios-X, é conhecido que o cobre em sua forma de oxidação final apresenta estrutura monoclínica com simetria C2/c, resultados confirmados em trabalhos anteriores. (TUNELL; POSNJAK; KSANDA, 1935)

O estudo da estrutura eletrônica do CuO utilizando o Cálculo de Primeiros Princípios, partindo da teoria do funcional da densidade padrão, tem falhado para descrever este material. Resultados presentes na literatura que utilizam PAW-PBE e LDA indicam o CuO como sendo um material metálico, falhando em prever as suas características semicondutoras. Uma maneira utilizada para contornar o problema é a introdução da correção de Hubbard (DFT + U) que tem resolvido o problema na descrição da estrutura eletrônica e fornecido o valor da energia de gap (E_g) do material. (WU; ZHANG; TAO, 2006; EKUMA et al., 2014; AHMAD; AGUSTA; DIPOJONO, 2016)

6.1.3.1 Propriedades estruturais

A estrutura monoclínica do CuO em sua célula unitária apresenta 4 (quatro) íons de Cu e 4 (quatro) íons de O. Uma representação da estrutura cristalina monoclínica do CuO formada pode ser visualizada na Fig. 43.

As posições relativas ocupadas pelos íons de Cu e O, para resultados experimentais, com parâmetros de rede $a=4,6837\text{Å},\ b=3,4226\text{Å}$ e c=5,1288Å e ângulo $\beta=99,54^o$ podem ser vistas na tab. 14. (ÅSBRINK; NORRBY, 1970)

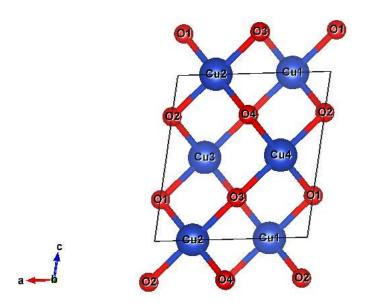


Figura 43 – Representação da estrutura monoclínica do CuO

Tabela 14 — Posições relativas ocupadas pelos íons de Cu e O dentro da estrutura monoclínica

N	íons	posições
0	Cu1	1/4, 1/4, 0
1	Cu2	3/4, 3/4, 0
2	Cu3	3/4, $1/4$, $1/2$
3	Cu4	1/4, 3/4, 1/2
4	O1	0, 0,41, 1/4
5	O2	0, 0,58, 3/4
6	О3	1/2, 0.91, 1/4
7	O4	1/2, 0.08, 3/4

Devido a sua complexa estrutura monoclínica, a otimização do volume da célula, parâmetros de rede, ângulo e posições iônicas, foram otimizados realizando os seguintes passos:

- O primeiro parâmetro a ser otimizado foi o ângulo β , este foi variado e os valores correspondentes da energia total para cada ângulo foi obtido. Com os valores da energia total e do ângulo foi construído uma curva da energia em função do angulo, Fig. 44a, e esta foi ajustada com a equação de estado de Birch-Murnaghan eq. 6.1 para encontrar o valor do ângulo em que a energia é mínima.
- O segundo passo foi a otimização da razão c/a, onde o gráfico correspondente pode ser visto na Fig. 44b. A curva obtida com a variação da razão c/a também foi ajustada com a eq. 6.1 e obtido o valor da razão que minimiza a energia do sistema.

- O terceiro passo correspondente a otimização da razão b/a, o procedimento realizado foi o mesmo executado para a razão c/a, o gráfico da curva construída pode ser visto na Fig. 44c.
- O quarto passo realizado foi a otimização do parâmetro de rede a, que foi posto para variar de 4,55Å a 4,75Å. A curva obtida foi ajusta com a equação de estado, eq. 6.1, o gráfico construído da energia total em função de a e o ajuste com a equação de estado podem ser vistos na Fig. 44d.
- Após a obtenção dos parâmetros de rede e ângulos otimizados, os íons foram postos para relaxar dentro da estrutura.

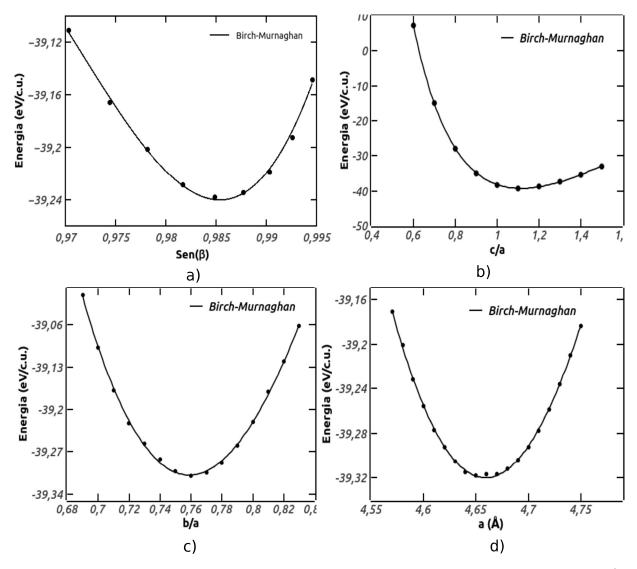


Figura 44 – Optimização dos parâmetros de rede do CuO com o funcional GGA-PBE a) otimização para o angulo β , b) otimização para c/a, c) otimização para b/a e d) otimização para a

Os valores obtidos como a otimização da célula podem ser vistos na tab. 15 em comparação com outros resultados teóricos presentes na literatura e confrontados

com o experimental. Com o processo de otimização realizado, os parâmetros de rede obtidos apresentaram erros relativos percentuais de $0,52\%,\,3,28\%$ e 1,27%, em relação aos parâmetros de rede experimentais $a,\,b$ e c, respectivamente. O valor encontrado para o ângulo na otimização foi de $\beta=99,821^o$, com erro percentual de 0,28%. Os resultados apresentam uma excelente proximidade com os resultados experimentais, validando a técnica utilizada na otimização.

Tabela 15 — Valores dos parâmetros do CuO calculados por GGA-PBE e comparados com de outros trabalhos

	Neste trabalho	$GGA-PBE^a$	LSDA+U b	$\mathrm{LSDA} + \mathrm{U}^c$	Exp^d
a (Å)	4,659	4,367	4,57	4,55	4,6837
b (Å)	3,535	3,863	$3,\!27$	3,34	3,4226
c (Å)	5,194	$5{,}168$	4,96	4,99	5,1288
eta^o	99,821	$91,\!99$	100,2	$99,\!507$	$99,\!54$
Vol. $(Å^3)$	84,326	87,15	-	-	-
B_0 (GPa)	162	-	-	-	-
B'_o	4,44	-	-	-	-

^a Ref. (CAO et al., 2017)

6.1.3.2 Estrutura eletrônica

A descrição da densidade eletrônica de um material nos fornece importantes informações. Uma das informações mais procuradas é a energia de gap, principalmente se tratando de semicondutores. Com o intuito de obter a densidade eletrônica e investigar a aplicabilidade do método GGA-PBE para a descrição da estrutura eletrônica do CuO, a densidade de estados (DOS) foi obtida levando em consideração três condições iniciais:

- A primeira densidade obtida não levou em consideração a polarização de spin do material.
- A segunda, foi obtida considerando a polarização de spin, no entanto não foi imposto uma direção preferencial para o material.
- A terceira foi obtida com polarização de spin, levando em consideração o caráter antiferromagnético do CuO, logo a configuração de spin para o caráter antiferromagnético foi imposto no cálculo.

Na Fig. 45, estão apresentados as densidades de estados obtida com GGA-PBE e as bandas de energia respectivas. No gráfico de DOS, na Fig. 45a, é possível perceber nitidamente que a energia de Fermi se encontra dentro da banda de valência indicando que o CuO está sendo descrito como um metal não possuindo uma banda de gap característica

^b Ref.(PENG et al., 2012)

^c Ref. (WU; ZHANG; TAO, 2006)

^d Ref. (ÅSBRINK; NORRBY, 1970)

dos semicondutores. Esta característica também é evidencia pela construção da estrutura de bandas de energia 45b.

Na obtenção do DOS considerando polarização de spin, Fig. 45c, apesar da evidência do antiferromagnetismo com a simetria entre os estados de spin-up e spin-down, o *CuO* continua sendo descrito como não tendo energia de gap. Este comportamento também é evidenciado em sua estrutura de bandas de energia, Fig. 45d.

Na DOS obtida considerando a configuração antiferromagnética, Fig. 45e, o comportamento da densidade de estados não apresentou mudanças, prevalecendo a descrição de uma material metálico.

Como consequência direta destes resultados, percebemos que o DFT padrão não descreve de forma satisfatória o comportamento do CuO, pois, o mesmo nas três configurações testadas foi descrito como sendo um material metálico. Confirmando os resultados já descritos na literatura. A introdução de uma correção se faz necessária para que a descrição correta do oxido seja alcançada.

6.1.3.3 Resultado para o CuO com a introdução da correção de Hubbard

A introdução da correção de Hubbard para sistemas que possuem elétrons d e f fortemente localizados não apresenta um método definido e infalível para a escolha do valar dessa correção. Pelo contrário, este é em muitos dos casos fruto de uma investigação empírica apesar de já existir vários métodos analíticos que se propõem a fazê-lo e tem alcançado relativos sucessos. A busca por métodos cada vez mais eficazes para auxiliar na introdução do termo de Hubbard principalmente em casos onde os elementos são óxidos metálicos e que possuem grande aplicabilidade no campo científico é uma preocupação da comunidade acadêmica. (GUNNARSSON et al., 1989)

Por não existir uma metodologia definida para a introdução do termo de Hubbard para o CuO, a investigação se faz necessária. Para tal, partindo de nossa estrutura já otimizada, foi introduzido diferentes valores para a correção de Hubbard, utilizando a metodologia de (DUDAREV et al., 1998), no orbital d dos íons de cobre. Com a introdução dos valores de U e J, os valores da energia de gap E_g e da magnetização dos íons de Cu foram utilizados como parâmetros de controle. Os cálculos foram realizados com o valor constante de J = 1 eV e apenas variado o valor U entre 1 e 10 eV.

Dentro dos valores iniciais de U, o primeiro valor que apresentou uma abertura na energia de gap (E_g) do CuO foi o de $U=4\,eV$, correspondendo a um U efetivo de $U_{eff}=3\,eV$. Neste resultado, o valor para a energia de gap obtida ficou em torno de $E_g=0,44\,eV$. A magnetização encontrada para os íons de cobre foi de $m=0,56\,\mu_B$, sendo que para os íons Cu1 e Cu4 magnetização positiva e para os íons Cu2 e Cu3 magnetização negativa, obedecendo a configuração apresentada na Fig.43, com este resultado, o caráter

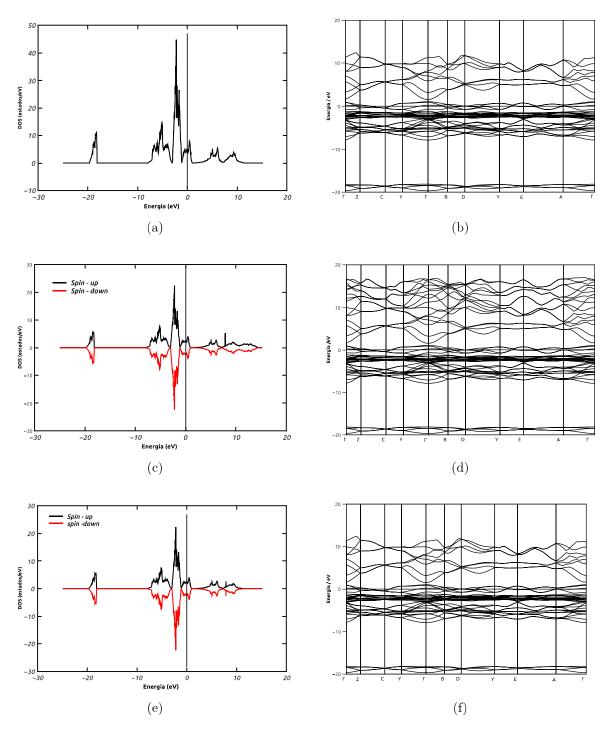


Figura 45 – Densidades de estados e bandas de energia: a) e b) DOS e bandas para o CuO sem spin, c) e d) DOS e bandas para o CuO com spin, e) e f) DOS e bandas para o CuO com configuração antiferromagnética. A energia de Fermi é o zero da energia.

antiferromagnético do CuO é representado através da correção de Hubbard. O gráfico da densidade de estados obtido com a correção de $U=4\,eV$, pode ser visto na Fig. 46b.

Para $U=6\,eV$, obtivemos um valor para a energia de gap de $E_g=1,03\,eV$ e uma magnetização de $m=0,642\,\mu_B$. No entanto, para o valor de $U=8\,eV$, o valor da energia

de gap foi de $E_g=1,68\,eV$ com a uma magnetização correspondente de $m=0,709\,\mu_B$. Baseado em resultados experimentais já conhecidos na literatura, que indicam uma energia de gap para o CuO compreendida entre 1,2 -1,9 eV e uma magnetização entre 0,5 μ_B e 0,69 μ_B , valores estes que dependem direta da técnica utilizada no crescimento do filme, percebemos que conseguimos valores para a correção de gap do CuO em nossas simulações que estão dentro do esperado e em excelente concordância com os já publicados em outros trabalhos.

As densidades de estados obtidas para os valores de U = 1, 4, 6 e 8 eV estão representadas na Fig. 46. A densidade para $U=1\,eV$ é posta como comparativo, pois, na situação em que $U=1\,eV$ voltamos a situação em que não é aplicada a correção de Hubbard. Os resultados obtidos para a energia de gap e para a magnetização com a variação de U indo de 1 a 10 eV estão sumarizados na tab. 16

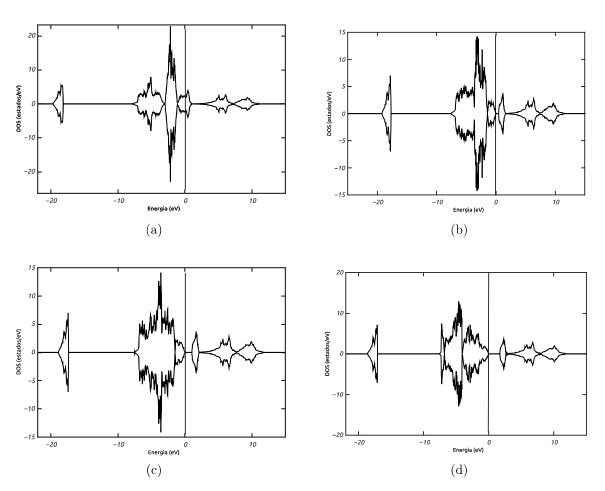


Figura 46 – Densidades de estados para os valores de U com J=1eV constante: a) $U=1\,eV$, b) $U=4\,eV$, c) $U=6\,eV$ e d) $U=1\,eV$. A energia de Fermi é o zero da energia.

O comportamento da variação da energia de gap e da magnetização para os diferentes valores de U pode ser melhor compreendido através da construção do gráficos da energia de gap em função de U $(E_g x U)$ e da magnetização em função de U (mx U). Os

U (eV)	$U_{eff}\left(eV\right)\left(\text{eV}\right)$	$E_g\left(eV\right)$	$m \mu_B$
1	0	0	0
2	1	0	0,434
3	2	0	$0,\!51$
4	3	0,44	0,562
5	4	0,73	0,602
6	5	1,03	0,642
7	6	1,32	0,677
8	7	1,68	0,709
9	8	2,02	0,741
10	9	2,09	0,772

Tabela 16 – Valores de U, U_{eff} , energia de gap E_g e magnetização m para o CuO

gráficos para a energia de gap e para a magnetização podem ser vistos nas figuras 47a e 47b, respectivamente. O crescimento linear da energia para valores de U iguais ou superiores a 4 é nítido e bastante progressivo até o valor de U = 9 eV. O comportamento apresentado pela magnetização, ao contrário da energia de gap, já apresenta valores significativos de magnetização desde U = 2 eV. No entanto, fora da faixa já registrada experimentalmente para a magnetização dos íons de Cu. Trançando uma comparação entre os valores entre os dois gráficos é possível estimar que os melhores valores para U com J = 1 eV, com base nesses dados experimentais, esteja compreendido em torno de U = 7 eV.

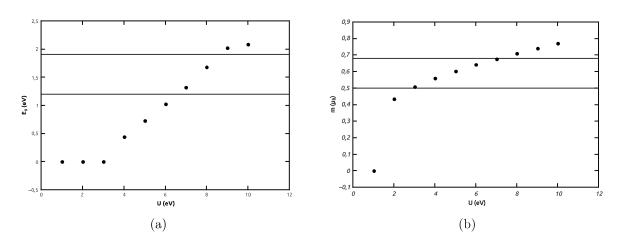


Figura 47 - a) Variação da energia de gap em função de U b) Variação da magnetização em função de U.

Para avaliar a contribuição dos orbitais atômicos (s, p e d) dos íons para as bandas de condução e de valência vamos usar como exemplo o DOS total e parcial para a situação de U = 7 eV apresentados na Fig. 48. Observando a contribuição de cada orbital, percebemos nitidamente que a banda de valência do CuO é dominada pelo orbital Cu_d , fig; 48d, com contribuições do orbital O_p , Fig. 48f. Os orbitais Cu_s e Cu_p , Fig. 48b

e Fig. 48c, respectivamente, também contribuem para a banda de valência, no entanto em menor proporção.

A banda de condução do CuO é uma mistura das contribuições dos orbitais O_p , Cu_s Cu_p e Cu_d , onde este último só surge como contribuição para a banda de valência em virtude da correção atribuída ao termo de Hubbard. Os orbitais O_s e O_d , Fig. 48e e 48g, respectivamente, não apresentaram contribuições para as bandas de valência ou de condução.

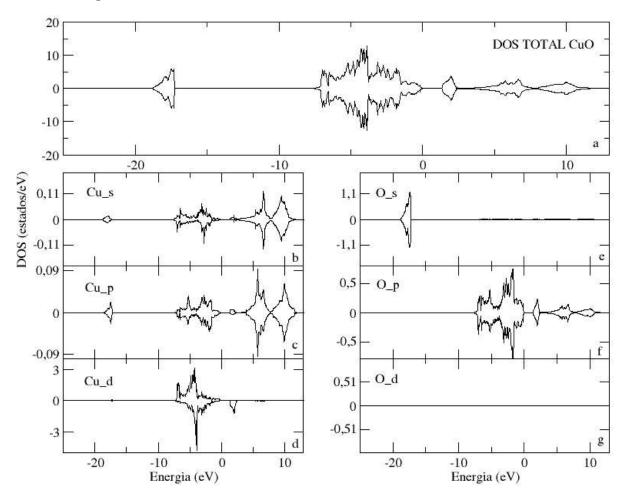


Figura 48 – DOS total do CuO para U = 7 eV e do DOS parcial para o Cu e para o O. O zero na energia corresponde ao nível de Fermi.

As estruturas de bandas obtidas com a correção de Hubbard confirmaram os valores para as energias de gap, obtidas com a construção da densidade de estados. Através das estruturas de bandas, podemos visualizar que o CuO apresenta banda de gap indireto visto nas figuras 49a e 49b. No entanto, com o incremento do valor de U, a partir de U = 9 eV, Fig. 49c, os nossos cálculos indicam uma mudança de gap indireto para gab direto no material, contrariando os resultados experimentais.

As componentes para a função dielétrica do CuO obtidas com as correções de Hubbard U= 4 e 7 ev, parte real e imaginária, podem ser vistas nas figuras 50a, 50b, 50c e 50d, respectivamente. As componentes da função dielétrica do cristal monoclínico de CuO

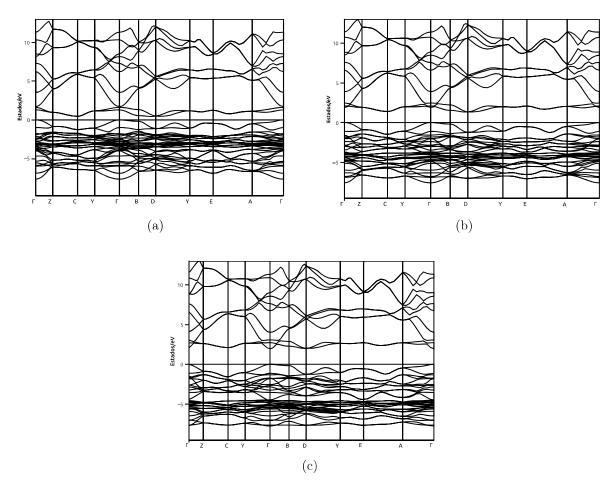


Figura 49 – Estruturas de bandas: a) Bandas para U=4eV, b) Bandas para U=7eV e c)Bandas para U=9eV

nos indicam que dentro do cristal dependendo da direção que se deseja seguir teremos um comportamento diferente da função dielétrica.

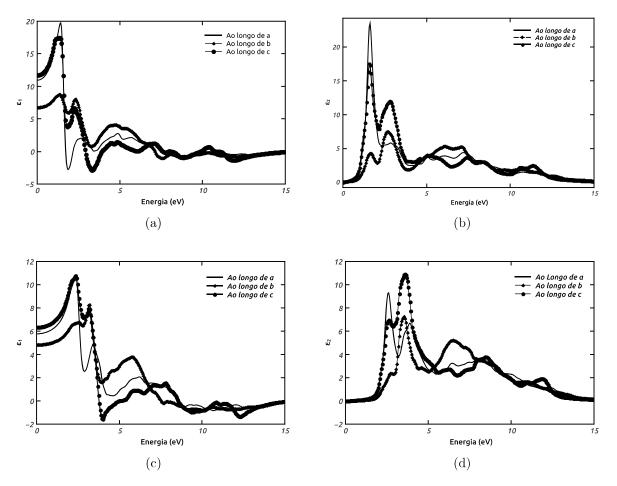


Figura 50 – Funções dielétricas do CuO as correções de Hubbard: a) Parte real para $U=4~{\rm eV},~{\rm b}$) Parte imaginária para $U=4~{\rm eV},~{\rm c}$) Parte real para $U=7~{\rm eV}$ e d) Parte imaginária para $U=7~{\rm eV}.$

7 Resultados experimentais

Neste capitulo, serão apresentados os resultados experimentais das medidas realizadas nos filmes finos crescidos com as técnicas de Tratamento Térmico, Sputtering, SILAR e Eletrodeposição.

7.1 Filmes crescido por tratamento térmico

Nesta seção, serão apresentados os resultados experimentais para os filmes crescidos por tratamento térmico. Com este método duas rotas iniciais foram testadas. Na primeira, o substrato foi submetido a uma temperatura de $400^{\circ}C$ por 10 min e resfriado naturalmente, e na segunda rota foi utilizada uma rampa de aquecimento até a temperatura de $400^{\circ}C$.

7.1.1 Resultados Raman

Nos filmes de óxido de cobre CuO sobre o substrato de cobre, a temperatura escolhida para a realização da oxidação do substrato foi de $400^{\circ}C$. Nesta temperatura, o substrato foi submetido por um tempo de 10 min, dentro do forno com atmosfera ambiente e posto para resfriar naturalmente. A identificação da fase do óxido formada durante o processo de tratamento térmico foi inicialmente realizada com a espectroscopia Raman.

Nos filmes produzidos com a condição acima descrita, os espectros Raman, realizados na faixa de 100 a $1000cm^{-1}$ apresentaram picos característicos da fase CuO localizados em $A_g = 291cm^{-1}$, $B_{1g} = 340cm^{-1}$ e $B_{2g} = 624cm^{-1}$, onde o pico principal é o A_g , apresentando a maior amplitude. O espectro obtido pode ser visto na Fig. 51a.

Na segunda rota de procedimento adotada, os substratos foram submetidos a mesma temperatura de $400^{\circ}C$, no entanto foi apenas realizada uma rampa de aquecimento até a temperatura deseja e em seguida o filme foi posto para resfriar. Neste método, os espectros Raman apontam a presença das duas fases Cu_2O e CuO. A fase Cu_2O é identificada pela presença dos picos $2E_u$ e T_{2g} , um pico de segunda ordem e o modo ativo Raman da cuprita, respectivamente. Estão presentes também no espectro os modos A_g e B_{2g} identificando a fase CuO, o espectro Raman pode ser visto na Fig. 51b.

A presença do pico $2E_u$, correspondendo a um pico de segunda ordem é referenciado em vários trabalhos na literatura para a fase Cu_2O . Nestas fontes, este pico é tipicamente apresentado como sendo o de maior intensidade no espectro. A justificativa para a presença desse modo, até então não ativo por Raman, é atribuída a presença de defeitos na estrutura dos filmes crescidos, como já discutido na seção 1.2.

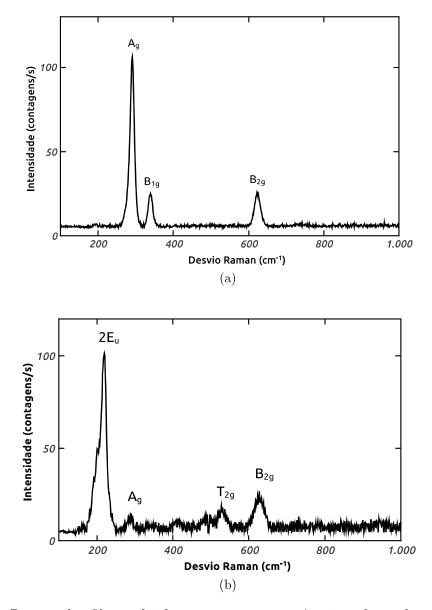


Figura 51 – Raman dos filmes obtidos por tratamento térmico sobre substrato de cobre a) patamar de 10 min em $400^{o}C$ b) pico em $400^{o}C$

O resumo dos valores de picos Raman e seus respectivos modos encontrados nos espectros para os filmes crescido sobre o substrato de cobre nas duas situações discutidas até aqui, podem ser vistos na Tabela 17.

Tabela 17 – Picos Raman obtidos dos filmes crescidos sobre o substrato de cobre com tratamento térmico, em rampa de $400^{o}C$ e pico de $400^{o}C$

$Modos (cm^{-1})$	Patamar de $400^{\circ}C$	Pico de $400^{\circ}C$	Fase
$\overline{A_g}$	291	291	CuO
B_{1g}	340	•	CuO
B_{2g}	624	626	CuO
$2E_u$	•	218	Cu_2O
T_{2g}	•	528	Cu_2O

7.1.2 Imagens de MEV

As imagens de MEV obtidas para os filmes de CuO crescidos por tratamento térmico por 10 min, indicam que os filmes não apresentam cristalinidade preferencial, Fig. 52. Nestas imagens é nitidamente perceptível que os filmes crescidos por este método não apresentam boa aderência, pois os filmes crescidos, durante o período de resfriamento se soltam do substrato de cobre. Os filmes que também foram crescidos com o pico em $400^{\circ}C$, também apresentaram o mesmo problema de aderência ao substrato de cobre. Essa falha de aderência é certamente ligada a mudança dos parâmetros de rede do Cu metálico para o oxidado.

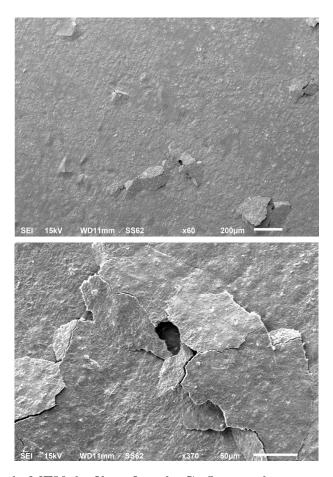


Figura 52 – Imagem de MEV do filme fino de CuO crescido por tratamento térmico por 10 min em $400^{0}C$

7.1.3 Medidas de EDS

As medidas de EDS realizadas indicaram uma distribuição de Cu e O ao longo da superfície do filme, Fig. 53. No entanto, a concentração de Cu é mais preponderante, correspondendo a 83% frente a 17% de O, mas essa distribuição é justificada em virtude do substrato ser de Cu e o equipamento detectar parte do substrato.

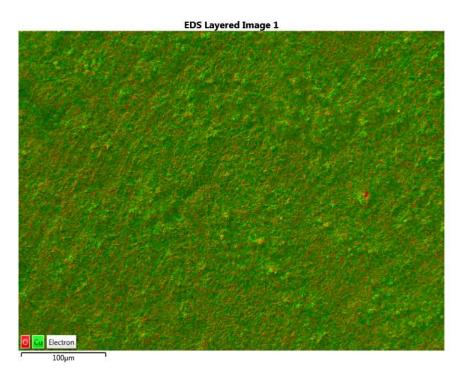


Figura 53 – Medida de EDS do filme de CuO crescido por tratamento térmico por 10 min em $400^{0}C$

7.1.4 Medidas óticas

O substrato de cobre sendo opaco, foram apenas realizadas medidas óticas de reflexão. Um dos espectros de reflexão obtido para estes filmes pode ser visto na Fig. 54.

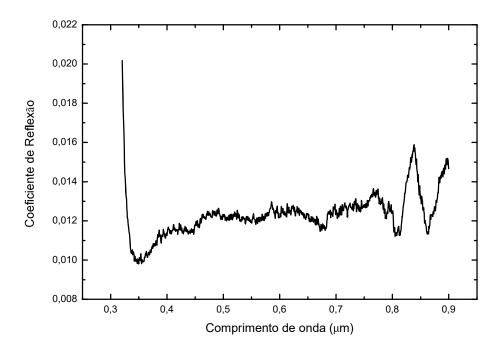


Figura 54 – Espectro de reflexão do filme de CuO crescido por tratamento térmico por 10 min em $400^{0}C$

No espectro de reflexão para o filme é possível identificar que o filme apresenta um alto coeficiente de absorção. Pois, a reflexão observada entre $0,3\mu m$ e $0,9\mu m$ é significativamente baixa.

7.2 Filmes crescidos por Sputtering

A deposição de cobre sobre o substrato de vidro, para em seguida ser realizado o tratamento térmico e obtido o filme de óxido na fase CuO, apresentou dificuldades. A camada de cobre depositada sobre o substrato de vidro apresentou oxidação ainda dentro da câmara do Sputtering atribuída a presença de oxigênio durante o processo de deposição. O gás utilizado pelo equipamento (Argônio) é inerte, logo este não seria responsável pela reação ocorrida. Um levantamento do motivo da presença do oxigênio apontou um pequeno vazamento através de um dos anéis de vedação (o'ring) do equipamento.

No entanto, esse processo indesejado de oxidação permitiu obter amostras de CuO, cortando, talvez, o problema e descolamento no método térmico.

A fim de melhor identificar os filmes crescidos estes foram submetidos a análises por algumas técnicas para confirmar a fase do óxido crescida.

7.2.1 Resultados Raman

A identificação da fase de oxidação formada na câmara do sputtering foi realizada através do espectro Raman, este apresentou nitidamente os modos vibracionais $A_g = 280cm^{-1}$, $B_{1g} = 329cm^{-1}$ e $B_{2g} = 613cm^{-1}$, correspondentes aos modos vibracionais da fase CuO. O espectro Raman obtido pode ser visto na Fig. 55.

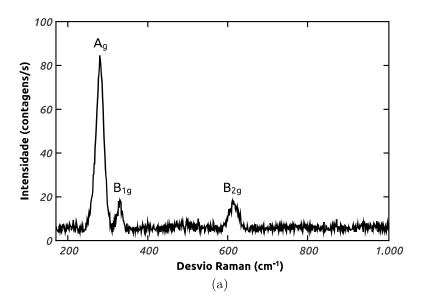


Figura 55 – Raman dos filmes oxidados dentro da câmara do Sputtering

7.2.2 Imagens do MEV

Nas imagens de MEV dos filmes crescidos por Sputtering, Fig. 56, é possível perceber que toda a superfície dos filmes crescidos é formada por grãos e alguns pontos de aglomerados. A formação dos grãos na superfície são mais um indicio da formação do óxido ainda dentro da câmara do sputtering, onde se esperava apenas a deposição do cobre.

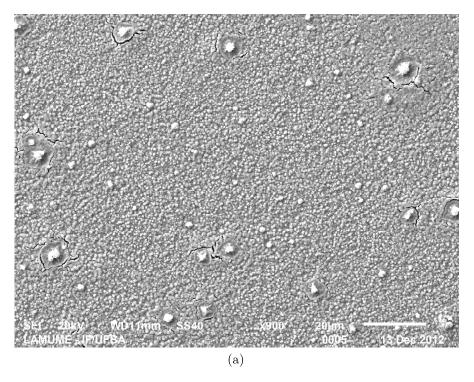


Figura 56 – Imagem do MEV dos filmes oxidados dentro da câmara do sputtering

7.2.3 Medidas de EDS

Em medidas realizadas com o EDS, em uma certa região do filme, Fig. 57. Foram encontrados 70,24% de Cu, 22,20% de O, 5,76% de Si, 0,09% de K e 1,71% de Ca nas medidas realizadas. A presença do Si, Ca e K é atribuida ao substrato "vidro", no qual o material foi depositado.

A distribuição do oxigênio ao longo da superfície e de todos os outros elementos é consideravelmente uniforme como pode ser visto na Fig. 58.

7.2.4 Medidas óticas

Com o objetivo de continuar a identificação do material crescido dentro da câmara do Sputtering, foram realizadas medidas óticas dos espectros de reflexão e transmissão. Os espectros obtidos podem ser vistos na Fig. 59. Nos espectros apresentados é possível notar que o filme apresentou transmissão superior a 60% de 1,1 a 1,8 μm considerando o espectro medido.

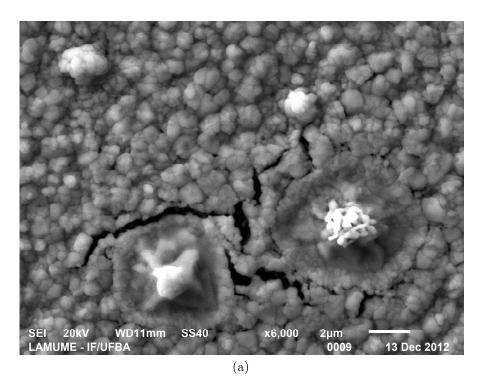


Figura 57 – Imagem utilizada para as medidas de EDS do filme oxidado dentro da câmara do sputtering

Na curva de reflexão adquirida, o padrão tipico de interferência é notável, possibilitando a estimativa da espessura de 1,3 μm . Com a espessura do filme estimada é possível determinar o comportamento da absorção do filme. Para proceder a uma análise do filme, o gráfico da absorção foi comparado com o de Jobim e Yvon, Fig. 60.

Ainda que o intervalo medido em nosso filme não seja o mesmo intervalo utilizado por Jobim e Yvon, é possível perceber que o espectro de absorção do filme apresenta o mesmo comportamento da absorção do CuO posto pela referência.

7.3 Filmes crescidos por SILAR

Nos testes iniciais realizados com o método SILAR, foram produzidos filmes com três ciclos de deposições diferentes, 10 ciclos, 15 ciclos e 34 ciclos, com o objetivo de aumentar a espessura dos filmes depositados. Como o objetivo deste trabalho é avaliar tanto a fase Cu_2O como a CuO, os filmes também foram submetidos ao recozimento a $400^{\circ}C$ para a obtenção da fase CuO.

A fim de identificar a fase de óxido de cobre formada, foram realizadas medidas de Raman, MEV, EDS e DRX, dos filmes finos crescidos.

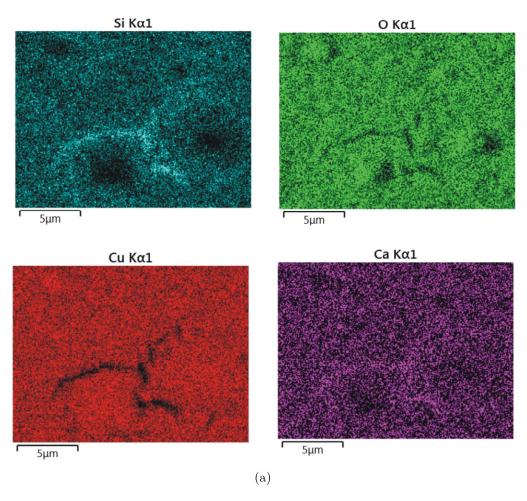


Figura 58 – Imagens da distribuição dos elementos sobre a superfície do filme oxidado dentro da câmara do sputtering

7.3.1 Resultados de Raman

Os filmes crescidos com o método SILAR em 10 ciclos, Fig. 61, quando realizada a espectroscopia Raman apresentaram 5 modos vibracionais, sendo os modos $2E_u = 213cm^{-1}$, um picos alargado $T_{2g} = 515cm^{-1}$ e $T_{1u} = 613cm^{-1}$, atribuídos a fase Cu_2O . O pico $A_g = 272cm^{-1}$ é referente a fase CuO e o pico centrado em $402cm^{-1}$ é determinado como um processo de multi-fônons presente na fase Cu_2O . (PAGARE; TORANE, 2017; SVENSSON; PEARTON; JAGADISH, 2013)

O filme quando recozido a uma temperatura de $400^{\circ}C$ por 10 min., migrou completamente para a fase CuO. Isto pode ser identificando pela presença dos picos A_g , B_{1g} e B_{2g} na curva b da Fig. 61.

Outros filmes crescidos com 15 e 34 ciclos, em seus espectros Raman apresentaram os modos vibracionais correspondentes a fase Cu_2O e o pico A_g correspondente a fase CuO. Através destes espectros é possível inferir que os filmes são compostos das duas fases do oxidação. Os espectros dos filmes com 15 ciclos e 34 ciclos podem ser vistos na Fig. 62.

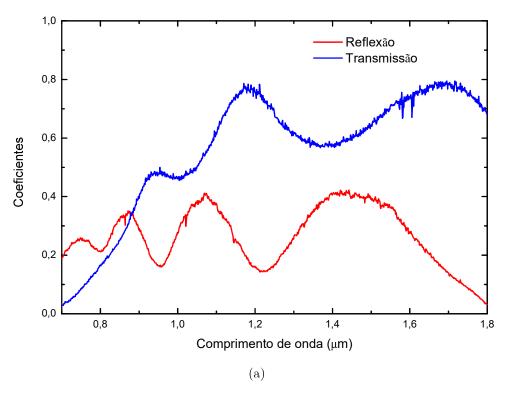


Figura 59 – Espectro de reflexão e transmissão do filme oxidado dentro da câmara do sputtering

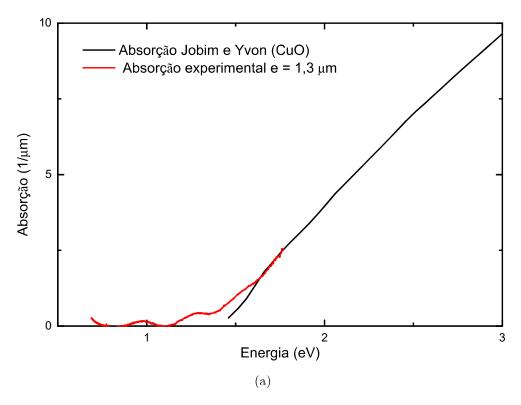


Figura 60 – Espectro de absorção do filme oxidado dentro da câmara do Sputtering comparado com o da referência de Jobim e Yvon

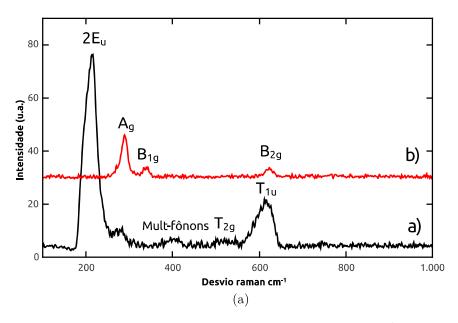


Figura 61 – Raman dos filmes crescidos por SILAR com 10 ciclos a) como depositado e b) recozido em $400^{\circ}C$ por 10 minutos.

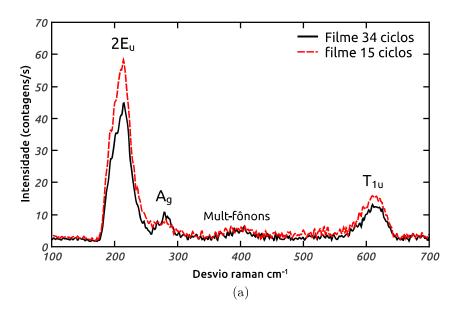
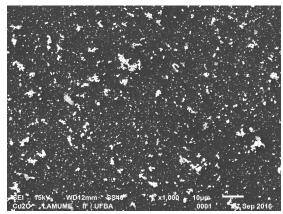


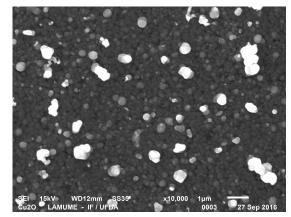
Figura 62 – Raman dos filmes crescidos por SILAR com 15 e 34 ciclos

7.3.2 Análises no MEV

Na caracterização utilizando o MEV, apenas o filme depositado com 15 ciclos teve a sua morfologia e EDS realizados. Pois, o objetivo inicial foi confirmar a presença da fase do óxido formada.

Foi realizado um conjunto de imagens no MEV para o filme sem o recozimento, figuras 63a e 63b. Nas imagens é possível perceber a formação de aglomerados sobre a superfície do filme. O crescimento do filme é granular indicando que a estrutura é cristalina.





- (a) Imagem do filme depositado com 15 ciclos sem recozimento
- (b) Imagem do filme depositado com 15 ciclos sem recozimento ampliada

Figura 63 – Imagens de MEV do filme depositado com 15 ciclos sem recozimento

Nas medidas com o EDS foram detectados 46,63% de O e 23,21% de Cu. Nas medidas aparecem ainda a presença de outros elementos como Si, K e Ca, atribuídos ao substrato de vidro, ainda o elemento Na é detectado e a sua presença é atribuída a solução precursora. Os valores das concentrações atômicas e das concentrações encontradas podem ser visualizadas na Tabela 18.

Tabela 18 – Concentrações atômicas para o filme de 15 ciclos sem recozimento

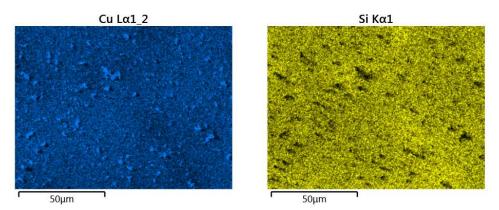
N^o	$\mathbf{Elemento}$	Concentração
1	O	46,63
2	Na	4,66
3	Si	21,89
4	K	$0,\!27$
5	Ca	2,67
6	Cu	23,21

Avaliando as imagens para cada elemento presente no filme, podemos perceber que o cobre está distribuído ao longo de todo o filme, figura 64a. No entanto, é possível perceber que em regiões onde aparecem os aglomerados é essencialmente cobre, isto pode ser percebido pelas imagens dos outros elementos, figuras 64b e 64c.

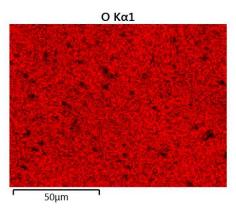
7.3.3 Imagens do MEV, filme após recozimento

O filme recozido também foi submetido ao MEV, as imagens podem ser vistas nas figuras 65a e 65b. Mesmo após o recozimento a morfologia do filme ainda apresentou os mesmos aglomerados que estava presentes na fase sem o recozimento.

A distribuição das proporções do elementos presentes no filme pode ser determinada com o EDS. No filme em questão as concentrações atômicas obtidas com o EDS são apresentadas na Tabela 19. O O apresentou um concentração de 53,65% e o Cu de apenas



(a) Mapa da distribuição do elemento Cu (b) Mapa da distribuição do elemento Si



(c) Mapa da distribuição do elemento O

Figura 64 – Imagens do MEV para o filme crescido com 15 ciclos antes do recozimento para uma área de $50\mu m$

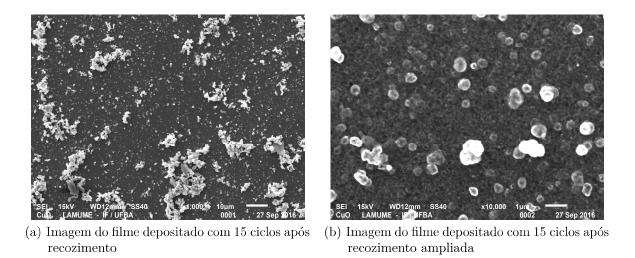


Figura 65 – Imagens do MEV para o filme crescido com 15 ciclos após o recozimento

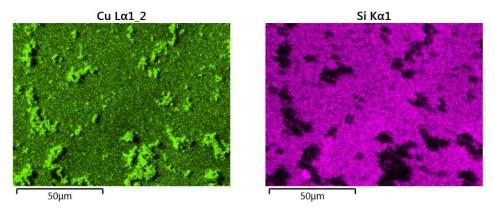
19,19%. A alta concentração de O detectada é atribuída ao substrato de vidro, comprovado pela presença de 20,45 de Si e 2,47% de Ca. Comparando as concentrações atômicas encontradas antes do recozimento e após o recozimento apresentadas nas Tabelas 18 e 19,

respectivamente. Percebemos que a concentração de O detectada é maior passando de 46,63% para 53,65%. A variação na concentração de Cu passou de 23,21% para 19,19%. Essa redução na concentração de cobre e o aumento na concentração de oxigênio reflete o efeito da mudança de fase após o recozimento.

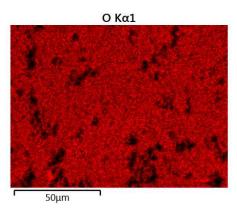
Tabela 19 – Concentrações atômicas para o filme de 15 ciclos apos o recozimento

N^o	Elemento	Conc. %
1	О	53,65
2	Na	4,00
3	Si	20,45
4	K	$0,\!25$
5	Ca	2,47
6	Cu	19,19

Nas imagens para cada elemento presente no filme é perceptível nas regiões que se formaram os aglomerados a maior concentração de cobre, figuras 66a, 66b e 66c. Mesmo após o recozimento as proporções de Cu e O nestas regiões tiveram ainda estas disparidades.



(a) Mapa da distribuição do elemento Cu (b) Mapa da distribuição do elemento Si



(c) Mapa da distribuição do elemento O

Figura 66 – Mapa da distribuição do elemento do filme de 15 ciclos após o recozimento para uma área de $50\mu m$

7.3.4 Medidas de DRX

Os filmes crescidos por SILAR, apresentam uma espessura bastante fina. Pois, os mesmos foram obtidos com uma quantidade de ciclos de deposição não tão altas. Aliado a pouca espessura dos filmes e a profundidade de penetração dos Raios-X, as análises de DRX destes filmes ficaram comprometidas, pois, os sinais mais intensos obtidos são atribuídos ao substrato.

Na análise dos filmes crescidos com 15 ciclos o espectro de DRX, apresenta pico alargado entre $2\theta = 16^{\circ}$ e $2\theta = 40^{\circ}$, que é tipicamente uma característica do substrato de vidro. No espectro da Fig. 67, ainda é possível notar a presença de dois picos bem determinados em $2\theta = 36,650^{\circ}$ e $2\theta = 42,612^{\circ}$, correspondentes aos planos (111) e (200) da fase Cu2O, respectivamente. Através do gráfico de DRX estimamos um grão da ordem de 15,28nm. Neste espectro, não foram encontrados picos referentes a fase CuO, apesar da presença já indicada por medidas de espectroscopia Raman.

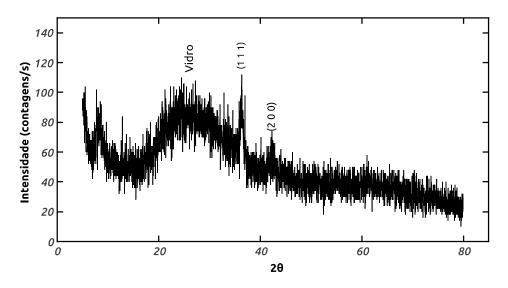


Figura 67 – DRX de um dos filmes crescidos por SILAR com 15 ciclos

7.4 Filmes finos de Cu_2O crescidos por eletrodeposição

Nesta seção, serão apresentados e discutidos as diferenças encontradas entre os filmes eletrodepositados em pH=9 e pH=10. Serão discutidos os voltamogramas e transientes de corrente obtidos ao longo dos processos de crescimento dos filmes.

Inicialmente serão apresentados os voltamogramas realizados para a determinação do potencial de deposição dos filmes. Serão discutidos os voltamogramas de valores de pH diferentes e seus respectivos potenciais de deposição a temperatura ambiente.

Após a discussão dos voltamogramas serão apresentados os transientes de corrente para os filmes depositados em pH=9 e pH=10. Dentro desta discussão, serão apresentados

também os motivos pelos quais os filmes com pH=9 inicialmente foram descartados ao longo do trabalho.

7.4.1 Voltamogramas

Serão apresentados os voltamogramas realizados na solução eletrolítica de 0,4M de sulfato de cobre, 3M de ácido lático e com a adição de 5M de NaOH para o controle do pH. O intuito da realização da voltametria cíclica é a identificação dos potenciais de redução das espécies químicas de interesse.

Com o intuito de verificar em quais valores de pH , ocorrem a redução do cobre a temperatura ambiente, foi feito o levantamento das curvas de voltametria do eletrólito nos valores de pH=9, 10, 11 e 12,8. Estes valores de pH, inicialmente foram estipulados por serem básico e é reconhecido na literatura que em pH básico é favorecido o crescimento de filmes finos de Cu_2O do tipo-p.

Na Fig. 68, estão representados as curvas de voltametrias obtidas para os valores de pH. Na Fig. 68a, a voltametria da solução com pH = 9 indica que a partir de -0,10 V até -0,65 V, temos uma região de redução para o cobre, onde ele passa de Cu^{2+} para Cu^{+} . Na mesma figura, percebemos que o pico para o processo de redução se encontra em -0,36 V, verificamos também que a partir do potencial -0,8 V a um aumento progressivo de corrente, indicando a formação de cobre metálico.

Na Fig. 68b, onde a solução tem pH = 10, o processo de redução do Cu se inicia de -0,2 V a -0,86 V e com o pico de máximo em -0,54 V. Para potenciais a partir de -0,91 V, a voltametria indica a formação de cobre metálico.

Nas figuras 68c e 68d, pH= 11 e 12,8, respectivamente, as voltametrias realizadas não sinalizaram a presença de potenciais de redução para o cobre, indicando que nestes potenciais a redução do Cu^{2+} para Cu^{+} não ocorre. No entanto, ambas as voltametrias indicam a formação de cobre metálico para valores de potenciais mais negativos.

Comparando os resultados obtidos com as voltametrias, verificamos globalmente que a medida que os valores de pH vão ficando mais básicos, o potencial de redução do cobre vai desaparecendo. É perceptível nas figuras 68a e 68b que a intensidade do pico de redução diminui significativamente. Percebe-se ainda que os valores de máximo dos picos de redução vão se tornando mais negativos, -0,36 V e -0,54 V, para os pH=9 e 10, respectivamente. A fim de visualizarmos melhor o pico de redução do cobre em pH=10, a voltametria da solução está representada novamente na Fig. 69, com a região do pico ampliada.

Outra característica sinalizada nos gráficos das voltametrias realizadas é a presença do laço de nucleação. Este laço ocorre em situações onde o material a ser depositado é diferente do material do substrato.

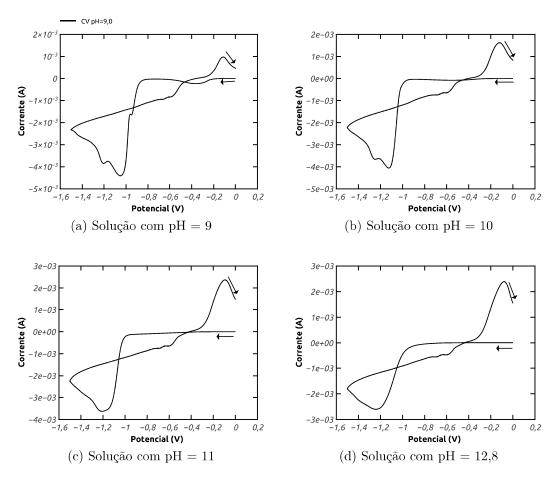


Figura 68 – Voltametrias cíclicas realizadas nas soluções eletrolíticas com pH 9, 10, 11 e 12,8 com taxa de varredura de 100 mV/s

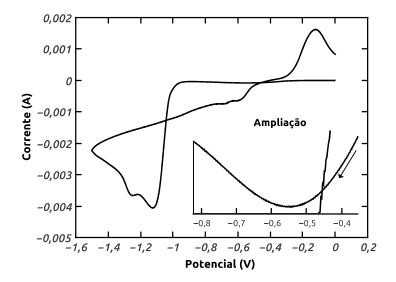


Figura 69 – Voltametria da solução com pH=10 com região do pico de redução do cobre ampliada

7.4.2 Transientes de corrente

Partindo dos resultados obtidos com as voltamogramas foi realizada a deposição de dois conjuntos de filmes um tendo como base a solução em pH = 9 e outro com pH = 10. As curvas tipicas dos transientes de corrente serão apresentadas nesta seção.

Para o primeiro conjunto de filmes com pH = 9, o potencial adotado para a deposição foi de -0,40 V. Os filmes foram depositados com uma carga de 1,2 C, estimando uma espessura de $1\mu m$. Um tipico transiente de corrente obtido para estes filmes pode ser visto na Fig. 70.

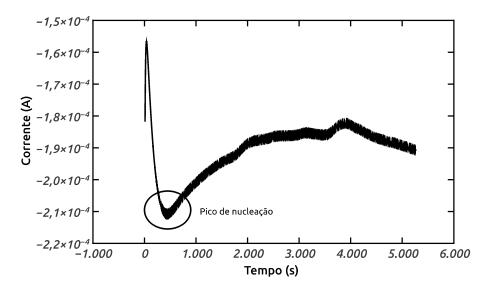


Figura 70 – Transiente de corrente obtido na deposição de um filme com a solução em pH = 9 e potencial de deposição de -0,40V

No transiente apresentado na Fig. 70, o pico de nucleação do filme sobre o substrato é facilmente identificado. O máximo da nucleação ocorre por volta de 450 s, mostrando que o aumento de corrente nos primeiros momentos é todo direcionado para o processo de nucleação sobre o substrato.

Na curva, o transiente de corrente após o processo de nucleação indica a redução na corrente, evidenciando que o filme entrou em processo de crescimento difuso. A redução na corrente de deposição é previsível, pois o filme depositado é um semicondutor com um valor significativo de resistência. Este comportamento do transiente de corrente nos indica que com o aumento da espessura do filme a sua resistência cresce também.

Acompanhando o comportamento do transiente, percebemos uma redução rápida na corrente de deposição em torno de 3500 s e em seguida a corrente volta a crescer. O aumento da corrente a partir de 4000 s é um comportamento anômalo ao esperado. O consequente aumento de corrente pode está atrelado a instabilidade dentro do eletrólito, pois o mesmo comportamento foi verificado durante a deposição de outros filmes. Em virtude deste comportamento, os filmes com pH = 9 não foram totalmente caracterizados,

já que o nosso interesse é o crescimento controlado dos filmes.

No segundo conjunto de filmes com pH = 10, foi adotado o mesmo potencial de -0,40V para a deposição dos filmes. Adotamos o mesmo valor de 1,2 C de carga, estimando uma espessura também de $1\mu m$.

No transiente de corrente para os filmes depositados com este pH, o pico de nucleação apresentou um máximo na ordem de 337s, após a nucleação o deposito entrou em regime de difusão. Ao longo de todo o processo de deposição, o valor da corrente apresentado no transiente decresce com o tempo, não apresentando aumentos durante o processo. O gráfico do transiente de um dos filmes depositados com pH = 10 pode ser visto na Fig. 71

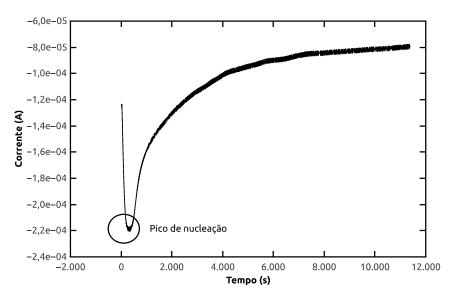


Figura 71 – Transiente de corrente obtido na deposição de um filme com a solução em pH = 10 e potencial de deposição de -0.40V

7.4.3 Modelos de nucleação

Como apresentado na seção 3.3.7.2, os filmes eletrodepositados em regime de difusão podem apresentar dois tipos de regime de nucleação o instantâneo e o progressivo. A fim de verificarmos o comportamento da nucleação de nossos depósitos, as curvas experimentais de transientes de corrente, foram comparadas com os modelos apresentados.

Na Fig. 72a, para o transiente do filme crescido com a solução em pH=9, a posição do pico de nucleação coincide com a dos picos de nucleação instantânea e progressiva. No entanto, a curva experimental de crescimento no filme diverge de maneira significativa ao longo de toda a sua extensão dos modelos propostos. Ainda na Fig. 72b, o transiente para filmes crescidos com pH=10 apresentou um melhor ajuste com o modelo de nucleação instantânea. Dentro desta perspectiva, o modelo de nucleação indicado para os filmes com pH=10 é o instantâneo.

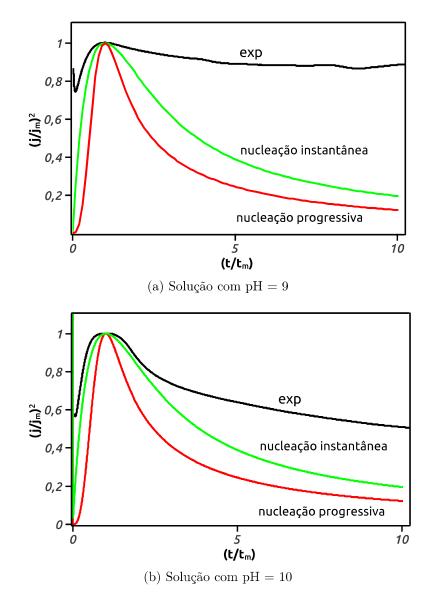


Figura 72 – Comparação entre os transientes de corrente dos filmes crescidos com pH=9 e pH=10, com os modelos apresentados na seção 3.3.7.2 de Scharifker e Hills (1983)

7.4.4 Resultados Raman

No conjunto de filmes crescidos por eletrodeposição, utilizando o pH=9, o especto Raman apresentou 5 modos vibracionais entre $100 \text{ e } 900cm^{-1}$, Fig. 73. Nos filmes crescidos com este pH a presença do pico A_g é associado a fase CuO, indicando que os filmes crescidos com este pH apresentam uma composição das duas fases de oxidação do Cu. A presença do modo vibracional T_{2g} mais nítido que nos outros métodos de crescimento utilizados, nos fornece uma indicação que os filmes conseguidos por eletrodeposição, apresentam uma determinação da formação da fase Cu_2O mais forte.

No entanto, a presença do modo A_g nos filmes crescidos com pH=9, ainda não corrobora com um dos objetivo de nosso trabalho que é a determinação de filmes com a fase de oxidação Cu_2O homogênea. Por outro lado, a espectroscopia Raman dos filmes

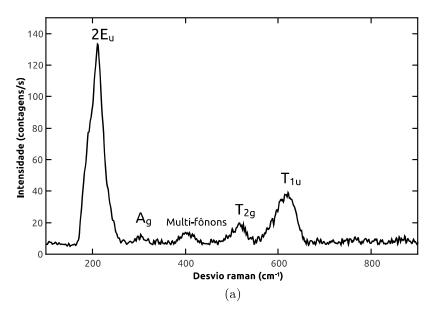


Figura 73 – Raman do filme crescido por eletrodeposição em pH = 9

crescidos com o pH = 10, Fig. 74, apresentaram apenas os modos vibracionais da fase Cu_2O , mostrando que neste valor de pH, é obtido apenas o crescimento de filmes com uma única fase.

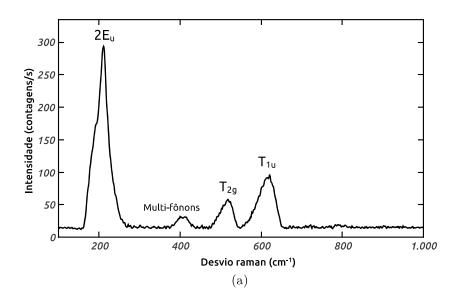


Figura 74 – Raman do filme crescido por eletrodeposição em p
H = 10

A fim de identificar o processo de mudança de fase de Cu_2O para CuO, os filmes crescido com pH = 10, foram recozidos em diferentes temperaturas $200^{\circ}C$, $300^{\circ}C$ e $400^{\circ}C$, por um período de 1 hora em atmosfera ambiente e foram resfriados naturalmente por 24h.

O espectro dos filmes, como depositados e recozidos podem ser vistos na Fig. 75. Na comparação dos espectros é possível perceber a evolução da fase Cu_2O para CuO já nos filmes recozidos a $200^{o}C$, com o surgimento do modo vibracional A_g e com o deslocamento

do modo $T_{1u} = 612cm^{-1}$ da fase Cu_2O para o modo $B_{2g} = 622cm^{-1}$. Ao longo do processo de incremento da temperatura, nitidamente o modo T_{2g} vai desaparecendo até que se estingue com a temperatura de $400^{\circ}C$.

Espectros Raman dos filmes de Cu₂O depositado em pH=10

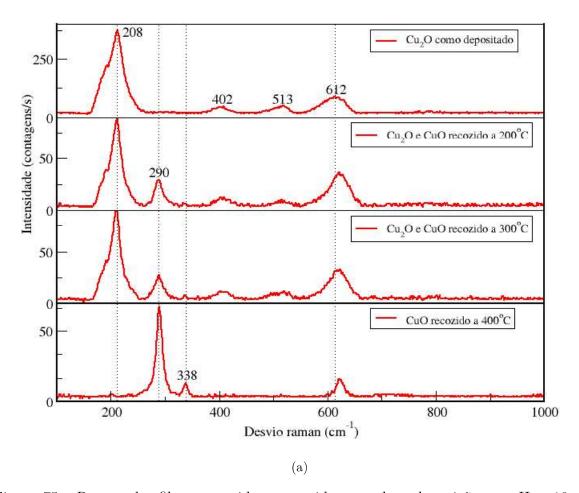


Figura 75 – Raman dos filmes recozidos e crescidos por eletrodeposição em pH = 10

O modo de multi-fônons e o modo $2E_u$ também diminuem as suas intensidades até serem extinguidos com a temperatura de $400^{\circ}C$. Em contrapartida, o modo A_g aumenta a sua amplitude e surge o modo B_{1g} e alcança o máximo de amplitude para o recozimento a temperatura de $400^{\circ}C$, indicando a mudança completa de fase.

7.4.5 Resultados de DRX para os filmes crescidos por eletrodeposição

O conjunto de filmes crescidos por eletrodeposição em pH = 9, não apresentaram em seus espectros de DRX picos correspondentes a fase CuO ou ao cobre metálico Cu^o . Um espectro dos filmes crescidos neste pH, pode ser visto na Fig. 76. Nesta figura, estão presentes os picos referentes aos planos (100), (111), (200) e (311) correspondentes a fase Cu_2O . O pico mais intenso é relacionado ao plano (200), indicando um grão da ordem de

 $18,54\,nm$. Além dos picos referentes a fase do óxido, estão presentes os picos do SnO_2 :F, em virtude da profundidade de penetração dos Raios-X.

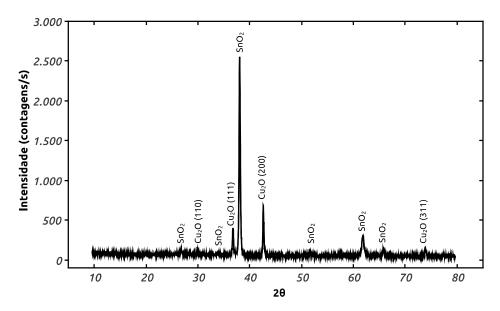


Figura 76 - DRX de um dos filmes crescidos em pH = 9

Nos filmes crescidos em pH = 10, nas medidas de DRX foram encontrados os mesmos planos cristalográficos que os já encontrados nos filmes obtidos com pH = 9, (110), (111), (200) e (311). Entre os picos, o plano cristalográfico (200) permaneceu como sendo o principal entre os planos presentes para a fase Cu_2O . Para estes filmes o tamanho dos grãos é estimado em 19, $20 \, nm$. O espectro de DRX para um deste filmes pode ser visto na Fig. 77.

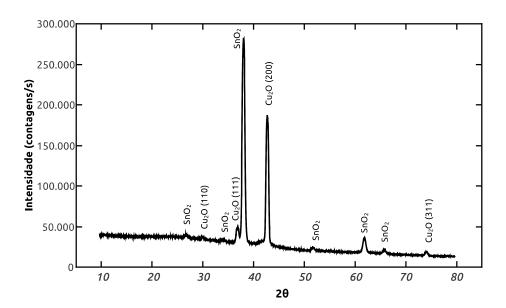


Figura 77 – DRX de um dos filmes crescidos em pH = 10

Nos filmes recozidos a uma temperatura de 200°C durante o período de uma hora,

a mudança da fase Cu_2O para CuO é detectada no espectro de DRX, Fig. 78. A formação do pico $2\theta = 35, 6^{\circ}$, referente ao plano (-111), ainda que discreto, é perceptível no espectro do gráfico de DRX dos filmes. Na Fig. 78b, uma região ampliada do gráfico, a formação se torna mais nítida.

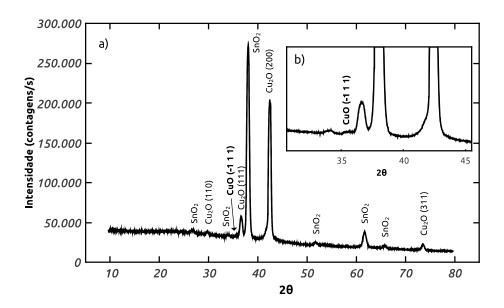


Figura 78 – DRX do filme crescido em pH = 10 e recozido a $200^{\circ}C$ por uma hora a) espectro completo b) ampliação do espectro na região do pico $2\theta = 35, 6^{\circ}$

Com o recozimento realizado a temperatura de $300^{\circ}C$ por uma hora, o gráfico de DRX dos filmes apresentam um ganho de amplitude no pico referente ao plano (-111), no entanto, ao longo do espectro não são notados outros planos cristalográficos correspondentes a fase CuO. Através das medidas de DRX notamos que a proporção da fase CuO aumenta ao longo do processo de recozimento dos filmes. O gráfico da medida de DRX realizada de um dos filmes pode ser visto na Fig. 79.

Em recozimento por uma hora em $400^{\circ}C$, o filme de pH=10 mudou completamente de fase. Este passou a apresentar apesar picos relacionados a CuO e não mais são detectados picos para a fase Cu_2O . Na mudança completa de fase outros picos surgem comprovando a fase CuO presente, estes representam os planos (-111), (020), (220) e (-222).

O resumo dos picos, tamanho dos grãos, planos cristalográficos, encontrados nos filmes como depositados em pH = 10, recozidos a temperatura de $200^{\circ}C$, $300^{\circ}C$ e $400^{\circ}C$, podem ser vistos na Tabela 20.

7.4.6 Resultados XPS

A análise da composição e da fase presente na superfície dos filmes crescidos por eletrodeposição foi realizada utilizado o XPS. Foram levados para a caracterização os

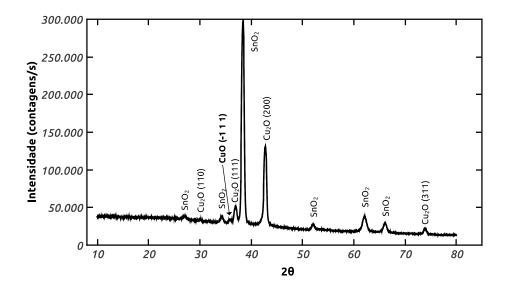


Figura 79 – DRX do filme crescido em pH = 10 e recozido a $300^{o}C$ por uma hora

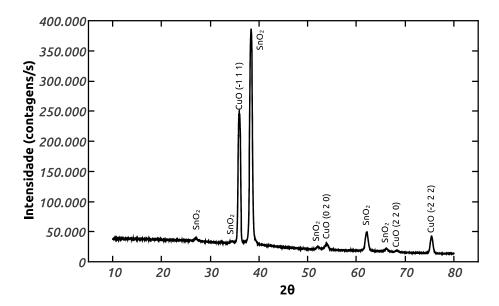


Figura 80 – DRX do filme crescido em pH = 10 e recozido a $400^{\circ}C$ por uma hora

Tabela 20 – Tamanho dos grãos, planos cristalográficos e fases correspondentes para os filmes depositados em pH 10 e recozidos por uma hora

	Como o	lepositado	Recozio	lo 200°C	Recozio	lo 300°C	Recozid	o 400°C
T. Grãos (nm)	19,20		18,74		18,12		19,02	
	(hlk)	Fase	(hlk)	Fase	(hlk)	Fase	(hlk)	Fase
	(110)	Cu_2O	(110)	Cu_2O	(110)	Cu_2O	(-111)	CuO
	(111)	Cu_2O	(111)	Cu_2O	(111)	Cu_2O	(020)	CuO
	(200)	Cu_2O	(200)	Cu_2O	(200)	Cu_2O	(220)	CuO
	(311)	Cu_2O	(311)	Cu_2O	(311)	Cu_2O	(-222)	CuO
			(-111)	CuO	(-111)	CuO		

filmes crescidos em pH = 10 com potencial de -0.4 V. Nestes filmes, um como depositado e outros dois recozidos a temperaturas de 300° C e 400° C.

No filme como depositado, Cu_2O , a primeira varredura de larga escala realizada no XPS apresentou os seguintes elementos Cu, O, Na, N e C, Fig. 81, a contribuição dos elementos e suas respectivas posições podem ser vistos na Tabela 21.

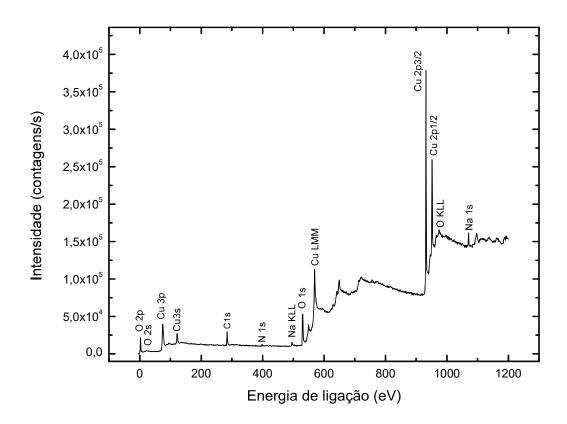


Figura 81 – Análise de XPS do filme depositado em PH = 10 e potencial -0,4 V, sem recozimento, antes da decapagem, filme de Cu_2O

Tabela 21 – Elementos encontrados, posição dos picos e concentrações obtidos no XPS para o filme depositado em pH 10 e potencial 4,5V sem recozimento

N^o	Elemento	Posição (eV)	FWHM	Conc.	$\mid N^{o} \mid$	Elemento	Posição (eV)	FWHM	Conc.
01	Na 1s	1071,29	1,57	2,72	07	N 1s	398,5	1,24	1,95
02	Cu 2p3/2	931,91	1,17	02.70	08	N 1s	399,79	$1,\!37$	$0,\!41$
03	Cu 2p1/2	951,79	1,51	23,78	09	C 1s	284,8	$1,\!26$	$28,\!59$
04	O 1s (1)	$530,\!27$	0,81	142,31	10	C 1s	$286,\!13$	1,39	$5,\!55$
05	O 1s(2)	531,07	1,97	16,9	11	C 1s	288,06	$1,\!52$	$4,\!13$
06	O $1s(3)$	$532,\!84$	1,97	$2,\!39$	12	C 1s	289,24	$1,\!52$	$1,\!27$

A presença das contribuições dos elementos Na, C e N, devem-se a contaminações presentes na superfície dos filmes. A presença do Na é atribuída a material residual proveniente da solução de deposição, por outro lado, os outros elementos tem a sua presença atribuída ao processo de manuseio dos filmes.

A fim de confirmar que a contaminação do filmes depositados é apenas superficial, o mesmo passou por um processo de retirada das primeiras camadas dentro do XPS e então foi realizada uma nova varredura, Fig. 82. Neste espectro, é possível nitidamente perceber que os picos relacionados aos elementos Na e N não estão mais presentes. No entanto, o pico relacionado ao C, continua presente no espectro. A presença do C mesmo após a retirada das primeiras camadas, não causa surpresa, pois, ou a decapagem não foi tão profunda ou o C depositou-se sobre a superfície do filme enquanto este esperava na câmara de introdução do equipamento.

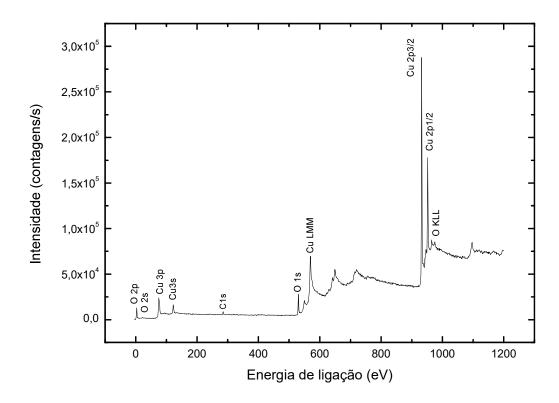


Figura 82 – Análise de XPS do filme depositado em PH = 10 e potencial -0,4 V, sem recozimento e depois da decapagem

Os picos encontrados no filme após a decapagem, suas posições, largura de meia altura e concentrações estão apresentados na tab. 22. A quantidade do elemento Cu encontrado corresponde a 53,28% e oxigênio a 27,2%, evidenciando a proporção da fase Cu_2O como tendo 0,6% de vacância de Cu. No espectro, Fig. 82, os picos Cu2p3/2 e Cu2p1/2 estão presentes e são fortemente característicos para esta fase do óxido. A região ampliada destes dois picos em comparação com um espectro de referência de Vasquez (1998a) pode ser visto na Fig. 83.

Na Fig. 83 é possível ainda perceber a presença dos picos Sat1 (944,11 eV) e Sat2 (946,4 eV), que correspondem ao estado Cu^{1+} . Apesar do posicionamento do pico Cu2p3/2 ser semelhante ao do Cu metálico, este ultimo não apresenta picos satélites em seus espectros. Em conjunto com esta última região, a localização do pico Auger CuLVV

Tabela 22 – Contribuições	de cada elemento,	posições e	concentrações n	o filme o	$de Cu_2O$
após a decapa _s	gem				

$\overline{\mathrm{N}^o}$	Elemento	Posição (eV)	FWHM	Conc.%
1	Cu 2p3/2	$932,\!56$	1,13	
2	Cu 2p1/2	$952,\!39$	1,46	53,28
3	sat1	944,11	$2,\!35$	55,26
4	sat 2	$946,\!45$	1,42	
5	O 1s (1)	$530,\!54$	0,9	27,2
6	O 1s (2)	531,71	1,46	3,9
7	C 1s	284,80	1,31	$15,\!62$
8	Cu LVV	$916,\!63$	•	

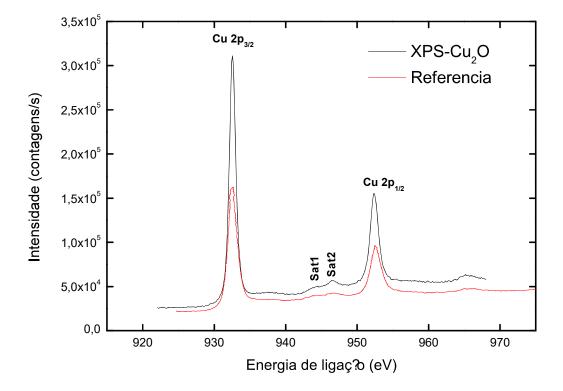


Figura 83 – Analise de XPS do filme depositado em PH = 10 e potencial -0,4 V, sem recozimento, depois da decapagem na região ampliada de 922 (eV) a 968 (eV

em (916,63 eV) em relação a energia cinética, Fig. 84, estabelece a determinação da fase Cu_2O no filme em estudo. (ALAJLANI et al., 2017)

Observando a região correspondente ao O1s, Fig. 85, notamos que o pico é composto pela junção de dois picos centrados um em 530,54 eV e o outro em 531,71 eV. O pico em 530,54 eV corresponde ao O^{2-} ligado ao Cu_2O como relatado nos trabalhos de Wang et al. (2015) e Sahai et al. (2018). Enquanto o pico em 531.7 eV no trabalho de Platzman et al. (2008) é relacionado a presença de OH^- , na superfície do filme. Outros trabalhos

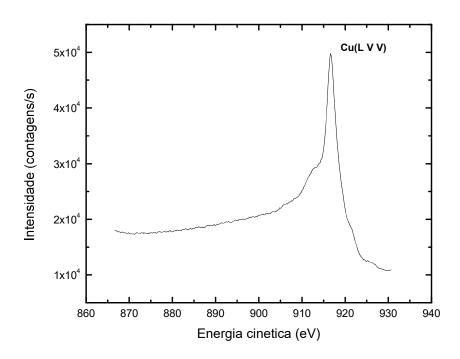


Figura 84 – Região ampliada do pico Auger Cu LVV na posição 916,63 eV

na literatura apontam que o pico 531.7 eV surge em virtude da absorção de oxigênio na superfície do material.

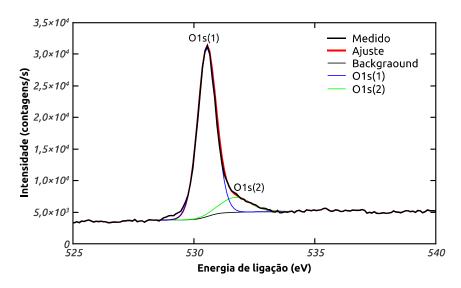


Figura 85 - Região do O1s de um dos filmes como depositado em pH = 10

Através da caracterização por XPS foi determinado a banda de valência do filme de Cu_2O , Fig. 86.

O filme recozido a temperatura de 300° C em sua análise de XPS, picos atribuídos a Na e N estão presentes no espectro. Analisando as região compreendida entre 925 eV e 968 eV, Fig. 87a, são identificados os picos Cu 2p3/2 (932,83 eV) e Cu 2p1/2 (952,64),

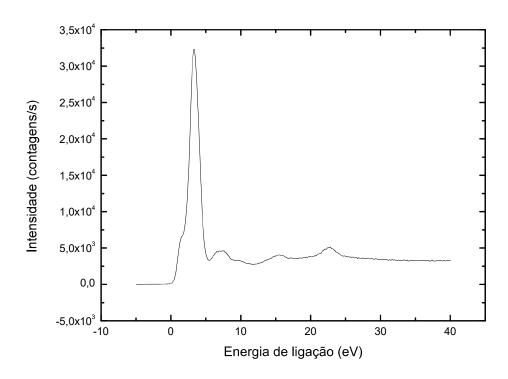


Figura 86 – Banda de valência do Cu_2O

correspondentes ao elemento Cu e os picos satélites sat1 (940,64 eV), sat2 (943,79 eV) e sat3 (961,95 eV), correspondente ao estado de oxidação Cu^{2+} do Cu, identificando a fase CuO. Também na Fig. 87a foi posto o gráfico de XPS do CuO de Vasquez (1998b) para comparação dos picos. Os picos encontrados no espectro de XPS para o filme recozido a temperatura de $300^{\circ}C$ pode ser encontrado na Tabela 23.

Tabela 23 — Picos, posições, largura de meia altura e concentrações para os filmes recozidos a $300^{o}C$

$\overline{\mathrm{N}^o}$	Elemento	Posição (eV)	FWHM	Conc.%
1	Cu 2p3/2	932,83	2,55	
2	Cu 2p1/2	$952,\!64$	3,00	
3	$\operatorname{sat} 1$	$940,\!64$	1,67	91.69
4	sat 2	942,19	1,84	21,63
5	sat 3	943,79	1,33	
6	sat 4	961,95	2,5	
7	O 1s (1)	$529,\!60$	0,96	$22,\!24$
8	O 1s (2)	$531,\!31$	1,86	$15,\!35$
9	O 1s (3)	$533,\!23$	1,86	1,14
10	C 1s (1)	284,8	1,18	27,87
11	C 1s (2)	286,09	1,42	4,43
12	C 1s (3)	$288,\!30$	1,74	$5,\!68$
13	N 1s	399,29	2,06	$0,\!34$
14	Na 1s	$1071,\!53$	$1,\!61$	1,32

A região compreendida entre 524 eV e 540 eV, Fig. 87b, apresenta picos relacionados a O1s em 529,67 eV, 531,31 eV e 533,42 eV. A presença de mais de um pico para O1s, já foi relatado em outros trabalhos e é atribuída a oxidação na superfície no trabalho de Dolai et al. (2017b). A banda de valência para o filme recozido está representada na Fig. 87c.

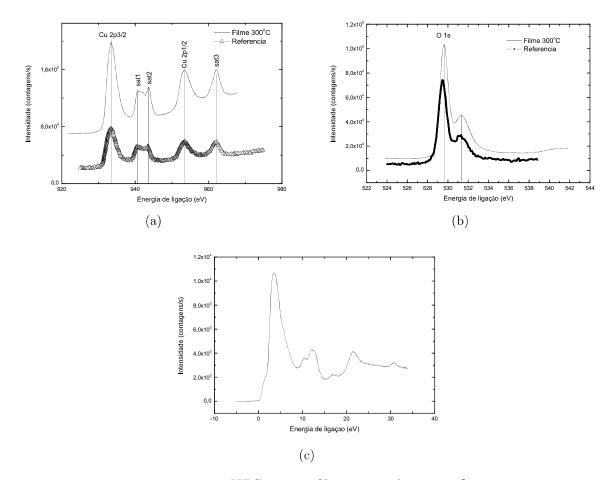


Figura 87 – XPS para o filme recozido a 300°C

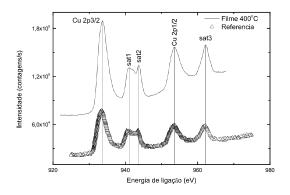
O filme recozido a 400° C na região de 925 eV a 968 eV e 524 eV a 540 eV, Fig. 88a e 88b, respectivamente, apresentaram os mesmos picos que o filme recozido a 300° C, com leves deslocamentos da ordem de 0.1 eV, mostrando que os dois filmes em sua superfície apresentam a fase CuO do óxido de cobre. Nestes filmes, com concentrações de cobre de 21.6% e oxigênio de 23.08%, estimamos uma vacância de 2% de cobre nos filmes de CuO. O resumo dos picos encontrados pode ser visto na Tabela 24. O gráfico da banda de valência para este filme pode ser visto na Fig. 88c.

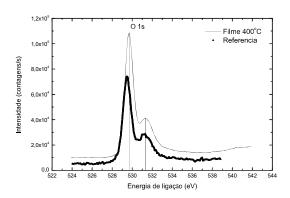
7.4.7 Medidas com o MEV

O conjunto de filmes com pH 10, como depositado e os filmes recozidos em diferentes temperaturas de $200^{\circ}C$, $300^{\circ}C$ e $400^{\circ}C$, foram levados para analise no MEV.

Tabela 24 — Picos, posições, largura de meia altura e concentrações para os filmes recozidos a $400^{o}C$

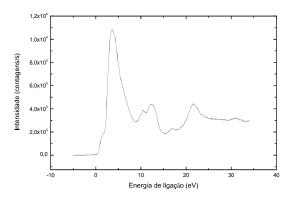
$\overline{\mathrm{N}^o}$	Elemento	Posição (eV)	FWHM	Conc.%
1	Cu 2p3/2	932,95	2,67	
2	Cu 2p1/2	952,74	$3,\!44$	
3	$\operatorname{sat} 1$	940,74	1,69	21,06
4	sat 2	$942,\!27$	1,86	21,00
5	sat 3	$943,\!88$	1,33	
6	sat 4	961,98	$2,\!29$	
7	O 1s (1)	$529,\!67$	0,94	23,08
8	O 1s (2)	$531,\!31$	1,78	$12,\!57$
9	O 1s (3)	$533,\!42$	1,78	1,04
10	C 1s (1)	284,8	1,09	$31,\!26$
11	C 1s (2)	$285,\!66$	1,32	6,31
12	C 1s (3)	288,20	1,68	3,91
13	Na 1s	$1071,\!69$	1,71	0,77





(a) Região de $924~{\rm eV}$ a $968~{\rm eV}$

(b) Região de 524 ev a 540 eV

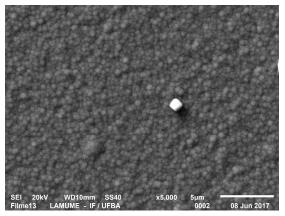


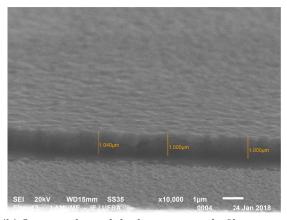
(c) Banda de valência

Figura $88-{\rm XPS}$ para o filme recozido a $400^o{\rm C}$

7.4.7.1 Dados para o filme como depositado em pH 10

A imagem obtida para o filme como depositado em pH 10, Fig. 89a, apresenta uma superfície granular, com a formação de grãos. Na imagem lateral do filme como depositado, Fig. 89b, é possível identificar o substrato de SnO_2 :F e o filme fino de Cu_2O . Nesta imagem a espessura do óxido de cobre foi avaliada em $1\mu m$.





- (a) Imagem da superfície do filme como depositado
- (b) Imagem da medida da espessura do filme como depositado

Figura 89 – Imagens obtidas com o MEV para o filme eletrodepositado como depositado em pH=10 sobre o filme de SnO_2 :F

Nas medidas de EDS realizadas com o filme foi encontrado um percentual de 68,02% de átomos de Cu e 31,98% de átomos de O, Fig. 90. As proporções encontradas para o filme estão dentro da estimativa esperada para a fase Cu_2O , onde o percentual de Cu é o dobro do percentual de O.

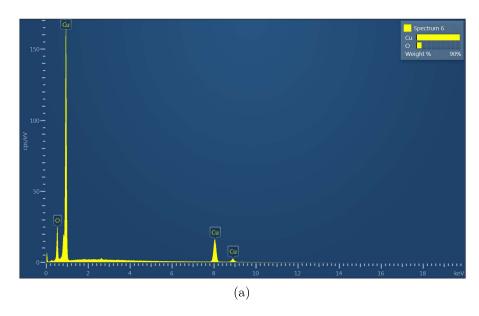
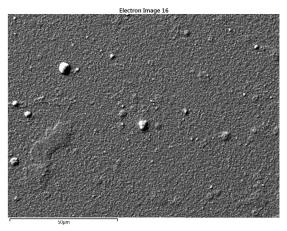


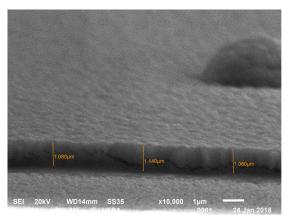
Figura 90 – Espectro de fluorescência no filme como eletrodepositado em pH=10

7.4.7.2 Dados para o filme recozido a $200^{o}C$

A imagem do filme recozido a $200^{\circ}C$ apresenta aspecto granular como para o filme sem o recozimento, Fig. 91a. Na medida da espessura realizada no filme, esta foi estimada em $1\mu m$, Fig. 91b.



(a) Imagem da superfície do filme recozido a $200^{\circ}C$



(b) Imagem da medida da espessura do filme recozido a $200^{o}C$

Figura 91 – Imagens obtidas com o MEV para o filme eletrodepositado em pH 10 e recozido a $200^{o}C$ sobre o filme de SnO_{2} :F

Na medida com o EDS foi encontrado um percentual de 63,90% de Cu e 36,10% de O, Fig. 92.

7.4.7.3 Dados para o filme recozido a $300^{\circ}C$

A imagem do filme recozido a $30^{o}C$ pode ser vista na Fig. 93a, a superfície do filme recozido apresenta a formação de grãos. Na medida de espessura, Fig. 93b, foi estimada uma espessura de $1\mu m$.

Na medida de EDS, Fig. 94, a concentração atômica de Cu encontrada é de 61,33% e 38,67% de O.

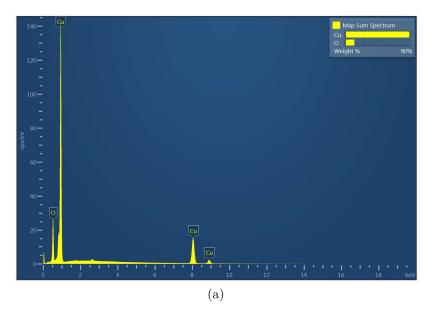
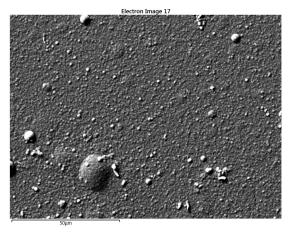
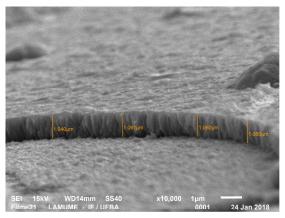


Figura 92 – Espectro de fluorescência no filme eletrodepositado em p
H10e recozido a $200^{o}C$



(a) Imagem da superfície do filme recozido a 300^oC



(b) Imagem da medida da espessura do filme recozido a $300^{o}C$

Figura 93 – Imagens obtidas com o MEV para o filme eletrodepositado em pH=10 e recozido a $300^{o}C$ sobre o filme de $SnO_2{:}F$

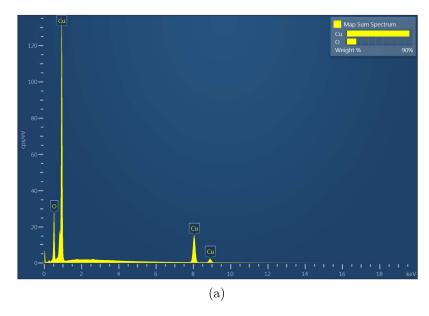


Figura 94 – Espectro de fluorescência no filme eletrodepositado em p
H10e recozido a $300^{o}C$

7.4.7.4 Dados para o filme recozido a $400^{\circ}C$

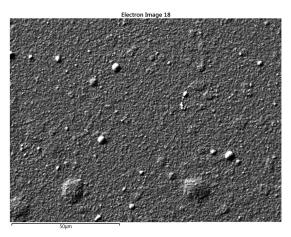
A imagem obtida com o MEV para o filme recozido a temperatura de $400^{\circ}C$, pode ser vista da Fig. 95a. Na imagem da superfície é possível perceber os grãos na superfície. Na medida da espessura, Fig. 95b, ainda que este filme foi depositado sob as mesmas condições que os outros a espessura encontra ficou entorno de $0,9\mu m$.

Na medida de EDS, Fig. 96, foi estimado uma porcentagem de 50,10% de Cu e 49,90% de O. Com estas proporções fica evidenciado a mudança total para a fase CuO quando o filme é recozido a temperatura de $400^{\circ}C$.

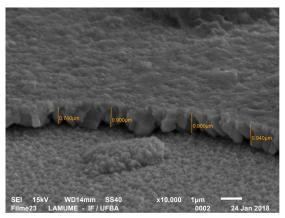
7.4.8 Imagens do relevo dos filmes com o AFM

Na investigação da morfologia do filmes finos eletrodepositados com pH=10, foram realizadas imagens de AFM, com o objetivo de acompanhar a evolução dos grãos dos filmes. Na Fig. 97a, é possível perceber que a superfície do filme como depositado é bastante granular, indicando que a rugosidade desse filme é preponderante. O tamanho dos grãos é tipicamente constante ao longo de toda a superfície do filme.

Para o filme recozido a $200^{\circ}C$, Fig. 97b morfologia da superfície é granular e alguns grão surgem com dimensão superior a média deles. O efeito de grãos se destacando em relação ao outros ao longo da superfície fica mais intenso para o filme recozido a $300^{\circ}C$, Fig. 97c. Para o filme recozido a $400^{\circ}C$, Fig. 97d a dimensão dos grãos de modo geral é superior ao dos outros filmes analisados.



(a) Imagem da superfície do filme recozido a $400^{o}C$



(b) Imagem da medida da espessura do filme recozido a $400^{o}C$

Figura 95 – Imagens obtidas com o MEV para o filme eletrodepositado em pH=10 e recozido a $400^{o}C$ sobre o filme de $SnO_2{:}F$

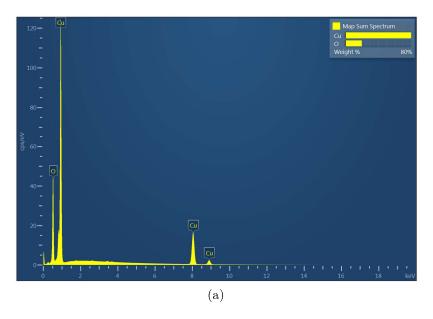


Figura 96 – Espectro de fluorescência no filme eletrodepositado em p
H 10 e recozido a $400^{o}C$

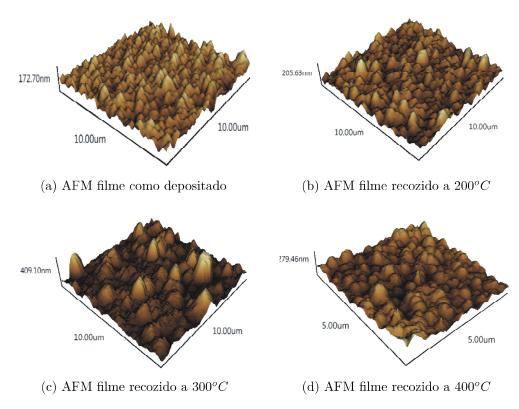


Figura 97 – AFM para os filmes finos eletrodepositados em pH=10

7.4.9 Medidas óticas

A espectroscopia ótica foi realizada nos filmes eletrodepositados com pH=10. Os coeficientes de reflexão e transmissão foram adquiridos no intervalo de $0, 3\mu m$ a $2, 4\mu m$. Os coeficientes de absorção dos filmes foi obtido através da modelagem simultânea dos espectros de reflexão e transmissão.

Os filmes eletrodepositados são crescidos sobre um substrato condutor, em nosso caso o SnO_2 :F. Portanto, para a caracterização correta dos filmes finos de óxido de cobre, a caracterização dos substratos em que os filmes são crescidos é fundamental no processo de caracterização dos filmes.

Como procedimento para a caracterização dos espectros experimentais, foram utilizados modelos para as funções dielétricas de cada meio no qual a radiação atravessa.

7.4.9.1 Caracterização ótica dos substratos de SnO_2 :F

Os espectros experimentais de transmissão e reflexão para um dos substratos de SnO_2 :F estão representados na Fig. 98. Através dos espectros verificamos que os filmes finos de SnO_2 :F apresentam transmissão da ordem de 70-80% na região do visível e esta diminui a 30% próximo a 1,5 μ m. A reflexão do filme começa a aumentar de 1,5 μ m a 2,5 μ m.

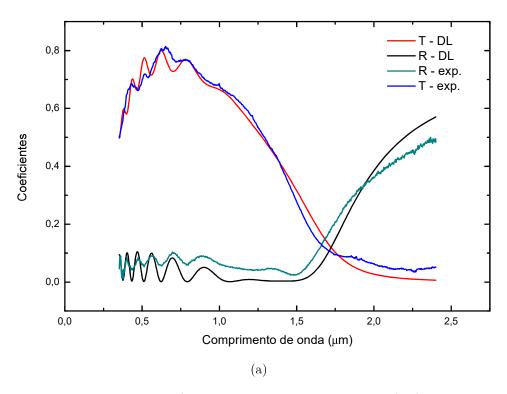


Figura 98 – Reflexão e da transmissão para o SnO_2 : F

Para modelar os espectros, foi utilizado o modelo para a função dielétrica de Drude-Lorentz, onde este leva em consideração a contribuição dos elétrons da banda de valência e da banda de condução nas propriedades óticas dos filmes. Para os filmes/substratos os ajustem foram otimizados com o algoritmo construído em Python, onde os ajustes para a reflexão e transmissão são realizados simultaneamente. Os ajustes foram realizados considerando quatro osciladores para os elétrons da banda de valencia e 1 para os de condução. Com a otimização determinada, podemos estimar as espessuras dos filmes de SnO_2 :F, estes valores podem ser vistos na tab. 25.

Tabela 25 – Valores de espessura para os filmes finos de SnO_2 : F utilizados como substratos para os filmes de óxido de cobre eletrodepositados em pH=10

	Como depositado	Recozido a $200^{o}C$	Recozido a $300^{\circ}C$	Recozido a $400^{\circ}C$
$dSn (\mu m)$	0,88	0,86	1,35	1,12

7.4.9.2 Caracterização ótica do filme fino de Cu_2O eletrodepositado em Ph=10

O procedimento adotado para a caracterização ótica dos filmes finos eletrodepositados, parte inicialmente da construção da função dielétrica do substrato de vidro e do SnO_2 :F no qual os filmes foram crescidos. A função dielétrica para o vidro é construída segundo o modelo de Sellmeier, 4.2.1 e para o SnO_2 :F o modelo utilizado é o Drude-Lorentz e o procedimento empregado foi o descrito na seção 7.4.9.1 e obtidos os parâmetros da função dielétrica dos filmes.

Para a descrição da função dielétrica do filme fino de Cu_2O eletrodepositado, foram utilizados como modelos os cálculos realizado em DFT-PBE, Tauc-Lorentz, Tauc-Lorentz modificado e Tauc-Lorentz-Gauss, afim de proceder os ajustes dos parâmetros desses modelos (espessura, energia de gap e etc) nos espectros de reflexão e transmissão.

7.4.9.2.1 Ajuste com o modelo DFT-PBE

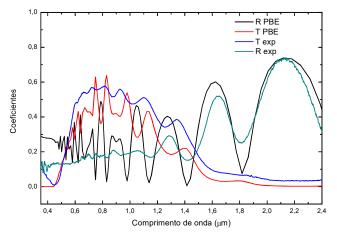
Os espectros de reflexão e transmissão experimentais para o filme fino de Cu_2O , foram modelados utilizando os modelos simulados para a função dielétrica puro e com vacância, como apresentados nas seções 6.1.1.4 e 6.1.2.3, respectivamente. Os gráficos dos ajustes para os espectros experimentais utilizando estes modelos estão representado na Fig. 99.

Na modelagem dos espectros experimentais apresentado na Fig. 99a, foi utilizado como ponto de partida a função dielétrica obtida com o DFT-PBE sem defeitos. É notório que o DFT-PBE subestima a energia de gap do Cu_2O como já discutido, no entanto, a descrição dos estados do material é correta. Para proceder com o ajuste dos espectros experimentais, foi necessário imprimir uma correção na parte imaginária da função dielétrica de 1,56 eV, recuperando um valor de energia de gap de $E_g = 2,0eV$. O valor adotado para essa correção foi admitido como sendo o que melhor ajustou os espectros de reflexão e transmissão simultaneamente.

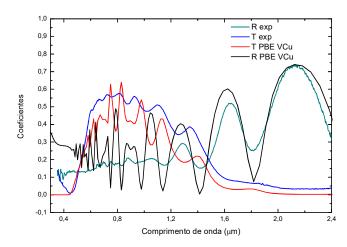
No espectro apresentado na Fig. 99b, a correção admitida foi de 1,65eV recuperando uma energia de gap de $E_g=2,0eV$. Nas duas situações discutidas foi estimada uma espessura de $1,13\mu m$ para o filme em analise. Os espectros de absorção para os dois modelos de função dielétrica estão representados na Fig. 99c. Em comparação com a absorção apresentada por Jobin-Yvon, é possível perceber que a absorção medida no filme é menor para comprimentos de onda menores. No entanto, a partir de $0,8\mu m$ a absorção apresenta um comportamento ascendente. Mostrando que o filme aumenta a sua absorção no infravermelho.

7.4.9.2.2 Ajustes com os modelos empíricos para a função dielétrica

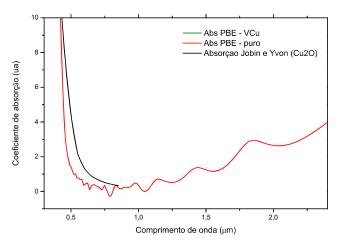
Os espectros de transmissão e reflexão do filme fino de Cu_2O foi modelado, tomando como base os modelos de Tauc-Lorentz, Tauc-Lorentz analítico e Tauc-Lorentz-Gauss para a função dielétrica do Cu_2O . No fit realizado com o modelo de Tauc-Lorentz foram utilizados 7 osciladores de Lorentz para a obtenção dos melhores ajustes as curvas experimentais, Fig. 100. O modelo possibilitou descrever o padrão de interferência obtido nos espectros, estimando uma espessura de 1,58 μ m e uma energia de gap de $E_g=2,4eV$. No entanto, na região compreendida entre 0,5 μ m e 0,9 μ m o fit teórico com o experimental apresenta uma discrepância, esta diferença é atribuída a dificuldade do modelo em descrever variações suaves na região do gap e a presença de rugosidade na superfície do filme.



(a) Modelagem com DFT-PBE puro



(b) Modelagem com DFT-PBE com vacância de cobre



(c) Absorção PBE puro e com vacância comparado a absorção de Jobin-Yvon

Figura 99 – Tratamento ótico DFT-PBE para o filme fino eletrodepositado de Cu_2O como depositado em ph=10

No ajuste realizado com o modelo apresentado por Marcos e Larruquert (2016), como apresentado na seção 4.2.3.1, Fig. 101, onde é determinado uma expressão analítica

para a parte real e imaginária da função dielétrica do modelo de Tauc-Lorentz, o ajuste do espectros foi mais preciso. Com essa alteração no modelo de Tauc-Lorentz, a região próxima ao gap do material apresenta uma descrição melhor. Como resultado desse ajuste a espessura foi estimada em $1,51\mu m$ e a energia de gap em $E_g=2,4eV$.

O terceiro modelo utilizado para a função dielétrica, o de Tauc-Lorentz-Gauss, como apresentado na seção 4.2.4, foi utilizado na tentativa de melhor descrever a região próxima ao gap do Cu_2O , Fig. 102. Com o emprego desse modelo a espessura estimada foi de 1,49 μm e um gap de $E_g=2,2eV$.

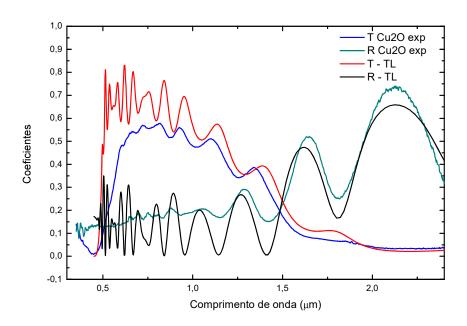


Figura 100 – Ajuste com o modelo de Tauc-Lorentz para o filme fino eletrodepositado de Cu_2O como depositado em (pH=10)

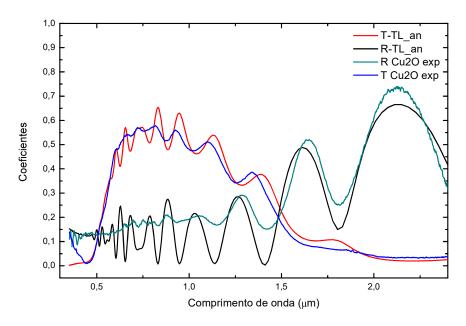


Figura 101 – Ajuste com o modelo analítico de Tauc-Lorentz para o filme fino eletrodepositado de Cu_2O como depositado em (pH=10)

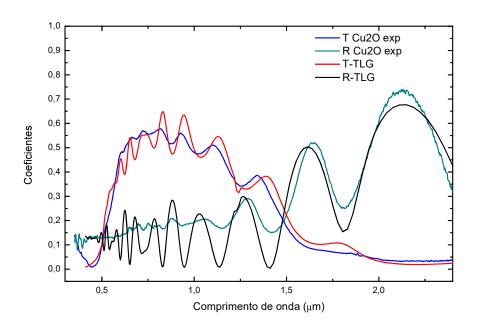


Figura 102 – Ajuste com o modelo analítico de Tauc-Lorentz-Gauss para o filme fino eletrodepositado de Cu_2O como depositado em (pH=10)

Os três modelos utilizados aqui para descrever o filme fino de Cu_2O não levam em consideração a rugosidade na superfície do filme, que aparecem nas imagens realizadas com o MEV e por AFM. No entanto, a rugosidade medida pela AFM varia entre 170 a 400 nm, enquanto o comprimento de onda varia de 500 a 2300 nm, o que explica que as interferências calculadas resultam na amplitude bem maior do que a medida experimentalmente sendo esse efeito maior nos curtos comprimentos de onda. Mas os modelos descrevem bem os

espectros de reflexão e transmissão do Cu_2O . A partir dos ajustes, os espectros de absorção do filme foram construídos, Fig. 103. Nos espectros de absorção construídos apenas o obtido no modelo de Tauc-Lorentz apresentou diferença na região de $0,5\mu m$ a $0,9\mu m$, a mesma região não bem definida pelo modelo.

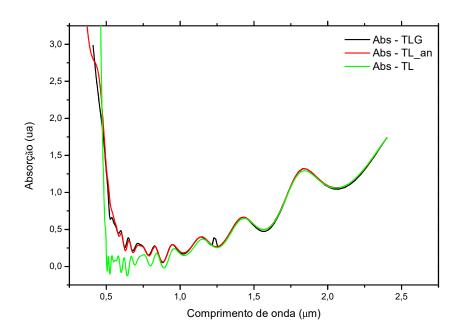


Figura 103 – Espectro de absorção obtido a partir dos modelos para o filme fino eletrodepositado de Cu_2O como depositado em (pH=10)

Partindo dos parâmetros otimizados para os modelos das funções dielétricas, construímos os gráficos para as funções dielétricas do filme fino de Cu_2O eletrodepositado em pH=10, estes podem ser vistas nas Figuras 104, 105 e 106.

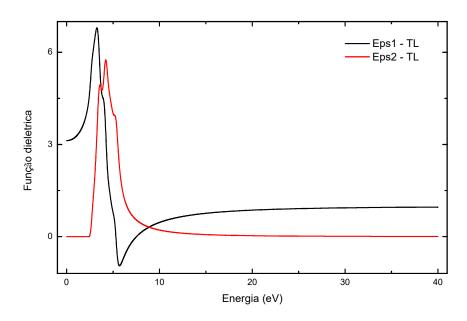


Figura 104 – Função dielétrica do modelo de Tauc-Lorentz para o filme fino eletrodepositado de Cu_2O como depositado em (pH=10)

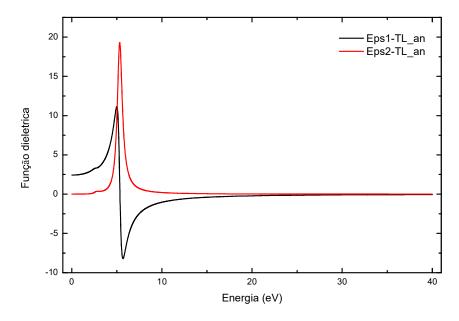


Figura 105 – Função dielétrica do modelo analítico de Tauc-Lorentz para o filme fino eletrodepositado de Cu_2O como depositado em (pH=10)

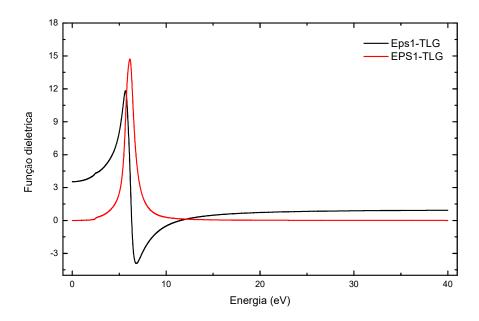


Figura 106 – Função dielétrica do modelo Tauc-Lorentz-Gauss para o filme fino eletrodepositado de Cu_2O como depositado em (pH=10)

No ajuste realizado com o modelo de Tauc-Lorentz a constante dielétrica para baixas frequências obtida foi de $\varepsilon(0)=3,1\,eV$, para o Tauc-Lorentz analítico $\varepsilon(0)=2,4\,eV$ e no modelo Tauc-Lorentz-Gauss foi de $\varepsilon(0)=3,5\,eV$. Os valores dos parâmetros obtidos nos ajustes para seus respectivos modelos podem ser vistos na Tabela 26.

Tabela 26 – Parâmetros obtidos com o ajuste dos espectros de transmissão e reflexão do filme fino de Cu_2O eletrodepositado em pH=10

		T.L	T.L.G.	T.L <i>an</i>	DFT-PBE puro	DFT-PBE VCu
	E_g (eV)	2,4	2,35	2,4	2,00	2,00
	$\mathrm{d}\;\mu m$	1,58	1,48	1,51	1,13	1,13
	$\varepsilon(0) \text{ (eV)}$	3,1	3,5	2,4	$6,\!14$	6,23
	A1 (eV)	28,000	18,14	17,044		
1	E1 (eV)	1,810	2,325	1,178		
1 osc.	C1 (eV)	0,042	0,270	0,040		
	a1	-	-	1		
	A2 (eV)	2,500	2,456	24,147		
9	E2 (eV)	2,75	6,407	2,588		
2 osc.	C2 (eV)	0,0263	1,231	0,261		
	$^{ m a2}$	- '		0,218		
	A3 (eV)	35,000	2,448	22,776		
9	E3 (eV)	2,860	6,406	1,011		
3 osc.	C3 (eV)	1,120	1,231	1,121		
	a3	-	_	1		
	A4 (eV)	25,000	2,456	$7,\!275$		
4	E4 (eV)	3,470	6,406	1,022		
4 osc.	C4 (eV)	0,786	1,232	0,786		
	a4	- ^	-	1		
	A5 (eV)	11,500	16,689	$3,2x10^{-40}$		
J	E5 (eV)	4,190	$6,\!197$	4,158		
5 osc.	C5 (eV)	0.721	0,753	0,722		
	a5	_	_	0,124		
	A6 (eV)	8,000	0,020	$4,5x10^{-36}$		
_	E6 (eV)	4,750	5,176	4,738		
6 osc.	C6 (eV)	1,125	1,178	1,125		
	a6		-	0,016		
	A7 (eV)	3,500	11,025	43,434		
_	E7 (eV)	5,310	5,842	5,310		
7 osc.	C7 (eV)	0,680	0,661	0,680		
	a7	-,	-,	$2,0x10^{-44}$		
	AL1 (eV)	<u>-</u>	3,262	<u>-</u>		
Osc. Lorentz	EL1 (eV)	<u>-</u>	0,999	_		
obel Boronez	CL1 (eV)	<u>-</u>	$1,04 \times 10^{-1}$	_		
	AG1 (eV)	<u>-</u>	1,042	_		
Osc. Gaus	EG1 (eV)	_	5,554	_		
ose. Guas	CG1 (eV)	_	2,094	_		
	CG1 (CV)	II -	4,004			

7.4.9.3 Caracterização ótica do filme fino eletrodepositado e recozido a $200^{o}C$

Na Fig. 107, estão representados os espectros de transmissão e reflexão para o filme recozido a $200^{\circ}C$, juntamente com os ajustes realizados com o modelo de Tauc-Lorentz. No procedimento, a espessura do filme foi estimada em $1,71\mu m$ e a energia de gap em $E_g=2,1\,eV$. No ajuste realizado com o modelo analítico de Tauc-Lorentz, Fig. 108, a espessura estimada foi de $1,78\mu m$ e uma energia de gap de $E_g=2,2\,eV$ e no ajuste com o modelo Tauc-Lorentz-Gauss, Fig. 109, a espessura encontrada foi de $1,84\mu m$ e um gap de $E_g=2,23\,eV$. Os espectros de absorção obtidos com os modelos está representado na Fig. 110.

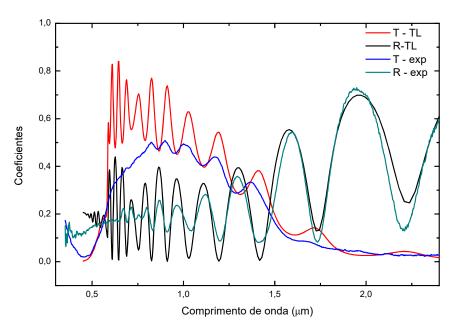


Figura 107 – Ajuste com o modelo de Tauc-Lorentz para o filme fino eletrodepositado recozido a $200^{o}C$ com os modelos empíricos para a função dielétrica

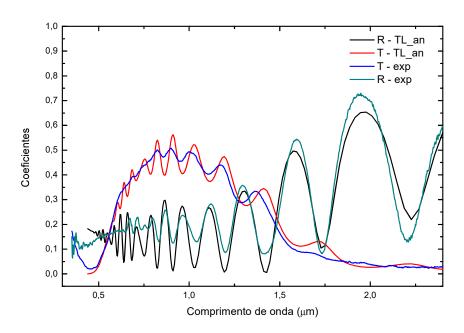


Figura 108 — Ajuste com o modelo analítico de Tauc-Lorentz para o filme fino eletrodepositado recozido a 200^oC com os modelos empíricos para a função dielétrica

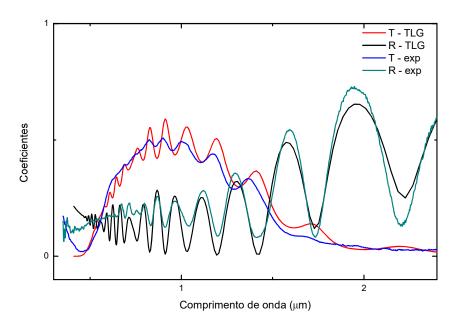


Figura 109 — Ajuste com o modelo analítico de Tauc-Lorentz-Gauss para o filme fino eletrodepositado recozido a 200^oC com os modelos empíricos para a função dielétrica

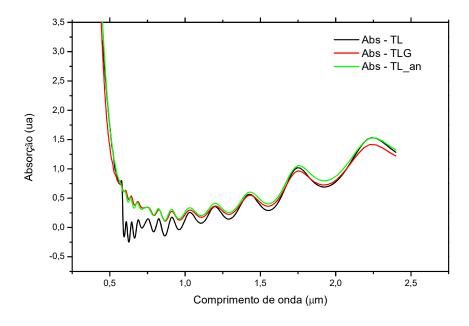


Figura 110 – Espectro de absorção obtido a partir dos modelos para o filme fino eletrodepositado recozido a $200^{o}C$ com os modelos empíricos para a função dielétrica

Analisando os gráficos das funções dielétrica para os modelos encontramos a constante dielétrica para baixa frequências 4,24 eV, 2,9 eV e 3,61 eV para os modelos Tauc-Lorentz, Tauc-Lorentz analítico e Tauc-Lorentz-Gauss, respectivamente. Os gráficos das funções dielétricas recuperadas pode ser vistos na Figuras 111, 112 e 113.

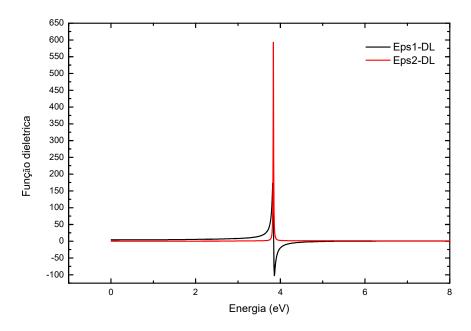


Figura 111 – Função dielétrica do modelo de Tauc-Lorentz para o filme fino eletrodepositado recozido a $200^{o}C$ com os modelos empíricos para a função dielétrica

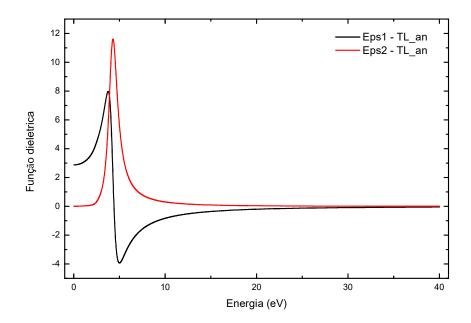


Figura 112 – Função dielétrica do modelo analítico de Tauc-Lorentz para o filme fino eletrodepositado recozido a 200^oC com os modelos empíricos para a função dielétrica

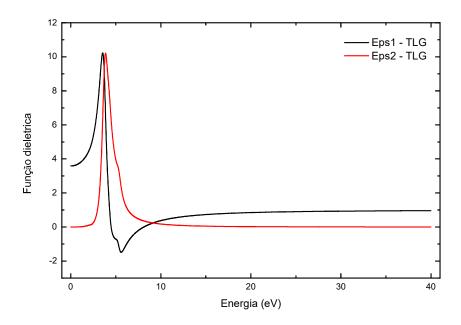


Figura 113 – Função dielétrica do modelo Tauc-Lorentz-Gaus para o filme fino eletrodepositado recozido a $200^{o}C$ com os modelos empíricos para a função dielétrica

Os valores dos parâmetros obtidos com os ajustes dos espectros de transmissão e reflexão para o filme recozido a $200^{\circ}C$, estão representados na Tabela 27. Na otimização realizada com o modelo de Tauc-Lorentz, os parâmetros do oscilador 6, foram zerados, mostrando que com o recozimento apenas 7 osciladores foram necessários para a convergência. No emprego do modelo Tauc-Lorentz analítico apenas 4 osciladores foram necessários.

Tabela 27 — Parâmetros obtidos com o ajuste dos espectros de transmissão e reflexão do filme fino recozido a $200^{o}C$

		T.L	T.L.G.	T.L <i>an</i>
	E_g	2,1	2.2	2,2
	d	1,70	$1,\!84$	1,78
	$\varepsilon(0) \text{ (eV)}$	4,24	3,61	2,90
	A1 (eV)	40,000	27,062	$25,\!158$
1 osc.	E1 (eV)	2,116	1,804	$1,\!059$
1 OSC.	C1 (eV)	0,044	0,042	0,041
	a1	-	-	$0,\!886$
	A2 (eV)	1,382	$15,\!217$	$73,\!896$
2 osc.	E2 (eV)	6,206	3,784	1,000
Z OSC.	C2 (eV)	36,636	0,853	$0,\!261$
	a2	-	-	$0,\!826$
	A3 (eV)	10,566	15,218	0,000
3 osc.	E3 (eV)	3,773	3,784	0,000
o osc.	C3 (eV)	8,071	0,853	0,000
	a3	-	-	0,000
	A4 (eV)	38,582	15,217	$24,\!307$
4 osc.	E4 (eV)	6,472	3,784	$2,\!314$
4 080.	C4 (eV)	46,030	0,853	0,786
	a4	-	-	$0,\!280$
	A5 (eV)	0,000	6,955	0,000
5 osc.	E5 (eV)	0,000	$4,\!275$	0,000
o osc.	C5 (eV)	0,000	0,730	0,000
	a5	-	-	0,000
	A6 (eV)	37,461	$4,\!897$	$60,\!346$
6 osc.	E6 (eV)	3,834	4,774	4,239
o osc.	C6 (eV)	0,012	$1,\!131$	$1,\!126$
	a6	-	-	$0,\!026$
	A7 (eV)	23,261	2,204	0,000
7 osc.	E7 (eV)	1,979	5,311	0,000
r osc.	C7 (eV)	46,140	0,682	0,000
	a7	-	-	0,000
	A8 (eV)	38,634	_	0,000
8 osc.	E8 (eV)	1,793	_	0,000
o osc.	C8 (eV)	3,931	_	0,000
	a8	-	-	0,000
	AL1 (eV)		$1,\!697e -7$	-
Osc. Lorentz	EL1 (eV)		2,000	_
	CL1 (eV)		0,293	-
	AG1 (eV)		0,212	_
Osc. Gaus	EG1 (eV)		3,003	-
	CG1 (eV)		1,162	-

7.4.9.4 Caracterização ótica do filme fino eletrodepositado e recozido a $300^{\circ}C$

Para o filme recozido a $300^{\circ}C$ foram obtidas as espessuras de $1,61\mu m,\,1,75\mu m$ e $1,72\mu m,\,$ com a energias de gap $1,70eV,\,2,1eV$ e 1,97eV para os modelos Tauc-Lorentz, Tauc-Lorentz analítico e Tauc-Lorentz-Gauss, respectivamente.

No ajuste realizado com o modelo de Tauc-Lorentz, Fig. 114, para os espectros óticos, o espectro de reflexão teórico apresentou concordância com o experimental. No entanto, a concordância do espectro de transmissão teórico com o experimental apresenta uma discrepância significativa.

Durante a rotina de otimização, foi necessário a introdução de 8 osciladores de Lorentz no modelo de Tauc-Lorentz, para que os cálculos convergissem nas otimizações. Por outro lado, os modelos Tauc-Lorentz analítico, Fig. 115, e Tauc-Lorentz-Gauss, Fig.

116, apresentaram melhores ajustes dos espectros teóricos com os experimentais.

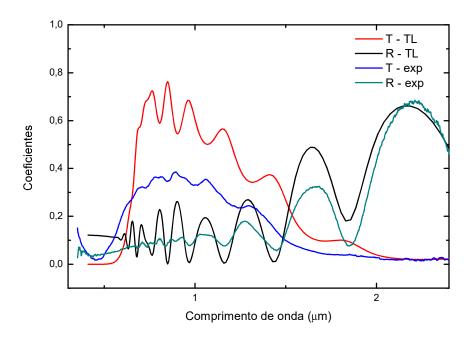


Figura 114 – Ajuste com o modelo de Tauc-Lorentz para o filme fino eletrodepositado recozido a $300^{o}C$ com os modelos empíricos para a função dielétrica

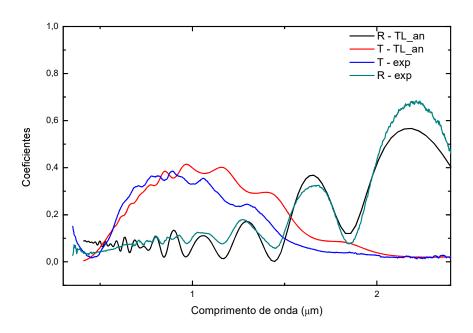


Figura 115 – Ajuste com o modelo analítico de Tauc-Lorentz para o filme fino eletrodepositado recozido a $300^{\circ}C$ com os modelos empíricos para a função dielétrica

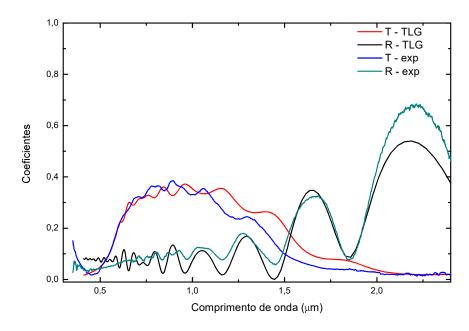


Figura 116 – Ajuste com o modelo analítico de Tauc-Lorentz-Gauss para o filme fino eletrodepositado recozido a $300^{o}C$ com os modelos empíricos para a função dielétrica

As absorções recuperadas do filme através dos ajustes podem ser vistas na Fig. 117. Dos modelos utilizados, o de Tauc-Lorentz, apresentou uma variação diferente do obtido com os outros modelos utilizados, na região de $0,3\mu m$ a $1,0\mu m$.

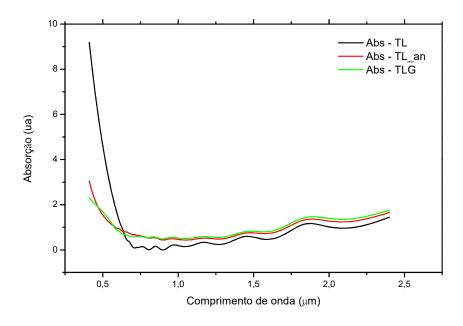


Figura 117 — Espectro de absorção obtido a partir dos modelos para o filme fino eletrodepositado recozido a 300^oC com os modelos empíricos para a função dielétrica

A dificuldade na descrição do filmes recozido a $200^{o}C$ pelo modelo de Tauc-Lorentz

também ficou transparente no gráfico da função dielétrica construído com os parâmetros da otimização, Fig. 118. O comportamento da parte imaginária da função dielétrica, não se assemelha ao esperado, quando comparado com os resultados obtidos com os modelo Tauc-Lorentz analítico na Fig. 119 e Tauc-Lorentz-Gauss na Fig. 120.

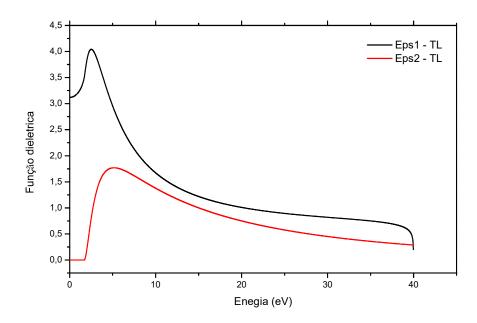


Figura 118 – Função dielétrica do modelo de Tauc-Lorentz para o filme fino eletrodepositado recozido a $300^{\circ}C$ com os modelos empíricos para a função dielétrica

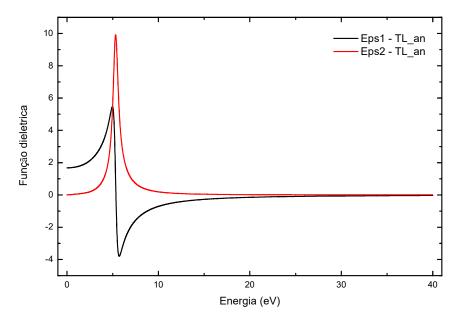


Figura 119 – Função dielétrica do modelo analítico de Tauc-Lorentz para o filme fino eletrodepositado recozido a $300^{o}C$ com os modelos empíricos para a função dielétrica

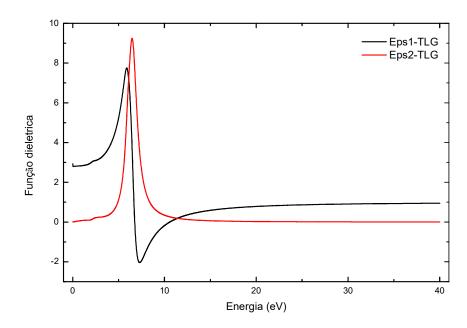


Figura 120 — Função dielétrica do modelo Tauc-Lorentz-Gaus para o filme fino eletrodepositado recozido a $300^{o}C$ com os modelos empíricos para a função dielétrica

As constantes dielétricas obtidas para os modelos e os parâmetros otimizados dos osciladores estão representados na Tabela 28. Nesta tabela também estão representados os osciladores utilizados para a otimização dos ajustes. Na otimização realizada com o modelo de Tauc-Lorentz analítico foram necessários apenas 3 osciladores para a convergência dos cálculos, por outro lado, mesmo com os 8 osciladores o modelo Tauc-Lorentz não obteve um ajuste tão próximo para a curva do espectro de transmissão.

Tabela 28 — Parâmetros obtidos com o ajuste dos espectros de transmissão e reflexão do filme fino recozido a $300^{o}C$

		T.L	T.L.G.	T.L <i>an</i>
	E_g	1,7	1,97	2,1
	d	1,61	1,72	1,75
	$\varepsilon(0) \text{ (eV)}$	3,11	2,84	1,7
	A1 (eV)	0,002	33,219	0,000
1 000	E1 (eV)	5,916	1,655	0,000
1 osc.	C1 (eV)	38,041	0,261	0,000
	a1	-	-	0,000
	A2 (eV)	62,130	$7,\!374$	0,001
2 osc.	E2 (eV)	3,677	6,499	1,110
Z OSC.	C2 (eV)	49,764	1,218	0,261
	a2	-	-	0,995
	A3 (eV)	1,288	7,373	0,000
3 osc.	E3 (eV)	1,015	6,499	0,000
o osc.	C3 (eV)	49,976	1,218	0,000
	a3	-	-	0,000
	A4 (eV)	6,783e-05	$7,\!374$	0,000
4 osc.	E4 (eV)	1,961	6,499	0,000
4 OSC.	C4 (eV)	49,539	1,218	0,000
	a4	-	-	0,000
	A5 (eV)	5,686	0,336	0,000
5 osc.	E5 (eV)	4,277	6,019	0,000
o osc.	C5 (eV)	47,619	0,698	0,000
	a5	-	-	0,000
	A6 (eV)	0,221	$0,\!119$	0,000
6 osc.	E6 (eV)	1,000	6,059	0,000
o osc.	C6 (eV)	27,381	1,082	0,000
	a6	-	-	0,000
	A7 (eV)	99,405	1,352	$11,\!166$
7 osc.	E7 (eV)	6,500	6,000	5,310
r osc.	C7 (eV)	49,999	0,635	0,681
	a7	-	-	1,000
	A8 (eV)	21,592	-	15,722
8 osc.	E8 (eV)	5,046	-	$5,\!310$
o osc.	C8 (eV)	47,102	-	0,681
	a8	-	-	$4,\!32e\!-\!9$
	AL1 (eV)	-	0,002	-
Osc. Lorentz	EL1 (eV)	-	2,000	-
	CL1 (eV)	-	$0,\!109$	-
	AG1 (eV)	-	$0,\!321$	-
Osc. Gaus	EG1 (eV)	-	$0,\!418$	-
	CG1 (eV)	-	2,445	-

7.4.9.5 Caracterização ótica do filme fino eletrodepositado e recozido a $400^{o}C$

7.4.9.5.1 Ajuste com o modelo DFT-PBE+U

O filme recozido em $400^{\circ}C$ apresentou a mudança completa de fase de Cu_2O para CuO como já comprovado pelas medidas Raman. Baseado nisso, os espectros de transmissão e reflexão desse filme fino foi otimizado usando o modelo para a função dielétrica dos calculos DFT-PBE+U com a correção de U=6 eV. Entre os valores de correção de Hubard empregados, este foi o que melhor ajustou os espectros teóricos aos experimentais. Os Espectros experimentais e os teóricos podem ser visto na Fig. 121.

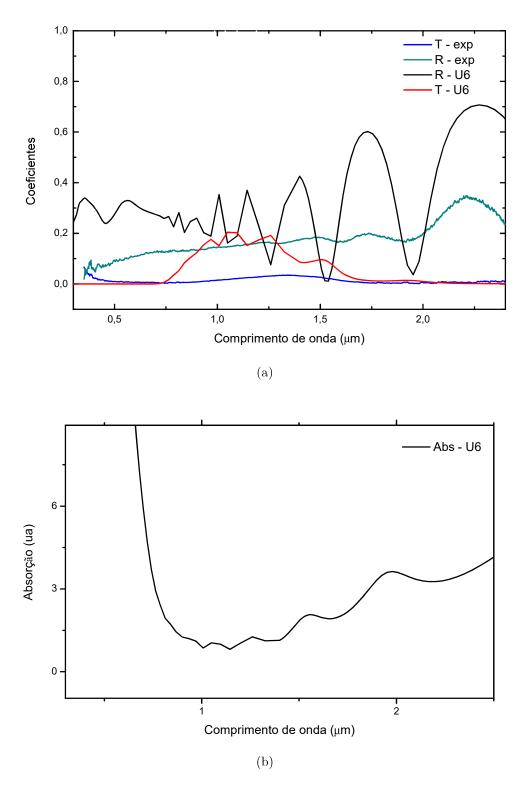


Figura 121 – Resultados óticos realizados com o DFT-PBE+U com U=6, realizado no filme recozido a $400^{o}C$

7.4.9.5.2 Ajustes com os modelos empíricos para a função dielétrica

Os espectros de transmissão e reflexão experimentais do filme recozido a $400^{o}C$ foram modelados apenas com os modelos de Tauc-Lorentz analítico e Tauc-Lorentz-Gauss,

pois o ajuste dos parâmetros do modelo convencional de Tauc-Lorentz não convergiu durante as otimizações simultâneas. Os resultados dos espectros teóricos otimizados simultaneamente podem ser vistos nas Figuras 122 e 123. Com o modelo analítico de Tauc-Lorentz, foi estimada uma espessura 1,28 μ m e um gap de $E_g=1\,eV$. No modelo de Tauc-Lorentz-Gauss a espessura estimada foi de 1,24 μ m e um gap de $E_g=1,0\,eV$. As absorções obtidas com os dois modelos estão representadas na Fig. 124.

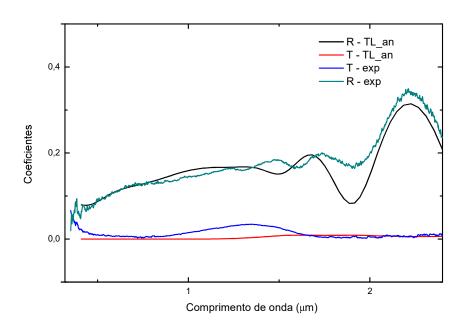


Figura 122 – Ajuste realizado com o modelo Tauc-Lorentz analítico

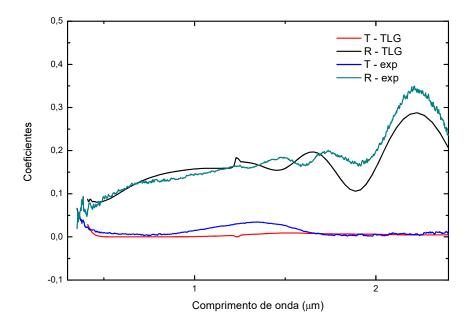


Figura 123 – Ajuste realizado com o modelo Tauc-Lorentz-Gauss

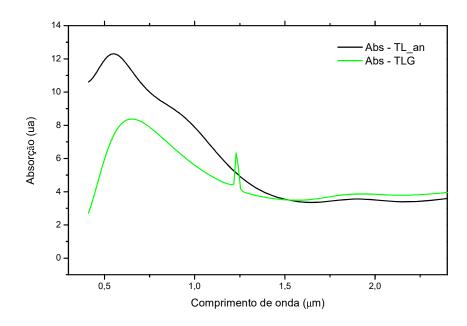


Figura 124 – Absorção dos modelos Tauc-Lorentz analítico e Tauc-Lorentz-Gauss

Recuperando a função dielétrica gerada pelos parâmetros otimizados, Fig. 125 e 126, encontramos $\varepsilon(0) = 4 \, eV \, e \, \varepsilon(0) = 5, 3 \, eV$, para os modelos, respectivamente.

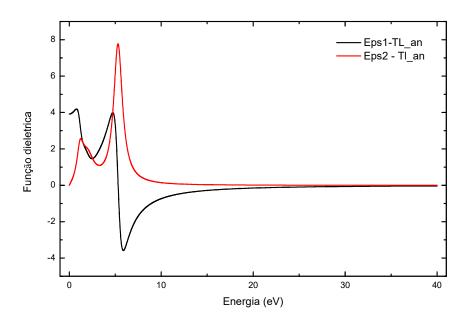


Figura 125 – Função dielétrica do modelo analítico de Tauc-Lorentz analítico

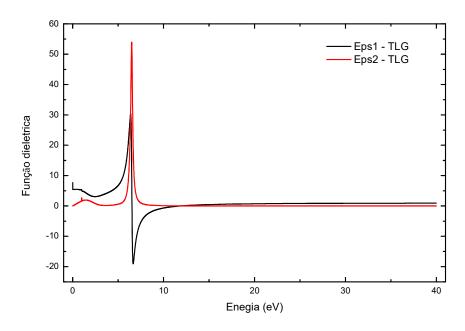


Figura 126 – Função dielétrica do modelo analítico de Tauc-Lorentz-Gauss

Os dados obtidos com o processo de modelagem para o filme fino recozido a $400^{o}C$ estão representados na Tabela 29.

Tabela 29 — Parâmetros obtidos com o ajuste dos espectros de transmissão e reflexão do filme fino recozido a $400^{o}C$

		T.L.G.	$T.L._an$	DFT-PBE+U
	E_g (eV)	1,0	1,0	
	$d(\mu m)$	1,24	1,28	1,18
	$\varepsilon(0)$ (eV)	5,3	4	6,5
	A1 (eV)	2,048	85,120	
1	E1 (eV)	1,013	1,148	
1 osc.	C1 (eV)	0,350	0,040	
	al `		0,39	
	A2 (eV)	1,040	5,621	
9	E2 (eV)	6,448	1,822	
2 osc.	C2 (eV)	0,627	0,262	
	a2		0,61	
	A3 (eV)	1,040	1,083	
9	E3 (eV)	6,448	$2,\!173$	
3 osc.	C3 (eV)	0,627	1,121	
	a3		0,016	
	A4 (eV)	1,040	0,965	
4	E4 (eV)	6,448	1,885	
4 osc.	C4 (eV)	0,627	0,785	
	a4	-	0,86	
	A5 (eV)	9,191	7,165	
5 osc.	E5 (eV)	$6,\!358$	1,496	
o osc.	C5 (eV)	0,346	0,72	
	a5	=	0,87	
	A6 (eV)	0,035	0,013	
6 osc.	E6 (eV)	4,916	4,712	
o osc.	C6 (eV)	1,108	$1,\!126$	
	a6	=	0,21	
	A7 (eV)	8,211	$0,\!607$	
7 osc.	E7 (eV)	$5,\!876$	5,016	
7 OSC.	C7 (eV)	0,564	0,680	
	a7	-	$0,\!58$	
	A8 (eV)	-	12,934	
8 osc.	E8 (eV)	_	5,309	
o osc.	C8 (eV)	=	0,681	
	a8	-	0,23	
	AL1 (eV)	4,706	-	
Osc. Lorentz	EL1 (eV)	1	-	
	CL1 (eV)	$1,9x10^{-5}$	=	
	AG1 (eV)	1,955	=	
Osc. Gauss	EG1 (eV)	1,435	=	
	CG1 (eV)	1,046	-	

7.4.10 Estimativa da fotocorrente

A determinação da fotocorrente utilizando contatos diretos sobre os filmes eletrodepositados apresentou problemas nos contatos, em virtude da alta resistência dos filmes, inviabilizando as medidas. A alternativa de contorno empregada foi a realização da estimativa da fotocorrente dos filmes dentro da solução eletrolítica de NaOH.

Para a realização das medida os filmes foram submetidos a um potencial constante de -0,01V e em seguida a luz incidente foi posta para oscilar com um período médio de 10s, alternando em ligada e desligada. As curvas de variação da corrente que percorre o filme em função da incidência de luz, para os filmes como depositado e os recozidos podem ser visto na Fig. 127.

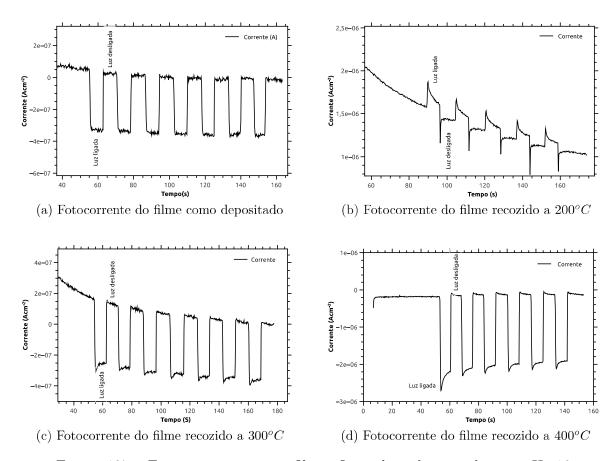


Figura 127 – Fotocorrente para os filmes finos eletrodepositados em pH=10

Os valores das variações de corrente em modulo estão representados na tab. 30. Com os valores obtidos para uma mesma radiação incidente, é possível perceber que com o aumento da temperatura de recozimento os valores de variação de corrente também vão aumentando. Para o filme como depositado, correspondendo a fase pura de Cu_2O , foi obtida uma variação em corrente de $0,37\mu Acm^{-2}$ em contrapartida o maior valor obtido de $2,5\mu Acm^{-2}$, corresponde ao do filme recozido a $400^{\circ}C$ de fase CuO.

Tabela 30 – Valores de variação de corrente obtidos para os filmes finos eletrodepositados em pH=10

	Filmes	Variação da corrente $\mu A cm^{-2}$
1	Como depositado	0,37
2	Como depositado Recozido a 200°C	0,30
3	Recozido a $300^{o}C$	$0,\!45$
4	Recozido a $400^{o}C$	$2,\!50$

A resposta apresentada pelos filmes a incidência de radiação luminosa, variação da corrente, indica que os filmes crescidos neste trabalho apresentam potencial para a aplicação em células solares. Fica evidente que tanto a fase Cu_2O e CuO obtidas neste trabalho são fortes candidatos para aplicações em dispositivos fotovoltaicos.

7.4.11 Determinação do tipo de portadores

A determinação do tipo de portadores de carga foi realizada utilizando o método da ponta quente. Para os filmes eletrodepositados e recozidos todas apresentaram uma semicondutividade do tipo-p.

7.4.12 Determinação da concentração de portadores

Os filmes finos eletrodepositados tiveram as suas concentrações de portadores estimadas utilizando a técnica Mott-Schottky. Para a realização da técnica foi utilizada uma solução eletrolitica de 1M de NaOH com o potencial variando de -0,4V a 0,4V, para todos os filmes. Os filmes foram submetidos as medidas com a frequência de 100Hz. Os gráficos contendo os resultados das medidas com Mott-Schottky podem ser vistos na Fig. 128. Um primeiro resultado que pode ser identificado com os gráficos da Fig. 128 é a inclinação decrescente das retas obtidas, indicando que os filmes finos são semicondutores do tipo-p.

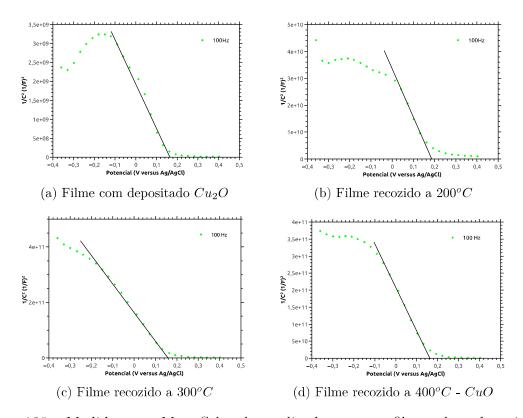


Figura 128 – Medidas com Mott-Schottky realizadas para os filmes eletrodepositados

Para a determinação da concentração de portadores, a constante dielétrica utilizada para os filmes foram as determinadas na modelagem ótica dos espectros de transmissão e reflexão. Os valores dos *flat band* potencial e das concentrações de portadores estimadas para cada filme podem ser vistos na Tabela 31.

Tabela 31 — Parâmetros obtidos com a técnica Mott-Schottky para os filmes eletrodepositados

	T.L.	T.L.G.	TL-an	DFT-PBE-Puro	DFT-PBE-VCu
Filme: Cu_2O $\varepsilon(0)$ $N_d \ cm^{-3}$ $V_f = 0.19 \ V \ vs. \ Ag/AgCl$	$\begin{array}{c c} 3,1\\ 3,786\times10^{19} \end{array}$	$3,5$ $3,353 \times 10^{19}$	2,4 4,890x10 ¹⁹	6,14 1,911x10 ¹⁹	6,23 1,884x10 ¹⁹
Filme: recozido a $200^{o}C$ $\varepsilon(0)$ N_{d} cm^{-3} V_{f} =0,21 V vs. Ag/AgCl	$\begin{vmatrix} 4,24 \\ 1,801 \times 10^{18} \end{vmatrix}$	$3,61 \\ 2,115 \times 10^{18}$	$2,90 \\ 2,633 \times 10^{18}$		
Filme: recozido a $300^{\circ}C$	$\begin{vmatrix} 3,11 \\ 2,874 \times 10^{17} \end{vmatrix}$	$2,84 \\ 3,148 \times 10^{17}$	$^{1,7}_{5,258\times10^{17}}$		
Filme: recozido a $400^{o}C$ $\varepsilon(0)$ N_{d} cm^{-3} V_{f} =0,185 V vs. Ag/AgCl		$5,3 \\ 2,082 \times 10^{17}$	$4.0 \\ 2.759 \times 10^{17}$	DFT-PBE-U6 6,5 1,698x10 ¹⁷	

Parte IV

Discussão dos resultados e conclusões

8 Discussão dos Resultados

8.1 Técnicas de crescimento

Neste trabalho, quatro técnicas de crescimento de filmes finos de óxidos de cobre foram realizadas: Tratamento térmico, Sputtering, SILAR e Eletrodeposição. Dentre as várias técnicas disponíveis para o crescimento do óxido de cobre estas foram escolhidas com base na sua fácil aplicabilidade e qualidade dos filmes finos crescidos como já citados na literatura.

Na primeira técnica empregada, o Tratamento Térmico, no qual a fase CuO de oxidação do cobre foi crescida sobre um pequeno substrato de cobre metálico, duas rotas de crescimento foram adotadas. Na primeira rota os substratos foram submetidos a uma temperatura de $400^{\circ}C$ durante 10 minutos e na segunda os substratos foram submetidos a um choque térmico com pico em $400^{\circ}C$, para ativar o crescimento do óxido.

A primeira caracterização realizada nos filmes crescidos por este método foi a espectroscopia Raman. Na caracterização Raman realizada nos filmes crescidos com a primeira rota, apenas a fase CuO foi identificada pela presença dos picos $A_g = 291cm^{-1}$, $B_{1g} = 340cm^{-1}$ e $B_{2g} = 624cm^{-1}$. No entanto, para a segunda rota foi identificada a presença das duas fases do óxido. A fase Cu_2O foi identificada pela presença dos picos $2E_u$ e T_{2g} , um pico de segunda ordem e o modo ativo Raman da cuprita.

Apesar dos bons resultados conseguidos no crescimento da fase CuO, obtidos com o método, a aderência dos filmes ao substrato metálico de cobre após o resfriamento apresentou problemas. Os filmes ficaram quebradiços e soltaram dos substratos, como apresentado na imagem da fig. 52. A não aderência dos filmes conseguidos neste trabalho, após o resfriamento, inviabilizou a utilização do método de tratamento térmico para o crescimento do óxido de cobre na fase CuO diretamente sobre um substrato de cobre.

No emprego da técnica de crescimento de filmes finos por Sputtering, a ideia central era a deposição de cobre sobre um substrato de vidro e em seguida o seu recozimento no forno para o crescimento do óxido de cobre. No entanto, durante o procedimento de deposição a presença de oxigênio acabou formando CuO molecular sobre os substratos de vidro. As caracterizações realizadas com Raman, MEV, EDS e ótica, comprovaram a formação da fase CuO molecular, com já discutido na seção 7.2.

Apesar da formação da fase CuO durante o procedimento de deposição na câmara do Sputtering, a entrada de oxigênio durante o processo de deposição não é controlada. O não controle do processo de oxidação dentro da câmara do Sputtering inviabiliza o emprego do método para o crescimento de nossos filmes. Pois, sem o controle das condições

de crescimento, o controle das características dos filmes crescidos ficam comprometidos.

Com a técnica SILAR, foram crescidos filmes finos de Cu_2O . Três rotas de deposição foram realizados durante o emprego desta técnica, foram crescidos filmes com 10, 15 e 34 ciclos de deposições. Na caracterização realizada com a espectroscopia Raman nos filmes finos de 10 ciclos, foi identificada a presença das duas fases do óxido $(Cu_2O \ e \ CuO)$, onde o pico $A_q = 272cm^{-1}$ apontou a presença da fase CuO.

Nos espectros Raman dos filmes de 15 e 34 ciclos, também foram identificados os picos $A_g = 272 cm^{-1}$, nos espectros. Mostrando que mesmo com o aumento do número de ciclos a presença das duas fases está presente. Nas imagens de MEV é possível identificar que a superfície dos filmes apresenta formação granular. No entanto, nos mapas realizados com o filme de 15 ciclos foi detectado a formação de cobre metálico sobre a superfície do filme.

As medidas de DRX realizadas no filme de 15 ciclos ficou comprometida, pois, a pouca espessura do filme, aliada a profundidade de penetração do DRX, possibilitou a detecção do substrato de vidro. Apesar da dificuldade encontrada na medida, dois picos referentes a fase Cu_2O foram detectados, os picos $2\theta = 36,650^{\circ}$ e $2\theta = 42,612^{\circ}$, correspondentes aos planos (111) e (200). A presença de picos referentes a fase CuO, não foram detectadas por DRX.

Durante o procedimento de crescimento dos filmes, aumentando o número de ciclos de deposições, foi percebido que os filmes apresentaram descamação, prejudicando a aderência e a uniformidade dos filmes. Portanto, apesar da técnica SILAR ser um método simples e de baixo custo, o seu emprego para o crescimento de filmes finos de boa qualidade necessita de mais aprimoramento dos passos da técnica.

A técnica de eletrodeposição foi utilizada para realizar o crescimento de filmes finos de Cu_2O sobre um substrato condutor, que em nosso caso foi utilizado o SnO_2 : F. A determinação do pH e do potencial de deposição foi investigado através da voltametria cíclica na solução eletrolítica em temperatura ambiente, utilizando um eletrodo de referência, o eletrodo de carbono vítreo.

Os pH=9, 10, 11 e 12,8 foram testados. Dentre eles, foram identificados picos de redução do cobre para os pH=9 e pH=10. Para a solução com pH=9, a região compreendida entre -0,10 V e -0,65 V, proporciona a redução do Cu^{2+} para Cu^{+} . Enquanto que para a solução com pH=10 a região é determinada como sendo de -0,2V a -0,86V. Os resultados para as voltametrias realizadas para os diferentes valores de pH foi apresentado na fig. 68.

A identificação destes dois valores de pH como candidatos para a deposição ainda não é o suficiente para a escolha definitiva da rota de deposição. Pois, o controle do processo de deposição é fundamental na qualidade dos filmes crescidos. Outro parâmetro de controle investigado foi o transiente de corrente, apresentado nas figuras 70 e 71, para pH=9 e

pH=10, respectivamente. Através dos transientes é possível perceber que a deposição realizada com o pH=9, não apresenta um comportamento uniforme ao longo de todo o processo.

As variações irregulares de corrente apresentada na fig. 70, para a solução com pH=9, sinalizam um aumento de deposição de material, que pode indicar a formação de cluster de cobre metálico sobre a superfície dos filmes crescidos. Por outro lado, no transiente observado na fig. 71, para a solução em pH=10, após o pico de nucleação não é exibida novas regiões de nucleação ao longo do processo.

Os filmes eletrodepositados com pH=9 e pH=10, foram caracterizados com a espectroscopia Raman. Nos resultados obtidos os filmes crescidos em pH=9 apresentaram a presença das duas fases (Cu_2O e CuO). No entanto, os filmes crescidos com pH=10 apesentaram picos referentes apenas a fase Cu_2O .

Nas medidas realizadas com o DRX, os filmes que foram crescidos em pH=9, não apresentaram picos referentes a fase CuO. O filme crescido em pH=10 também não apresentou a presença de picos referentes a fase CuO.

Entre todas as técnicas empregadas neste trabalho, a Eletrodeposição, foi a que apresentou os melhores resultados na produção dos filmes finos de óxido de cobre na fase Cu_2O . Após a determinação dos melhores parâmetros para a deposição, alguns filmes finos de Cu_2O foram recozidos em diferentes temperaturas. Na fig. 129, está representada a imagem de um dos filmes como depositado em pH=10.



Figura 129 – Foto do filme fino de Cu_2O como depositado em pH=10

8.2 Modelagem Teórica

Os cálculos de primeiros princípios foram realizados com o objetivo de levantar as características das fases de oxidação do cobre Cu_2O e CuO, sem e com vacâncias de cobre. Para a realização dos cálculos foi utilizando a Teoria do Funcional da Densidade DFT com o funcional PBE, para a fase Cu_2O e DFT-PBE+U para a fase CuO.

Na estimativa da energia de gap para a fase Cu_2O , o potencial PBE utilizado subestima o gap para essa fase do óxido de cobre, determinando um gap de 0,5 eV, contra

o reportado em trabalhos experimentais de 2,2 eV. Por outro lado, na fase CuO o valor da energia de gap experimental, reportados na literatura entre 1,2 e 1,9 eV, foi resgatado em nossos cálculos utilizando a correção de Hubbard. (YOUNG; SCHWARTZ, 1969)

A descrição da densidade de estados das fases Cu_2O e CuO, apresentaram concordância com os resultados experimentais e com nossos resultados de medidas de XPS, quanto a descrição dos estados presentes na estrutura. Nos cálculos realizados na fase Cu_2O considerando a vacância de cobre, o surgimento de um estado na banda de valência, elucida a semicondutividade do tipo-p. A representação da densidade de estados obtida considerando a vacância de 3% de cobre pode ser vista na fig. 40.

Os cálculos das estruturas eletrônicas revelaram que a fase Cu_2O apresenta banda de gap direto e a fase CuO banda de gap indireto. Tanto os cálculos da densidade de estados e estrutura eletrônica, revelaram que ambas as fases apresentam energia de gap dentro da faixa de aplicação em sistemas fotovoltaicos.

Os valores das constantes dielétricas para as duas fases de oxidação do cobre obtidas nos cálculos estão representadas na tabela 32.

Tabela 32 – Valores das constantes dielétricas obtidas com o DFT para as duas fases de oxidação

	Método	Constante dielétrica $\varepsilon(0)$
Cu_2O Puro	DFT+PBE	6,14
Cu_2O Vacância de 3%	DFT+PBE	6,23
CuO	DFT+PBE+U	$6,\!50$

8.3 Detalhes específicos dos filmes finos de Cu_2O eletrodepositados

Com a consolidação do método de eletrodeposição para a produção dos filmes finos de Cu_2O , com a solução em pH=10 e potencial de deposição de -0,4 V, foram crescidos filmes finos homogêneos de Cu_2O e alguns destes filmes foram recozidos em $200^{\circ}C$, $300^{\circ}C$ e $400^{\circ}C$, para a obtenção da fase CuO.

Nos resultados Raman dos filmes finos de Cu_2O como depositado e recozidos, apresentados na fig. 75, é possível identificar o processo de migração da fase Cu_2O para a fase CuO em função da temperatura. Ao longo dos gráficos é notório o desaparecimento de picos referentes a fase CuO e o surgimento de picos referentes a fase CuO. O filme recozido a temperatura de $400^{\circ}C$, migrou completamente para a fase CuO.

A mudança de fase ocorrida nos filmes finos eletrodepositados e recozidos, também foi detectada com as medidas realizadas no DRX, através do surgimento dos picos referentes

a fase CuO, nos espectros medidos. Para o filme recozido a $400^{\circ}C$, o padrão DRX encontrado revela um filme fino de CuO homogêneo.

Para estudar de maneira apropriada as propriedades eletrônicas e óticas dos filmes eletrodepositados realizamos medidas de XPS e espectroscopia ótica. Fizemos comparação desses resultados experimentais com os resultados teóricos.

8.3.1 Comparação de XPS, Banda de Valência e DOS

Os filmes como depositado Cu_2O , recozido a $300^{\circ}C$ e recozido a $400^{\circ}C$, todos obtidos com a solução em pH=10, foram levados ao XPS. Nas medidas realizadas os resultados de XPS comprovaram que o filme como depositado apresenta apenas a fase Cu_2O , no filme recozido a 300° a presença da fase CuO foi detectada e no filme recozido a $400^{\circ}C$ a mudança completa de fase do filme foi confirmada.

A comparação entre a banda de valência medida no XPS e a DOS com vacância obtida com DFT-PBE, para o filme como depositado é razoável, fig. 130a. No entanto, para os filmes recozidos a $300^{\circ}C$ e $400^{\circ}C$, temos um acordo parcial no intervalo de 0 a -7 eV, figuras 130b e 130c, respectivamente. Para os filmes recozidos nas medidas de XPS surgem estados não previstos em nossos cálculos compreendido entre -8 e -15 eV. A presença desses estados, pode está atribuída a alguma das formas de oxidação do Carbono. Pois, nas análise de composição com o XPS, foram encontradas altas concentrações de carbono.

8.3.2 Comparação dos espectros óticos com a função dielétrica calculada ou modelada

No filme de Cu_2O a energia de gap estimada em nossos modelos empíricos para a função dielétrica ficou em torno de 2,4 eV, 2,2 eV, 1,9 eV e 1,0 eV, para os filmes como depositado e recozidos a $200^{\circ}C$, $300^{\circ}C$ e $400^{\circ}C$, respectivamente. Estes valores de gap experimentais encontrados corroboram com os resultados Raman, já apresentados, mostrando que com o recozimento os filmes mudam de fase se tornando mais absorvedores. O valores encontrados estão dentro da faixa de conversão fotovoltaica, indicando que os filmes finos de óxido de cobre são fortes candidatos a aplicações fotovoltaicas.

Existe uma curiosa diminuição de $\varepsilon(0)$, apresentada através do modelo TL_{an} , indicando que os filmes têm densidades diferentes, já que o $\varepsilon(0)$ está variando. Outra característica observada é o fato que $\varepsilon(0)$ obtido com os cálculos teóricos é maior que os experimentais, para as duas fases, o que pode ser explicado pelo fato de que os filmes têm uma estrutura granular.

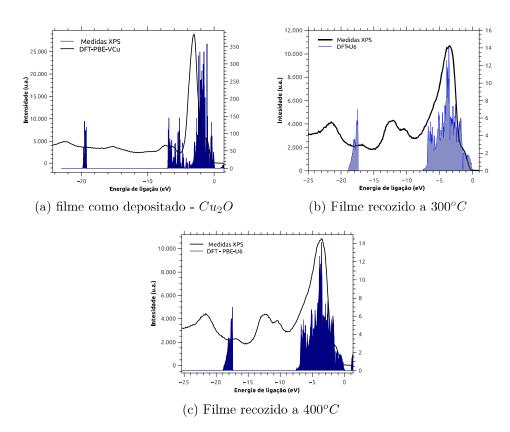


Figura 130 – Comparação entre as bandas de valência medidas no XPS e calculadas por DFT

8.3.3 Composição

Nas medidas realizadas no MEV, os filmes apresentaram foram granular para os filmes como depositados e recozidos, a espessura estimada para os filmes finos foi de $1\mu m$ nas imagens realizadas no MEV. A concentração de Cu e O nos filmes obtidos com as medidas de EDS podem ser vistos na tabela 34.

8.3.4 Condutividade, fotocondutividade e concentração de portadores

A aplicação desejada para os filmes crescidos e estudados nesse trabalho, tanto a fase Cu_2O como a fase CuO, é aplicações em dispositivos fotovoltaicos. Em nossas estimativas de corrente, conseguimos variações de corrente de 0,37 a 2,50 μAcm^{-2} , para os filmes como depositados e recozidos a $400^{\circ}C$. O aumento da condução de corrente é gradativo com o aumento da temperatura de recozimento.

Através das medidas com o método da ponta quente, a semicondutividade dos filmes foi determinada como sendo do tipo-p, ainda com a técnica Mott-Schottky, foi confirmada a semicondutividade dos filmes. A concentração de portadores de carga estimada ainda com a técnica Mott-Schottky, para os filmes como depositados apresentou uma ordem de grandeza de $10^{19}cm^{-3}$, esta ordem de grandeza diminui para $10^{19}cm^{-3}$, $10^{18}cm^{-3}$ e $10^{17}cm^{-3}$ nos filmes recozidos com as temperaturas de $200^{\circ}C$, $300^{\circ}C$ e $400^{\circ}C$, respectivamente.

Tabela 33 – Energia de gap $E_g,$ espessura de constante dielétrica $\varepsilon(0)$ para os filmes eletrodepositados como depositados e recozidos

Filmes	T.L	T.L.G.	T.L <i>an</i>	DFT-PBE puro	DFT-PBE VCu
Como depositado (Cu_2O)					
E_q (eV)	2,4	2,35	2,4	2,00	2,00
$\mathrm{d}\mu m$	1,58	1,48	1,51	1,13	1,13
$\varepsilon(0)$	3,1	3,5	2,4	6,14	6,23
Recozido a $200^{o}C$					
E_g	$ _{2,1}$	2.2	2,2		
$\mathrm{d}\; \mu m$	$\begin{vmatrix} 2,1\\1,70 \end{vmatrix}$	1,84	$\frac{2,2}{1,78}$		
$\varepsilon(0)$	$\begin{vmatrix} 1,70\\4,24 \end{vmatrix}$	3,61	2,90		
$\varepsilon(0)$	4,24	5,01	2,30		
Recozido a $300^{o}C$					
E_q	1,7	1,97	2,1		
$\operatorname{d}^{"}\mu m$	1,61	1,72	1,75		
$\varepsilon(0)$	3,11	2,84	1,7		
- (-)	,	7-	_,.		
Recozido a $400^{\circ}C$ (CuO)				DFT-PBE+U	
E_{q}		1,0	1,0	1,03	
$\mathrm{d} \mu m$		1,24	1,28	1,18	
· ·		5,3	4	6,5	
$\varepsilon(0)$					

Tabela 34 – Concentrações de Cu e O nos filmes eletrodepositados em pH=10

Filmes	% de Cu	% de O
Como depositado Cu_2O	68,02	31,98
Recozido a $200^{o}C$	63,90	36,10
Recozido a $300^{o}C$	61,33	38,67
Recozido a $400^{\circ}C$ (CuO)	50,10	49,90

9 Conclusões e Perspectivas

9.1 Conclusão

Nesta tese, foram crescidos filmes finos de óxido de cobre nas fase Cu_2O e CuO para aplicações em dispositivos fotovoltaicos. Para o crescimento desses óxido quarto técnicas foram utilizadas: Tratamento térmico, Sputtering, SILAR e Eletrodeposição. Dentre as quatro técnicas realizadas neste trabalho para o crescimento de filmes finos de óxido cobre, a eletrodeposição mostrou-se a mais eficiente e altamente reprodutível. Os filmes finos crescidos com esta técnica mostram-se adequados para aplicações em dispositivos fotovoltaicos.

As dificuldades e as características do filmes finos crescidos com as técnicas Tratamento térmico, Sputtering e SILAR, como discutido em seções anteriores, nos levaram a descarta-lás ao longo do desenvolvimento do trabalho.

O desenvolvimento da técnica de Eletrodeposição, contou com o aparato e o procedimento experimental estabelecido no Laboratório de Materiais do Instituto de Física da UFBA, atualmente o desenvolvimento da técnica nos permite reproduzir com perfeição os nossos filmes.

Com a eletrodeposição obtivemos filmes finos de óxido de cobre na fase Cu_2O homogêneos, os filmes obtidos apresentaram valores de energia de gap da ordem de 2,4 eV, dentro da faixa de aplicações fotovoltaicas. As medidas de estequiometria e morfologia realizadas nos filmes mostram que estes apresentam proporções próximas do ideal. Em medidas de "ponta quente" e Mott-Schottky, revelaram que os filmes apresentam semicondutividade do tipo-p.

Os filmes depositados apresentaram variação da condutividade quando submetidos a um potencial constante e a uma fonte de luz variável. Os filmes apresentaram um concentração de portadores da ordem de $N_d = 10^{19} cm^{-3}$.

Para realizar a migração da fase Cu_2O eletrodepositada para a fase CuO, os filmes finos foram recozidos nas temperaturas $200^{\circ}C$, $300^{\circ}C$ e $400^{\circ}C$, e apresentaram valores de energia de gap de 2,1 eV, 1,7 eV e 1,0 eV, respectivamente. Como efeito direto do recozimento os filmes se tornaram mais absorvedores na região de interesse do espectro solar.

Os filmes foram submetidos as análises com Raman, espectroscópica ótica e análises de composição e ambas as técnicas, confirmaram que os filmes apresentam migração da fase Cu_2O para a CuO progressivo com o aumento da temperatura.

Os filmes recozidos também apresentaram variação em sua condutividade em função da incidência de radiação luminosa, quando submetidos a um potencial constante dentro da célula eletrolítica.

O método de recozimento dos filmes finos eletrodepositados sobre o substrato de SnO_2 :F para a formação da fase CuO se mostrou eficiente. Portanto, ao longo do trabalho, foi possível crescer filmes homogêneos de Cu_2O e depois com o recozimento obtermos a fase CuO com boa precisão.

9.2 Perspectivas

Agora que o método de eletrodeposição do óxido de cobre na fase Cu_2O e a obtenção da fase CuO por recozimento dominado e as duas fases bem caracterizadas os próximos passos serão:

- 1. Desenvolvimento de um método para a realização de caracterizações elétricas diretamente sobre os filmes com contatos para cada fase formada, onde poderemos realizar:
 - Medidas da condutividade no escuro
 - Medidas da condutividade sob luz (fotocondutividade)
 - Determinação da concentração de portadores
 - Medidas da mobilidade

Todas essas propriedades devem ser estudadas por base nos parâmetros de fabricação.

- 2. O segundo passo é realizar a dopagem dos óxidos para mudar a sua semicondutividade do tipo-p para tipo-n.
- 3. O terceiro passo é o desenvolvimento de células fotovoltaicas de homojunções e heterojunções

Para efetivar o processo de medida das características elétricas dos filmes, uma alternativa a ser empregada é a pintura de uma pequena região sobre a superfície dos filmes com uma tinta condutora, possibilitando o contato.

O processo de dopagem dos filmes pode ser realizado introduzindo o reagente contendo o elemento dopante desejado dentro da solução eletrolítica. Dentre as várias possibilidades de dopagem existentes, a dopagem com Zn é uma ótima alternativa.

Partindo dos filmes como depositados, recozidos e dopados, o objetivo é realizar a fabricação de células solares de homojunções e heterojunções, produzindo diferentes configurações nos arranjos das camadas para melhorar a eficiência das células.

- ABDU, Y.; MUSA, A. Copper (I) oxide (Cu_2O) based solar cells-a review. Bayero Journal of Pure and Applied Sciences, Kano, Nigeria: Bayero University, v. 2, n. 2, p. 8–12, 2009. Citado na página 39.
- AHIRRAO, P. B. et al. Photoluminescence properties of modified chemical bath deposited copper oxide thin film. *Archives of Applied Science Research*, Scholars Research Library, v. 3, n. 2, p. 288–291, 2011. Citado na página 44.
- AHMAD, F.; AGUSTA, M. K.; DIPOJONO, H. K. Electronic and optical properties of CuO based on DFT+U and GW approximation. Journal of Physics: Conference Series, v. 739, n. 1, p. 012040, 2016. Disponível em: <http://stacks.iop.org/1742-6596/739/i=1/a=012040>. Citado na página 97.
- AJEEL, H. M. et al. The effect of annealing on the structural and optical properties of copper oxide thin films prepared by SILAR method. *J. Baghdad for Sci.*, v. 11, n. 2, 2014. Citado na página 44.
- AKALTUN, Y. Effect of thickness on the structural and optical properties of *CuO* thin films grown by successive ionic layer adsorption and reaction. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 594, p. 30–34, 2015. Citado na página 31.
- ALAJLANI, Y. et al. Characterisation of Cu_2O , Cu_4O_3 , and CuO mixed phase thin films produced by microwave-activated reactive sputtering. Vacuum, Elsevier, v. 144, p. 217–228, 2017. Citado na página 134.
- ALTARAWNEH, M. et al. A first-principles density functional study of chlorophenol adsorption on Cu_2O (110):CuO. The Journal of chemical physics, AIP, v. 130, n. 18, p. 184505, 2009. Citado na página 93.
- ÅSBRINK, S.; NORRBY, L.-J. A refinement of the crystal structure of copper (ii) oxide with a discussion of some exceptional esd's. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, International Union of Crystallography, v. 26, n. 1, p. 8–15, 1970. Citado 2 vezes nas páginas 97 e 100.
- BALAMURALI, S. et al. Optical and magnetic properties of mn doped ZnO thin films grown by silar method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 24, n. 6, p. 1782–1787, 2013. Citado na página 46.
- BARD, A. J. et al. *Electrochemical methods: fundamentals and applications.* [S.l.]: wiley New York, 1980. v. 2. Citado 4 vezes nas páginas 9, 47, 51 e 53.
- BAUR, W. H. Über die verfeinerung der kristallstrukturbestimmung einiger vertreter des rutiltyps: TiO_2 , SnO_2 , GeO_2 und MgF_2 . Acta Crystallographica, International Union of Crystallography, v. 9, n. 6, p. 515–520, 1956. Citado na página 74.
- BAYANSAL, F. et al. Growth of homogenous cuo nano-structured thin films by a simple solution method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, n. 5, p. 2094 2098, 2011.

ISSN 0925-8388. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838810026769. Citado na página 42.

- BHARDWAJ, A. et al. Fluorine-doped SnO_2 films for solar cell application. Solar Cells, v. 5, n. 1, p. 39 – 49, 1981. ISSN 0379-6787. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0379678781900144. Citado na página 73.
- BINDRA, P.; GERISCHER, H.; KOLB, D. Electrolytic deposition of thin metal films on semiconductor substrates. *Journal of The Electrochemical Society*, The Electrochemical Society, v. 124, n. 7, p. 1012–1018, 1977. Citado na página 46.
- BIRCH, F. Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical Review*, APS, v. 71, n. 11, p. 809, 1947. Citado na página 91.
- BLOEM, J. Discussion of some optical and electrical properties of Cu_2O . Philips Research Reports, v. 13, p. 167, 1958. Citado na página 24.
- CAO, H. et al. Dft study on structural, electronic, and optical properties of cubic and monoclinic CuO. Journal of Computational Electronics, Aug 2017. ISSN 1572-8137. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s10825-017-1057-9. Citado na página 100.
- CARABATOS, C. Lattice vibrations of Cu_2O at the long wave limit. physica status solidi (b), Wiley Online Library, v. 37, n. 2, p. 773–779, 1970. Citado na página 30.
- CHATTERJEE, A. et al. Electrodeposition and characterisation of cuprous oxide films. *Materials Letters*, Elsevier, v. 11, n. 10-12, p. 358–362, 1991. Citado na página 56.
- CHATTERJEE, S.; SAHA, S. K.; PAL, A. J. Formation of all-oxide solar cells in atmospheric condition based on Cu_2O thin-films grown through silar technique. Solar Energy Materials and Solar Cells, Elsevier, v. 147, p. 17–26, 2016. Citado na página 45.
- CHOPRA, K. L.; DAS, S. R. *Thin film solar cells*. [S.l.]: Springer Science, 1983. Citado na página 41.
- CHU, C.-L. et al. Physical properties of copper oxide thin films prepared by dc reactive magnetron sputtering under different oxygen partial pressures. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 404, n. 23, p. 4831–4834, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 82.
- COMPAAN, A.; CUMMINS, H. Z. Raman scattering, luminescence, and exciton-phonon coupling in Cu_2O . Phys. Rev. B, American Physical Society, v. 6, p. 4753–4757, Dec 1972. Disponível em: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.6.4753. Citado na página 30.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*. 3. ed. USA: PEARSON, 2014. 649 p. ISBN 1-292-04054-8. Citado 2 vezes nas páginas 79 e 80.
- DAVID, D. G. F. et al. Fabrication and characterization of transparent conductive tin oxide films obtained by spray pyrolysis for solar energy conversion. In: ENERGY AND THE ENVIRONMENT 2014 CONFERENCE. Opatina, Croácia, 2014. Citado na página 74.

DOLAI, S. et al. Cuprous oxide (Cu_2O) thin films prepared by reactive d.c. sputtering technique. Vacuum, v. 141, p. 296 – 306, 2017. ISSN 0042-207X. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X16310430. Citado na página 31.

- DOLAI, S. et al. Cupric oxide (CuO) thin films prepared by reactive dc magnetron sputtering technique for photovoltaic application. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 724, p. 456–464, 2017. Citado na página 137.
- DUDAREV, S. et al. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA + U study. *Physical Review B*, APS, v. 57, n. 3, p. 1505, 1998. Citado na página 101.
- EKUMA, C. et al. Electronic structure and spectra of CuO. The European Physical Journal B, Springer, v. 87, n. 1, p. 23, 2014. Citado na página 97.
- FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. Zeitschrift für Physik, Springer, v. 48, n. 1-2, p. 73–79, 1928. Citado na página 34.
- GERHARDINGER, P.; STRICKLER, D. Fluorine doped tin oxide coatings-over 50 years and going strong. In: TRANS TECH PUBL. *Key Engineering Materials*. [S.l.], 2008. v. 380, p. 169–178. Citado na página 73.
- GOLAN, G. et al. Hot-probe method for evaluation of impurities concentration in semiconductors. *Microelectronics Journal*, v. 37, n. 9, p. 910 915, 2006. ISSN 0026-2692. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026269206000267. Citado na página 86.
- GOLDEN, T. D. et al. Electrochemical deposition of copper (i) oxide films. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 8, n. 10, p. 2499–2504, 1996. Citado na página 56.
- GRAHAME, D. C. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chemical Reviews*, v. 41, n. 3, p. 441–501, 1947. PMID: 18895519. Disponível em: https://doi.org/10.1021/cr60130a002. Citado na página 50.
- GRONDAHL, L. O. The copper-cuprous-oxide rectifier and photoelectric cell. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 5, p. 141–168, Apr 1933. Disponível em: https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.5.141. Citado na página 23.
- GÜLEN, Y. et al. Fabrication and characterization of mn-doped CuO thin films by the SILAR method. *Ceramics International*, Elsevier, v. 39, n. 6, p. 6475–6480, 2013. Citado na página 46.
- GUNNARSSON, O. et al. Density-functional calculation of the parameters in the anderson model: Application to mn in cdte. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 39, p. 1708–1722, Jan 1989. Disponível em: $\frac{\text{https:}}{\text{link.aps.org}/\text{doi}/10.1103/\text{PhysRevB.39.1708}}$. Citado na página 101.
- HANAWALT, J.; RINN, H.; FREVEL, L. Chemical analysis by x-ray diffraction. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, ACS Publications, v. 10, n. 9, p. 457–512, 1938. Citado na página 29.

HIMMETOGLU, B.; WENTZCOVITCH, R. M.; COCOCCIONI, M. First-principles study of electronic and structural properties of CuO. *Physical Review B*, APS, v. 84, n. 11, p. 115108, 2011. Citado na página 32.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Citado na página 34.

HUANG, K. The long wave modes of the Cu_2O lattice. Zeitschrift für Physik, Springer, v. 171, n. 1, p. 213–225, 1963. Citado na página 30.

HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands. *Proc. R. Soc. Lond. A*, The Royal Society, v. 276, n. 1365, p. 238–257, 1963. Citado na página 38.

IRWIN, J. et al. Raman scattering from single crystals of cupric oxide. *Physica C: Superconductivity*, Elsevier, v. 166, n. 5-6, p. 456–464, 1990. Citado na página 31.

ISSEROFF, L. Y.; CARTER, E. A. Importance of reference Hamiltonians containing exact exchange for accurate one-shot GW calculations of Cu_2O . Physical Review B, APS, v. 85, n. 23, p. 235142, 2012. Citado na página 93.

JANG, J.; CHO, Y. H.; CHOI, J. W. Optical and electronic properties of SnO_2 thin films fabricated using the silar method. *Journal of Sensor Science and Technology*, The Korean Sensors Society, v. 24, n. 6, p. 364–367, 2015. Citado na página 45.

JIANG, X. et al. Effect of temperature and additive on the structural, morphological and optical properties of Cu_2O thin films. Optik - International Journal for Light and Electron Optics, v. 126, n. 24, p. 5544 – 5547, 2015. ISSN 0030-4026. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030402615011298. Citado na página 31.

JOHAN, M. R. et al. Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition. *Int. J. Electrochem. Sci*, v. 6, p. 6094–6104, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 44, 70 e 71.

KALE, S. et al. Use of successive ionic layer adsorption and reaction (silar) method for amorphous titanium dioxide thin films growth. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 253, n. 2, p. 421–424, 2006. Citado na página 46.

KITTEL, C. Introdução à física do estado sólido. [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2000. Citado na página 80.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Citado na página 34.

KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, APS, v. 54, n. 16, p. 11169, 1996. Citado na página 38.

LAFUENTE, B. et al. Highlights in mineralogical crystallography. W. De Gruyter, Berlin, p. 1–30, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 32.

LAFUENTE, B. et al. The power of databases: The RRUFF project. In: ______. *Highlights in Mineralogical Crystallography*. [S.l.]: Walter de Gruyter GmbH, 2016. p. 1–29. ISBN 9783110417043. Citado 2 vezes nas páginas 81 e 82.

LEOPOLD, S. In-situ Studies of Spontaneous Potential Oscillations during Electrochemical Deposition of Copper and Cuprous Oxide. Tese (Doutorado) — Acta Universitatis Upsaliensis, 2003. Citado na página 56.

- LI, A. et al. Crystal-facet-controllable synthesis of Cu_2O microcrystals, shape evolution and their comparative photocatalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 26, n. 7, p. 5071–5077, 2015. Citado na página 28.
- LI, C. et al. Stability and electronic properties of the O-terminated Cu_2O (111) surfaces: First-principles investigation. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 374, n. 29, p. 2994–2998, 2010. Citado na página 93.
- LIKHACHEV, D. V.; MALKOVA, N.; POSLAVSKY, L. Modified tauc-lorentz dispersion model leading to a more accurate representation of absorption features below the bandgap. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 589, p. 844–851, 2015. Citado na página 61.
- LIMA, J. C. Fabricação de filmes finos de SnO_2 : F por spray de pirólise. 102 f. Dissertação (Mestre em Física) Universidade Federal da Bahia, Salvador, Ba., 2013. Citado na página 75.
- LINNERA, J.; KARTTUNEN, A. J. Ab initio study of the lattice thermal conductivity of Cu_2O using the generalized gradient approximation and hybrid density functional methods. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 96, p. 014304, Jul 2017. Disponível em: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.014304. Citado na página 30.
- MAGESHWARI, K.; SATHYAMOORTHY, R. Physical properties of nanocrystalline CuO thin films prepared by the SILAR method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Elsevier, v. 16, n. 2, p. 337–343, 2013. Citado na página 45.
- MALERBA, C. et al. Absorption coefficient of bulk and thin film Cu_2O . Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 95, n. 10, p. 2848 2854, 2011. ISSN 0927-0248. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024811003229. Citado na página 24.
- MARCOS, L. V. Rodríguez-de; LARRUQUERT, J. I. Analytic optical-constant model derived from Tauc-Lorentz and Urbach tail. *Optics express*, Optical Society of America, v. 24, n. 25, p. 28561–28572, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 61 e 147.
- MCSHANE, C. M.; CHOI, K.-S. Photocurrent enhancement of n-type Cu_2O electrodes achieved by controlling dendritic branching growth. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 131, n. 7, p. 2561–2569, 2009. Citado na página 24.
- MINAMI, T.; NISHI, Y.; MIYATA, T. High-efficiency Cu_2O -based heterojunction solar cells fabricated using a Ga_2O_3 thin film as n-type layer. Applied Physics Express, IOP Publishing, v. 6, n. 4, p. 044101, 2013. Citado na página 24.
- MITRA, P. Preparation of copper oxide thin films by SILAR and their characterization. Journal of Physical Sciences, v. 14, p. 235–240, 2010. Disponível em: http://www.vidyasagar.ac.in/journal/maths/vol14/Art24.pdf. Citado na página 45.
- MITTAL, R. et al. Inelastic neutron scattering and lattice dynamical calculation of negative thermal expansion compounds Cu_2O and Ag_2O . Phys. Rev. B, American Physical Society, v. 75, p. 174303, May 2007. Disponível em: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.174303. Citado na página 30.

MONDAL, S.; KANTA, K.; MITRA, P. Preparation of Al-doped ZnO (AZO) thin film by SILAR. Vidyasagar University, Midnapore, West-Bengal, India, 2008. Citado na página 46.

- MONDAL, S.; MITRA, P. Preparation of Ni doped ZnO thin films by silar and their characterization. *Indian Journal of Physics*, Springer, v. 87, n. 2, p. 125–131, 2013. Citado na página 46.
- MUKHERJEE, N. et al. *CuO* nano-whiskers: electrodeposition, Raman analysis, photoluminescence study and photocatalytic activity. *Materials Letters*, Elsevier, v. 65, n. 21-22, p. 3248–3250, 2011. Citado na página 31.
- MURNAGHAN, F. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 30, n. 9, p. 244–247, 1944. Citado na página 91.
- NAGATANI, T.-c.; SAITO, S. Development or an ultra high resolution scanning electron microscope by means or a field emission sconce and in—lens srsram. *Scanning Microscopy*, v. 1, n. 3, p. 901–909, 1987. Citado na página 83.
- NAIR, M. et al. Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 150, n. 1, p. 143–151, 1999. Citado na página 43.
- NICOLAU, Y. Solution deposition of thin solid compound films by a Successive Ionic-Layer Adsorption and Reaction process. *Applications of Surface Science*, Elsevier, v. 22, p. 1061–1074, 1985. Citado na página 41.
- NICOLAU, Y.; MENARD, J. Solution growth of ZnS, CdS and Zn1 xCdxS thin films by the successive ionic-layer adsorption and reaction process; growth mechanism. *Journal of crystal growth*, Elsevier, v. 92, n. 1-2, p. 128–142, 1988. Citado na página 41.
- NICOLAU, Y.; MENARD, J. Procedure for solution growth of ZnS, CdS and Zn1 xCdxS thin films by successive ionic-layer adsorptions and reactions. *Journal of applied electrochemistry*, Springer, v. 20, n. 6, p. 1063–1066, 1990. Citado na página 41.
- NIKAM, S. et al. Cu_2O thin films prepared using modified successive ionic layer adsorption and reaction method and their use in photoelectrochemical solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 27, n. 2, p. 1897–1900, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 16, 44, 45 e 71.
- NOLAN, M.; ELLIOTT, S. D. The p-type conduction mechanism in Cu_2O : a first principles study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 45, p. 5350–5358, 2006. Citado na página 95.
- NOLAN, M.; ELLIOTT, S. D. Tuning the electronic structure of the transparent conducting oxide Cu_2O . Thin Solid Films, Elsevier, v. 516, n. 7, p. 1468–1472, 2008. Citado na página 94.
- OLIVEIRA, V. Optimização de um sistema de pirólise de spray para a produção de filmes finos de $SnO_2: F$. Comunicação privada. 2017. Citado na página 75.

OLUYAMO, S. et al. Optical properties of copper (i) oxide thin films synthesized by SILAR technique. *IOSR Journal of Applied Physics*, v. 6, n. 3, p. 102–105, 2014. Citado 4 vezes nas páginas 16, 44, 45 e 70.

- PAGARE, P. K.; TORANE, A. Electrodeposition and characterization of ph transformed Cu_2O thin films for electrochemical sensor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 28, n. 2, p. 1386–1392, 2017. Citado na página 115.
- PASA, A.; MUNFORD, M. Electrodeposition–Encyclopedia of Chemical Processing. [S.1.]: New York: Dekker Encyclopedias, 2006. Citado na página 46.
- PATHAN, H.; LOKHANDE, C. Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Bulletin of Materials Science*, Springer, v. 27, n. 2, p. 85–111, 2004. Citado na página 42.
- PAWAR, S. et al. Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films. *Current Applied Physics*, Elsevier, v. 11, n. 2, p. 117–161, 2011. Citado na página 42.
- PENG, Y. et al. Density functional theory analysis of dopants in cupric oxide. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 111, n. 10, p. 103708, 2012. Citado na página 100.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996. Disponível em: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>. Citado na página 37.
- PLATZMAN, I. et al. Oxidation of polycrystalline copper thin films at ambient conditions. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 112, n. 4, p. 1101–1108, 2008. Citado na página 134.
- PURUSHOTHAMAN, K.; DHANASHANKAR, M.; MURALIDHARAN, G. Preparation and characterization of F doped SnO_2 films and electrochromic properties of FTO/NiO films. Current Applied Physics, v. 9, n. 1, p. 67 72, 2009. ISSN 1567-1739. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567173907002684. Citado na página 74.
- RAFEA, M. A.; ROUSHDY, N. Determination of the optical band gap for amorphous and nanocrystalline copper oxide thin films prepared by SILAR technique. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, n. 1, p. 015413, 2009. Disponível em: http://stacks.iop.org/0022-3727/42/i=1/a=015413. Citado na página 45.
- RAKHSHANI, A. Preparation, characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide—a review. *Solid-State Electronics*, Elsevier, v. 29, n. 1, p. 7–17, 1986. Citado na página 23.
- RAKHSHANI, A.; AL-JASSAR, A.; VARGHESE, J. Electrodeposition and characterization of cuprous oxide. *Thin Solid Films*, v. 148, n. 2, p. 191 201, 1987. ISSN 0040-6090. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004060908790157X. Citado na página 24.
- RAMALHO, J. G. S. Estudo da energia de gap e propriedades ópticas em filmes finos de TiO_2 e SnO_2 por espectroscopia óptica. 105 f. Dissertação (Mestre em Física) Universidade Federal da Bahia, Salvador, Ba., 2012. Citado na página 77.

RAMANATHAN, L. V. Corrosão e seu controle. Hemus, 1988. Citado na página 39.

- RAVICHANDRAN, A. T. et al. OPTICAL PROPERTIES OF MODIFIED- SILAR GROWN COPPER OXIDE NANOCRYSTALLINE THIN FILMS. *International Journal of Information Research and Review*, v. 1, n. 1, p. 7–11, 2014. Citado na página 44.
- RAY, S. C. Preparation of copper oxide thin film by the sol–gel-like dip technique and study of their structural and optical properties. *Solar energy materials and solar cells*, Elsevier, v. 68, n. 3, p. 307–312, 2001. Citado 4 vezes nas páginas 16, 81, 82 e 83.
- REYDELLET, J.; BALKANSKI, M.; TRIVICH, D. Light scattering and infrared absorption in cuprous oxide. *physica status solidi* (b), Wiley Online Library, v. 52, n. 1, p. 175–185, 1972. Citado na página 30.
- RIBEIRO, Y. H. L. Estudo de Fônons e propriedades ópticas em Filmes finos de SnO_2 e TiO_2 por espectroscopia óptica a baixas temperaturas. 128 f. Dissertação (Mestre em Física) Universidade Federal da Bahia, Salvador, Ba, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 10, 77 e 79.
- RISTOV, M.; SINADINOVSKI, G.; GROZDANOV, I. Chemical deposition of Cu_2O thin films. Thin Solid Films, v. 123, n. 1, p. 63 67, 1985. ISSN 0040-6090. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040609085900410. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 43.
- ROZA, A. Otero-de-la; LUAÑA, V. Topological partition of the elastic constants of crystals. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 115, n. 45, p. 12953–12961, 2011. Citado na página 93.
- RUIZ, E. et al. Electronic structure and properties of Cu_2O . Physical Review B, APS, v. 56, n. 12, p. 7189, 1997. Citado na página 28.
- RUIZ, E. et al. Electronic structure and properties of Cu_2O . Phys. Rev. B, American Physical Society, v. 56, p. 7189–7196, Sep 1997. Disponível em: $\frac{\text{https:}}{\ln \text{k.aps.org}}$. Citado na página 93.
- SAHAI, A. et al. Structural, vibrational and electronic properties of CuO nanoparticles synthesized via exploding wire technique. $Ceramics\ International$, Elsevier, v. 44, n. 2, p. 2478–2484, 2018. Citado na página 134.
- SANTOS, E. S. d. Determinação das propriedades de transporte em semicondutores e óxidos semicondutores. 178 p. Tese (Doutor em Física) Universidade Federal da Bahia, Salvador. Ba., 2017. Citado na página 77.
- SANTOS, T. N. d. Crescimento de filmes finos de SnO_2 e SnO_2 : F por pirólise de spray e caracterização para aplicações em células fotovoltaicas. 117 f. Dissertação (Mestre em Física) Universidade Federal da Bahia, Salvador, Ba., 2015. Citado 3 vezes nas páginas 73, 75 e 77.
- SCHARIFKER, B.; HILLS, G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. Electrochimica~Acta,~v.~28,~n.~7,~p.~879-889,~1983.~ISSN~0013-4686.~Disponível~em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468683851639. Citado 3 vezes nas páginas 12, 55 e 126.

SERIN, N. et al. Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition. *Semiconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 20, n. 5, p. 398, 2005. Citado na página 44.

- SHOLL, D.; STECKEL, J. A. Density functional theory: a practical introduction. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011. Citado na página 91.
- SILVA, M. Vínicius Santos da. Estudo de filmes finos de CuInSe₂ para aplicação em células fotovoltaicas. 170 f. Tese (Doutor em física) Programa de Pós Graduação em Física, Salvador, Ba, 2010. Citado 6 vezes nas páginas 9, 10, 52, 53, 55 e 87.
- SOLACHE-CARRANCO, H. et al. Raman scattering and photoluminescence studies on Cu_2O . In: IEEE. Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control, 2008. CCE 2008. 5th International Conference on. [S.l.], 2008. p. 421–424. Citado na página 31.
- SOON, A. et al. Oxygen adsorption and stability of surface oxides on Cu(111): A first-principles investigation. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 73, p. 165424, Apr 2006. Disponível em: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.165424. Citado na página 93.
- STENGER, V. Rugosidade Superficial de Camadas Eletrodepositadas de Óxido de Cobre. 84 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de materiais) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 48.
- SULLIVAN, M. V.; EIGLER, J. H. Electroless nickel plating for making ohmic contacts to silicon. *Journal of the electrochemical Society*, The Electrochemical Society, v. 104, n. 4, p. 226–230, 1957. Citado na página 46.
- SVENSSON, B. G.; PEARTON, S.; JAGADISH, C. Oxide semiconductors. [S.l.]: Academic Press, 2013. v. 88. Citado na página 115.
- TAO, W. Raman scattering of cupric oxide (CuO). Tese (Doutorado) Science: Department of Physics, 1990. Citado na página 31.
- THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. In: CAMBRIDGE UNIV PRESS. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.* [S.l.], 1927. v. 23, n. 05, p. 542–548. Citado na página 34.
- TUNELL, G.; POSNJAK, E.; KSANDA, C. Geometrical and optical properties, and crystal structure of tenorite. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, v. 90, n. 1-6, p. 120–142, 1935. Citado na página 97.
- VALLADARES, L. D. L. S. et al. Crystallization and electrical resistivity of Cu_2O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO2/Si substrates. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 520, n. 20, p. 6368–6374, 2012. Citado na página 40.
- VASQUEZ, R. Cu_2O by xps. Surface Science Spectra, AVS, v. 5, n. 4, p. 257–261, 1998. Citado na página 133.
- VASQUEZ, R. CuO by XPS. Surface Science Spectra, AVS, v. 5, n. 4, p. 262–266, 1998. Citado na página 136.

WANG, Y. et al. Synthesis of porous Cu_2O/CuO cages using cu-based metal—organic frameworks as templates and their gas-sensing properties. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 24, p. 12796–12803, 2015. Citado na página 134.

WELLS, A. F. Structural inorganic chemistry. [S.l.]: Oxford University Press, 2012. Citado na página 28.

WERNER, A.; HOCHHEIMER, H. High-pressure x-ray study of Cu_2O and Ag_2O . Physical Review B, APS, v. 25, n. 9, p. 5929, 1982. Citado na página 93.

WONGCHAROEN, N.; GAEWDANG, T. Preparation of cuo thin films by thermally oxidized metal-lic cu films for CdS/CuO heterojunction diode. 2017. Citado na página 40.

WRIGHT, A.; NELSON, J. Theory of the copper vacancy in cuprous oxide. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 92, n. 10, p. 5849–5851, 2002. Citado na página 95.

WU, D.; ZHANG, Q.; TAO, M. LSDA+U study of cupric oxide: Electronic structure and native point defects. *Physical Review B*, APS, v. 73, n. 23, p. 235206, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 97 e 100.

WU, L. et al. Photoelectrochemical stability of electrodeposited Cu_2O films. The Journal of Physical Chemistry C, ACS Publications, v. 114, n. 26, p. 11551–11556, 2010. Citado na página 31.

YOUNG, A.; SCHWARTZ, C. Electrical conductivity and thermoelectric power of cu_2o . Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 30, n. 2, p. 249 – 252, 1969. ISSN 0022-3697. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369769903060>. Citado 2 vezes nas páginas 93 e 176.

ZANDONAY, R. Preparação e Caracterização de Filmes Finos de Cobalto em Silício tipo p. 95 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de materiais) — Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2007. Citado na página 48.

ZHANG, Q. et al. *CuO* nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials Science*, Elsevier, v. 60, p. 208–337, 2014. Citado na página 30.

ZHOU, Y.; SWITZER, J. A. Electrochemical deposition and microstructure of copper (i) oxide films. *Scripta Materialia*, Pergamon, v. 38, n. 11, p. 1731–1738, 1998. Citado na página 56.