

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

JÚLIA VIANA DA CUNHA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DE ITO/CU₂O PRODUZIDOS
POR ELETRODEPOSIÇÃO**

**Bagé
2022**

JÚLIA VIANA DA CUNHA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DE ITO/CU₂O PRODUZIDOS
POR ELETRODEPOSIÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. André Gündel

**Bagé
2022**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

C972e Cunha, Júlia Viana da

Estudo das propriedades de filmes finos de ITO/Cu₂O
produzidos por eletrodeposição / Júlia Viana da Cunha.

83 p.

Dissertação(Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2022.

"Orientação: André Gündel".

1. Células solares. 2. Eletrodeposição. 3. Filmes finos. 4.
ITO. 5. Óxido cuproso. I. Título.

JÚLIA VIANA DA CUNHA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DE ITO/CU₂O PRODUZIDOS POR ELETRODEPOSIÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais.

Dissertação defendida e aprovada em: 29.04.2022

Banca examinadora:

Prof. Dr. André Gündel
Orientador
UNIPAMPA

Prof. Dr. César Antonio Oropesa Avellaneda
UFPeI

Prof. Dr. Flávio André Pavan
UNIPAMPA



Assinado eletronicamente por **ANDRE GUNDEL, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 03/05/2022, às 10:59, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **FLAVIO ANDRE PAVAN, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 03/05/2022, às 11:06, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0799904** e o código CRC **7282FDC9**.

Dedico este trabalho:

Aos meus pais, Tania e Athos, e ao meu irmão Lucas, pelo apoio e incentivo em todos os setores da minha vida.

Amo vocês!

AGRADECIMENTO

À **Universidade Federal do Pampa** (Unipampa), pela formação de qualidade e pelos laboratórios disponibilizados para a realização desta pesquisa. Infelizmente, o curso começou juntamente com a pandemia e não foi possível conviver com todos os colegas e professores, mesmo assim a Unipampa não mediu esforços para que as aulas fossem ministradas da melhor maneira possível. Sinto-me honrada em estudar numa universidade federal que incentiva à ciência, em meio a um governo negacionista que desvaloriza o conhecimento e o ensino público. Espero que esta dissertação contribua para a pesquisa científica no Brasil.

Ao **Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais** (PPCEM), por se adaptar às aulas *online* e transmitirem o conteúdo sem prejuízos para o nosso conhecimento, devido às limitações que foram impostas impedindo que as aulas fossem presenciais.

Ao Prof. Dr. **André Gündel**, por ter aceitado me orientar no mestrado. Obrigada pelo apoio, paciência, confiança e todo o aprendizado que me proporcionou.

A todos os **professores** do PPCEM e aos professores participantes da banca examinadora de qualificação pelas contribuições. Em especial agradeço ao Prof. Dr. **Wladimir Hernandez Flores**, pela colaboração nos resultados desta pesquisa e durante a banca de qualificação, ao Prof. Dr. **Flávio André Pavan**, pelas colocações feitas durante a banca de qualificação, e ao Prof. Dr. **Alexandre Ferreira Gálio** pelo apoio frente à Coordenação do curso.

Agradeço também aos meus **familiares e amigos** que me incentivaram desde o início, aos **colegas do mestrado** que mesmo não havendo aulas presenciais, nos ajudamos na medida do possível. Aos meus **colegas de trabalho** da Coordenadoria de Infraestrutura da Unipampa e as **chefias** que tive nesse período, pela compreensão e apoio para conciliar o mestrado com o trabalho.

Muito obrigada!

RESUMO

Com a crescente demanda mundial de energia elétrica, as fontes tradicionais não estão sendo mais suficientes e uma opção de grande potencial para suprir essa demanda é a radiação solar, que possibilita a obtenção de energia elétrica livre de poluentes. A procura de alternativas para a conversão da luz do sol em eletricidade, a partir do efeito fotovoltaico, é de interesse de muitas pesquisas. As células fotovoltaicas são feitas de semicondutores e, cada vez mais, buscam-se materiais alternativos, como na área de filmes finos. Um composto explorado em diversas aplicações e que atraiu a atenção da comunidade científica é o óxido cuproso (Cu_2O), devido a suas características ópticas, elétricas, alta abundância na natureza, baixa toxicidade e baixo custo; além de ser um material semicondutor do tipo-p, que em algumas situações pode se transformar em semicondutor do tipo-n. Tudo isso contribuiu para uma elevada importância do Cu_2O na utilização em células solares. Por conta disso, o objetivo deste trabalho é obter, através da eletrodeposição, filmes finos semicondutores de Cu_2O sobre substrato ITO/vidro para possíveis aplicações em células solares. Foram realizadas voltametrias cíclicas, a fim de obter as reações químicas que ocorrem no substrato e localizar os potenciais elétricos. E também a técnica de eletrodeposição, para estimar as espessuras de óxido cuproso produzidas sobre o ITO, através dos transientes de corrente que indicam sobre o crescimento do material. Para ambas as técnicas foi utilizada uma célula eletroquímica com três eletrodos conectada a um potenciostato. A caracterização das propriedades estruturais, como orientação cristalina e o tamanho do cristalito, foi feita através da difratometria de raios X. A investigação da morfologia superficial, como a rugosidade e o tamanho dos grãos, por microscopia de força atômica. Por fim, a identificação do comportamento dos filmes semicondutores produzidos e avaliação da sua estabilidade por meio das medidas fotoeletroquímicas. Os resultados alcançados foram satisfatórios e importantes, obtendo filmes finos economicamente viáveis e de boa qualidade.

Palavras-chave: Células solares. Eletrodeposição. Filmes finos. ITO. Óxido cuproso.

ABSTRACT

With the growing global demand for electrical energy, traditional sources are not being enough anymore and an option with great potential to supply this demand is the solar radiation, which makes it possible to obtain pollutant free electrical energy. Alternatives search for converting sunlight into electricity, using the photovoltaic effects, is of interest to many researches. Photovoltaic cells are made of semiconductors and, increasingly, alternative materials are being sought, like in the area of thin films. A compound explored in many applications and that attracted the attention of the scientific community is cuprous oxide (Cu_2O), due to its optical and electrical characteristics, high abundance in nature, low toxicity and low cost; besides being a p-type semiconductor material, which in some situations can be transformed into n-type semiconductor. All this contributed to a high importance of Cu_2O in the use of solar cells. Because of this, the objective of this work is to obtain, through electrodeposition, thin semiconductor films of Cu_2O on ITO/glass substrate for possible applications in solar cells. Cyclic voltammetry was performed, in order to obtain the chemical reactions that occur in the substrate and locate electrical potentials. And also the electrodeposition technique, from that, it is possible to estimate the thickness of cuprous oxide produced on the ITO, through the current transients were made that indicate about the growth of the material. For both techniques, an electrochemical cell with three electrodes connected to a potentiostat was used. The characterization of the structural properties, such as crystal orientation and crystallite size, was carried out through X-ray diffractometry. The investigation of the surface morphology, such as roughness and grain size, was carried out by atomic force microscopy. Finally, the identification of the behavior of the semiconductor films produced and the evaluation of their stability through photoelectrochemical measurements. The results achieved were satisfactory and important, obtaining economically viable thin films of good quality.

Keywords: Solar cells. Electrodeposition. Thin films. ITO. Cuprous oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Célula fotovoltaica	20
Figura 2 – Bandas de energia dos materiais condutor, semicondutor e isolante	22
Figura 3 – Nível de Fermi nos semicondutores do tipo-p e tipo-n	22
Figura 4 – Célula unitária de Cu ₂ O cristalino.....	25
Figura 5 – Transientes de corrente para amostras de Cu ₂ O em diferentes potenciais, mostrando a corrente em função do tempo.....	28
Figura 6 – Influência dos parâmetros de deposição na formação do óxido cuproso e cobre, (a) potencial de deposição em função do pH e (b) potencial de deposição em função da temperatura	30
Figura 7 – Exemplo de voltamograma, indica a corrente em função do potencial ..	31
Figura 8 – Esquema da metodologia do trabalho.....	32
Figura 9 – Solução eletrolítica de pH ± 12	33
Figura 10 – Substratos de vidro/ITO	34
Figura 11 – Célula eletroquímica composta pelo béquer, solução eletrolítica e eletrodos.....	35
Figura 12 – Aparato experimental composto pelo (A) potenciostato, (B) computador, (C) célula eletroquímica e (D) equipamento de banho-maria com controlador de temperatura	36
Figura 13 – Esquema da difração de raios X na rede cristalina	39
Figura 14 – Difratorômetro de raios X Rigaku Ultima IV.....	40
Figura 15 – Representação do funcionamento do AFM	41
Figura 16 – Microscópio de força atômica Agilent, modelo 5500	42
Figura 17 – Conjunto experimental utilizado para as medidas fotoeletroquímicas: (A) gerador de ondas, (B) osciloscópio, (C) relé de estado sólido, (D) célula eletroquímica, (E) aparato com a lâmpada	43
Figura 18 – Lâmpada iluminando a célula eletroquímica	43
Figura 19 – Gráficos exemplificando os pulsos de potencial aplicados nos procedimentos PEC em função do potencial de varredura (a) e tempo (b).....	45
Figura 20 – Voltamogramas das soluções de pH ± 9, pH ± 10 e pH ± 12. As setas indicam o sentido do CV	47
Figura 21 – Transiente de corrente de deposição das amostras em pH ± 9	49
Figura 22 – Transiente de corrente de deposição das amostras em pH ± 10	50

Figura 23 – Transiente de corrente de deposição das amostras em pH \pm 12	51
Figura 24 – Estimativa de espessuras dos filmes de ITO/Cu ₂ O em função do pH para os diferentes potenciais.....	52
Figura 25 – Amostras I2, I3 e I4 de filmes de ITO/Cu ₂ O em pH \pm 9.....	53
Figura 26 – Amostras I5, I6 e I7 de filmes de ITO/Cu ₂ O em pH \pm 10.....	54
Figura 27 – Amostras I8, I9 e I10 de filmes de ITO/Cu ₂ O em pH \pm 12.....	54
Figura 28 – Difratoograma de raios X do substrato ITO.....	55
Figura 29 – Difratogramas de raios X das amostras I2, I3 e I4 de ITO/Cu ₂ O.....	56
Figura 30 – Difratogramas de raios X das amostras I5, I6 e I7 de ITO/Cu ₂ O.....	57
Figura 31 – Difratogramas de raios X das amostras I8, I9 e I10 de ITO/Cu ₂ O.....	58
Figura 32 – Imagens AFM bidimensionais (à esquerda) e tridimensionais (à direita) do ITO nas dimensões 5 μ m x 5 μ m	60
Figura 33 – Imagens AFM bidimensionais (à esquerda) e tridimensionais (à direita) das amostras I2, I3 e I4 (pH \pm 9) nas dimensões 5 μ m x 5 μ m	62
Figura 34 – Imagens AFM bidimensionais (à esquerda) e tridimensionais (à direita) das amostras I5, I6 e I7 (pH \pm 10) nas dimensões 5 μ m x 5 μ m	63
Figura 35 – Imagens AFM bidimensionais (à esquerda) e tridimensionais (à direita) das amostras I8, I9 e I10 (pH \pm 12) nas dimensões 5 μ m x 5 μ m	64
Figura 36 – Rugosidade RMS das amostras em função do potencial de deposição para os pHs estudados	66
Figura 37 – Resposta fotoeletroquímica das amostras I2, I3 e I4 durante varredura em toda faixa de potencial (densidade de fotocorrente em função do potencial de bias)	68
Figura 38 – Resposta fotoeletroquímica das amostras I2, I3 e I4 durante varredura do potencial entre 0 V e -0,3 V (densidade de fotocorrente em função do potencial de bias)	69
Figura 39 – Medidas de corrente fotoeletroquímica para os filmes de Cu ₂ O, das amostras I2, I3 e I4 (densidade de corrente em função do tempo)	70
Figura 40 – Medidas de corrente fotoeletroquímica para os filmes de Cu ₂ O, das amostras I5, I6 e I7 (densidade de corrente em função do tempo)	71
Figura 41 – Medidas de corrente fotoeletroquímica para os filmes de Cu ₂ O, das amostras I8, I9 e I10 (densidade de corrente em função do tempo)	72

LISTA DOS QUADROS

Quadro 1 – Parâmetros de deposição dos filmes finos de Cu_2O	37
Quadro 2 – Estimativa de espessuras dos filmes finos de Cu_2O	53
Quadro 3 – Tamanho dos cristalitos das amostras depositadas	59
Quadro 4 – Rugosidade RMS (nm) e tamanho dos grãos (nm) obtidas das imagens AFM de dimensões $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$	65
Quadro 5 – Estabilidade fotoeletroquímica dos filmes finos de Cu_2O	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å – Ângström
AFM – Atomic Force Microscope
AZO – Aluminum-doped Zinc Oxide
CE – Contra Eletrodo
CH₃COOH – Ácido etanoico
(CH₃COO)₂ – Acetato de chumbo
C₃H₆O₃ – Ácido láctico
CO₂ – Gás carbônico
Cu – Cobre
Cu(NO₃)₂ – Nitrato de cobre
CuSO₄ – Sulfato de cobre
Cu₂O – Óxido cuproso
CuO – Óxido cúprico
CV – Cyclic Voltammetry
DFT – Density Functional Theory
DRX – Difractometria de Raios X
e – Elétron
ER – Eletrodo de Referência
ET – Eletrodo de Trabalho
eV – Elétron-volt
FTO – Fluorine-doped Tin Oxide
h – Horas
H₂O – Água
i – Densidade de corrente
In₂O₃ – Óxido de índio
ITO – Índium Tin Oxide
M – Molar
ml – Mililitro
mm – Milímetro
mV/s – Mili volts por segundo
NaCl – Cloreto de sódio
NaOH – Hidróxido de sódio

NF – Nível de Fermi

nm – Nanômetro

OH – Hidroxila

PEC – PhotoElectroChemical

pH – Potencial Hidrogeniônico

RMS – Root Mean Square Roughness

s – Segundos

SCE – Saturated Calomel Electrode

SnO – Óxido de estanho

t – tempo

TCO – Óxidos Condutores Transparentes

V – Volts

W – Watt

°C – Grau Celsius

μm – Micrômetro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Objetivos	18
1.1.1 Objetivo geral	18
1.1.2 Objetivos específicos	18
1.2 Estrutura do trabalho	18
2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Energia solar fotovoltaica	20
2.2 Semicondutores	21
2.2.1 Óxido de estanho dopado com índio – ITO	23
2.2.2 Óxido cuproso – Cu₂O	24
2.3 Eletrodeposição	27
2.4 Voltametria cíclica – CV	30
3 METODOLOGIA	32
3.1 Produção dos filmes finos	33
3.1.1 Preparação das soluções	33
3.1.2 Preparação dos substratos	34
3.1.3 Célula eletroquímica	34
3.1.4 Voltametrias cíclicas	36
3.1.5 Eletrodeposição dos filmes de ITO/Cu₂O	36
3.1.6 Espessura das camadas depositadas	37
3.2 Técnicas de caracterização	38
3.2.1 Difração de raios X – DRX	38
3.2.2 Microscopia de força atômica – AFM	40
3.2.3 Medidas fotoeletroquímicas – PEC	42
4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	46

4.1 Caracterização eletroquímica do Cu₂O	46
4.1.1 Voltamogramas	46
4.1.2 Transientes de corrente versus tempo	48
4.1.3 Cálculo estimativo de espessuras	51
4.2 Caracterização estrutural, morfológica e fotoeletroquímica	53
4.2.1 Difratoimetrias de raios X	54
4.2.2 Microscopias de força atômica	60
4.2.3 Medidas fotoeletroquímicas	67
5 CONCLUSÃO	74
REFERÊNCIAS	76

1 INTRODUÇÃO

Mediante a crescente demanda mundial de energia elétrica, através do aumento populacional, das limitações dos recursos oriundos de combustíveis fósseis e da liberação de toneladas de gás carbônico (CO₂) para a atmosfera aumentando o efeito estufa, as fontes tradicionais de energia não estão sendo mais suficientes. A geração sustentável e renovável recebe atenção de muitos pesquisadores, em busca de soluções viáveis a médio e longo prazo (BEZERRA, 2012; SOUZA, 2021; INNOCENTE, 2017).

Dentre as fontes alternativas como eólica, hídrica, geotérmica e biomassa, uma opção de grande potencial para suprir essa demanda é a solar, que possibilita a obtenção de energia elétrica livre de poluentes através do efeito fotovoltaico. Este efeito é a interação dos fótons com o material semicondutor, através da sequência de três fases: a absorção da luz, a transferência dessa energia e o fluxo de elétrons gerando a eletricidade (BEZERRA, 2012).

Este trabalho se concentra na segunda geração fotovoltaica, a de filmes finos semicondutores, ou seja, com espessuras da ordem de dezenas de nanômetros. Os materiais semicondutores possuem condutividade intermediária entre os condutores e os isolantes, dependem do número de elétrons que passam de uma banda de energia para outra (PELEGRINI, 2010).

Um semicondutor atraente para a comunidade científica é o óxido cuproso (Cu₂O), devido às suas propriedades ópticas, elétricas, alto coeficiente de absorção, não ser tóxico e estar em grande quantidade na natureza. O Cu₂O é naturalmente um semicondutor do tipo-p, porém é possível obter amostras do tipo-n também, através da eletrodeposição (BRANDT *et al.*, 2017; KARA *et al.*, 2020).

Pode-se formar o óxido cuproso por meio de diversas técnicas, como a pulverização catódica reativa, evaporação de laser pulsado, sol gel, oxidação térmica, deposição por vapor químico, entre outras. A técnica escolhida para realizar este trabalho é a eletrodeposição, por ser sustentável, economicamente viável, em comparação com as técnicas baseadas em vácuo, e fornece oportunidades para modificar as propriedades do material (AKGUL *et al.*, 2014; BRANDT *et al.*, 2017).

Dentro dos estudos eletroquímicos, a técnica de voltametria cíclica é feita antes da deposição, a fim de obter os reais parâmetros da amostra como a corrente elétrica e os potenciais de redução e oxidação do material. A partir da eletrodeposição são

obtidos os transientes de corrente, com a finalidade de verificar quantidade de carga depositada e estimar o tamanho das espessuras (INNOCENTE, 2017; BEZERRA, 2012).

As reações químicas que ocorrem para realizar tanto a voltametria cíclica como a eletrodeposição são devido à célula eletroquímica utilizada nesses processos, que é composta pelo eletrodo de trabalho, contraeletrodo e o eletrodo de referência, todos conectados a um potenciostato (INNOCENTE, 2017).

A literatura aborda diferentes substratos para realizar a eletrodeposição do Cu_2O . Nesta pesquisa é o estudo da camada de óxido de estanho dopado com índio (ITO) e vidro como substrato, por ser um material condutor, transparente e amplamente disponível no mercado (OSHEROV; ZHU; PANZER, 2013).

Com a finalidade de identificar as propriedades estruturais das amostras, como a orientação cristalina e o tamanho do cristalito, é utilizada a difratometria de raios X. O procedimento não é destrutivo para o material e consiste na interação das ondas eletromagnéticas com o filme fino, sendo a condição da difração estabelecida pela Lei de Bragg (BRANDT, 2010; KITTEL, 2006).

A microscopia de força atômica é realizada para obter informações a respeito da morfologia do material, entre eles a rugosidade superficial e o tamanho dos grãos, em alta resolução e em escala nanométrica. A técnica é baseada na interação entre os átomos da amostra e da sonda, varrendo a superfície do material e assim produzindo os dados do filme analisado (BEZERRA, 2012).

As medidas fotoeletroquímicas são realizadas para o estudo da geração de fotocorrente, identificação da natureza semicondutora (tipo-p ou tipo-n) e estabilidade fotoeletroquímica dos filmes depositados. Para o experimento são utilizadas a célula eletroquímica conectada ao potenciostato, um gerador de ondas que controla um relé, para então acionar uma lâmpada que simula a incidência solar (YANG *et al.*, 2015).

Desta forma, o estudo de filmes finos de óxido cuproso eletrodepositados sobre substratos de vidro/ITO tem relevância por ser baseado em materiais e métodos com boa relação de custo benefício, viável de ser adquirido e com possibilidades de utilização em células solares eficientes.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral do trabalho consiste em depositar e caracterizar filmes finos semicondutores de óxido cuproso (Cu_2O), por meio de eletrodeposição, para possíveis aplicações em células solares sobre substratos de ITO.

1.1.2 Objetivos específicos

- Elaborar soluções eletroquímicas para a eletrodeposição dos filmes;
- Identificar os parâmetros de deposição das amostras através de ensaios eletroquímicos, como voltametrias cíclicas;
- Eletrodepositar filmes finos de óxido cuproso sobre substrato de ITO, em potenciais e pH distintos, em temperatura constante, a fim de investigar seus efeitos nas propriedades das amostras;
- Estimar as espessuras dos filmes produzidos;
- Realizar medidas de difratometria de raios X, para identificação das orientações cristalográficas dos filmes e comprovar a deposição do Cu_2O ;
- Fazer medidas da morfologia das amostras por microscopia de força atômica e calcular as rugosidades;
- Efetuar medidas de corrente fotoeletroquímica para identificação do tipo de semicondutor formado e estudo da estabilidade dos filmes finos.

1.2 Estrutura do trabalho

O trabalho foi organizado, baseado nos objetivos, em 5 capítulos com tópicos específicos em cada um deles.

O capítulo 1 inicia com a introdução, onde é mostrado um panorama geral do que será abordado ao longo da dissertação. Há também os objetivos, geral e específicos, e a estrutura da pesquisa.

O capítulo 2 é dedicado à revisão bibliográfica dos assuntos relacionados ao tema proposto. Descreve sobre a energia solar fotovoltaica, explica o que são os materiais semicondutores, e mostra a relevância de estudar o óxido cuproso e o óxido de estanho dopado com índio. Além dos conceitos gerais sobre eletrodeposição e voltametria cíclica.

Já o capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada durante o trabalho. É abordada a etapa de produção dos filmes finos de vidro/ITO/Cu₂O e as técnicas de caracterização utilizadas, tais como a difratometria de raios X, a microscopia de força atômica e as medidas fotoeletroquímicas.

O capítulo 4 é reservado à apresentação e análise dos resultados obtidos durante as eletrodeposições, voltametrias cíclicas e as caracterizações estruturais, morfológicas e fotoeletroquímicas.

Por fim, no capítulo 5 expõe as conclusões sobre o desenvolvimento da dissertação.

2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

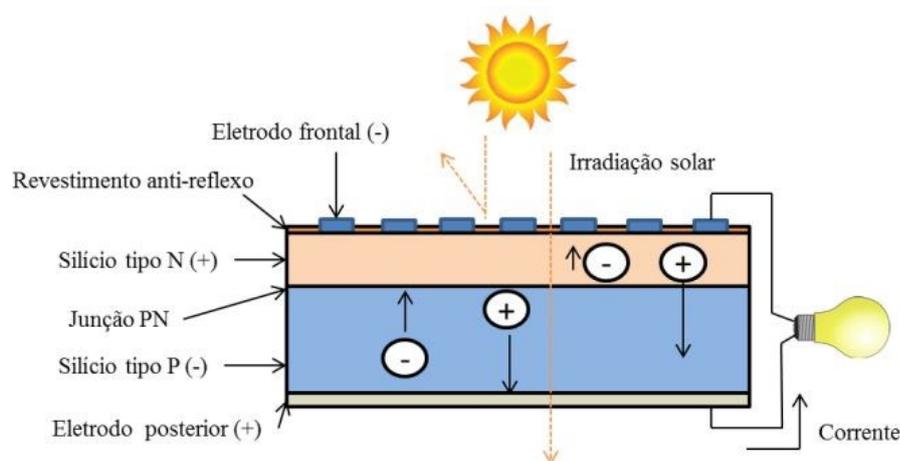
2.1 Energia solar fotovoltaica

Entre as energias renováveis, a energia solar é uma das mais promissoras, pois nela acontece a conversão direta da radiação solar em eletricidade, através de um sistema em módulos com grande durabilidade. Os efeitos de absorção e transferência da luz para a célula solar, gerando assim a energia elétrica, são denominados como efeito fotovoltaico (BEZERRA, 2012).

Devido à procura por materiais mais eficientes e com o avanço dessa tecnologia, é possível dividir em três gerações fotovoltaicas, a primeira são células solares baseadas em silício, a segunda em filmes finos semicondutores e a terceira geração em camadas compostas por nanopartículas (BEZERRA, 2012; MESSAOUDI *et al.*, 2014).

O efeito fotovoltaico ocorre em materiais semicondutores por possuírem a banda de valência e a banda de condução. O elemento principal de uma célula solar é a junção p-n, no qual o fluxo de corrente elétrica entre as camadas ocorre pela diferença de condutividade desta junção. Elas possuem duas camadas semicondutoras, primeiro a luz incide no material do tipo-n (com concentração de cargas negativas), os elétrons são energizados e transferidos para o material do tipo-p (com concentração de cargas positivas), conforme a Figura 1 (BEZERRA, 2012; SAMPAIO, 2015).

Figura 1: Célula fotovoltaica



Fonte: Sampaio (2015)

Segundo Ferreira (2008), os materiais largamente utilizados na indústria de dispositivos eletrônicos e células solares são os filmes finos de óxidos condutores transparentes (TCO), que são materiais com espessura de até 1 μm sobre um substrato, produzidos através de técnicas de deposição. Por outro lado, Sampaio (2015) diz que comparando com as células solares cristalinas, é necessária uma quantidade menor de material semicondutor para fabricar os filmes finos. Devido à flexibilidade, facilidade na instalação e eficiência sob a luz difusa, a utilização desses filmes aumentou nos últimos anos.

2.2 Semicondutores

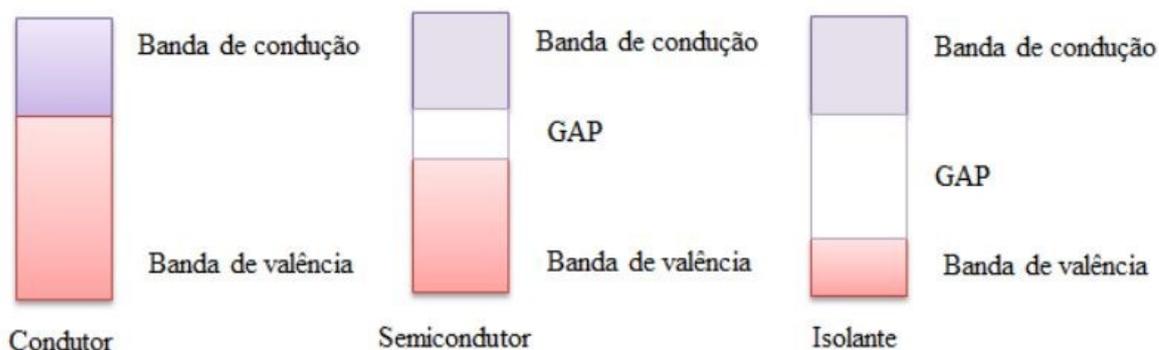
Conforme a sua condutividade, os materiais são classificados como isolantes, semicondutores e condutores. Dentro dos semicondutores existem os materiais elementares, localizados no grupo IV, e os materiais semicondutores compostos, formados através de combinações entre os elementos das colunas III-V e II-VI da tabela periódica (BEZERRA, 2012).

Silva (2014) diz que a principal característica dos semicondutores é o aumento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura. Em comparação aos condutores e isolantes, os semicondutores apresentam condutividade intermediária devido ao tamanho da banda proibida, nome dado ao espaço entre as bandas de níveis de energia não ocupada por elétrons.

As bandas de energia eletrônica são classificadas como banda de valência, onde é admitida a presença de elétrons, e banda de condução, que se encontra vazia e não possui esses elétrons. Quando os elétrons da banda de valência recebem energia suficiente para passar à banda de condução, é gerada uma corrente elétrica. Essa energia necessária para ocorrer a transferência de elétrons entre as bandas é denominada *band gap*, ou então, a banda proibida (SAMPAIO, 2015; SILVA, 2014).

De acordo com Bezerra (2012), nos materiais condutores há uma sobreposição entre as bandas de valência e condução, já nos materiais isolantes a distância entre as bandas é maior, tendo um valor de *band gap* mais elevado. No caso dos semicondutores esse valor é intermediário, logo, quanto maior o valor do *band gap*, mais isolante é o material. A Figura 2 ilustra esse comportamento das bandas de energia.

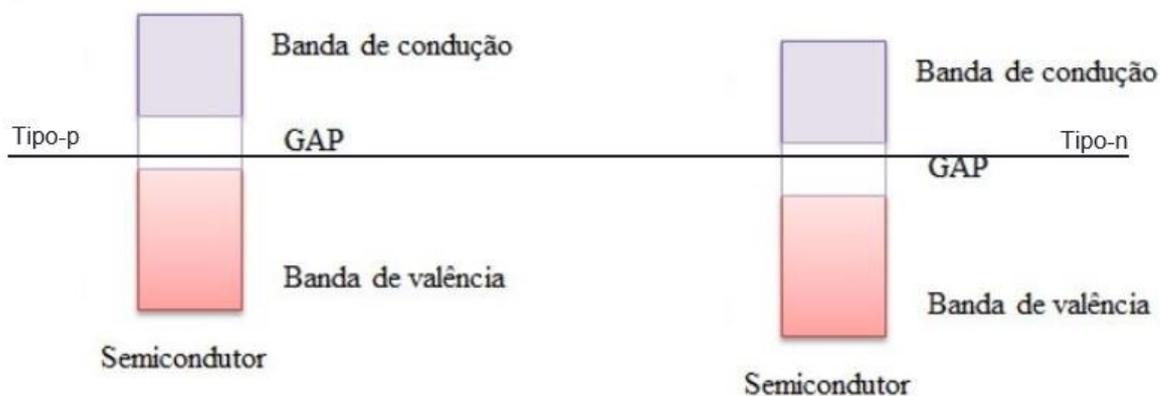
Figura 2: Bandas de energia dos materiais condutor, semicondutor e isolante



Fonte: Sampaio (2015)

Para Lima (2017), um semicondutor é identificado pelas suas bandas de energia e pelo seu nível de Fermi (NF), cujo conceito é benéfico para compreender a condutividade elétrica do material. O NF é a energia medida através de um nível de referência, onde a probabilidade de ocupação de elétrons é de 50%. Quando o nível de Fermi se encontra dentro da banda proibida, esse semicondutor não é dopado. Se o NF está próximo à banda de condução, o semicondutor é do tipo-n; caso esteja próximo à banda de valência, é um material do tipo-p, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3: Nível de Fermi nos semicondutores do tipo-p e tipo-n



Fonte: Adaptado de Sampaio (2015)

Os semicondutores são classificados como intrínsecos ou extrínsecos. Quando os semicondutores são puros, encontrados em estado natural, variam com a temperatura, com banda de valência cheia, banda de condução vazia e um *band gap* pequeno, são chamados de intrínsecos. Já os semicondutores extrínsecos são dopados com impurezas, possuem pouca variação com a temperatura e, com isso,

podem ocorrer uma maior concentração de elétrons do que buracos, ou vice-versa. Quando há uma predominância maior de elétrons, esse semicondutor é do tipo-n; porém, quando há mais buracos do que elétrons, é caracterizado como um semicondutor do tipo-p (BEZERRA, 2012; INNOCENTE, 2017; PELEGRINI, 2010).

2.2.1 Óxido de estanho dopado com índio – ITO

A literatura aborda diferentes materiais semicondutores como substratos, tais como óxido de estanho dopado com flúor, silício, ouro, titânio, entre outros (KAFI *et al.*, 2016; LAIDOUDI *et al.*, 2013; QIN *et al.*, 2019; TRAN *et al.*, 2018).

O semicondutor que se destaca entre os óxidos condutores transparentes (TCO) é o óxido de estanho dopado com índio (ITO), formado pela mistura de óxido de estanho (SnO) e óxido de índio (In₂O₃). Devido a sua boa condutividade elétrica, transparência e estabilidade, o ITO é utilizado em diferentes aplicações, tais como em células solares, dispositivos óptico-eletrônicos, sensores de gás, refletores de infravermelho, entre outros. O ITO possui cor amarelo-verde na forma em pó e quando depositado como filme fino, sobre vidro ou plástico, é transparente e incolor (CAVALCANTE, 2015; LEITE, 2015).

Há diversas técnicas para obter o óxido de estanho dopado com índio, como pirólise de spray, deposição assistida de íons, evaporação a vácuo e *sputtering*. As condições em que são depositados os ITO, em um substrato de vidro, podem afetar as propriedades da amostra, como sua transparência e condutividade. As características morfológicas e optoeletrônicas podem sofrer influência dependendo da espessura do filme de ITO depositado. Devido a isso, é preferível obter os óxidos de estanho dopado com índio de um único lote de fornecedor, quando adquiridos de forma comercial (CAVALCANTE, 2015; LEITE, 2015; OSHEROV; ZHU; PANZER, 2013).

Segundo Leite (2015), as orientações cristalinas preferenciais do ITO são (111) ou (100), dependendo do tipo de deposição. A orientação (400) aparece em filmes produzidos por pirólise, cuja técnica apresenta melhores resultados nas propriedades elétricas e ópticas, se comparada à *sputtering*. Outros parâmetros também influenciam na estrutura, como a concentração de estanho (MALIK; HIDALGA-WADE, 2017; THIRUMOORTHY; PRAKASH, 2016).

2.2.2 Óxido cuproso – Cu₂O

O semicondutor extrínseco objeto deste estudo é o óxido cuproso, composto pelos elementos cobre e oxigênio. O elemento químico representado pelo símbolo Cu é o cobre, que pode ser visto em ligas metálicas, óxidos, hidróxidos e complexos. Por conta de suas propriedades elétricas, térmicas e físicas, o cobre é utilizado em diversas aplicações, desde a indústria elétrica até a agricultura. O estado de oxidação na forma metálica é 0 (Cu⁰), mas também pode ser encontrado nos íons +1, +2 e +3 (VIEIRA, 2014).

O cobre e o oxigênio juntos possuem duas formas estáveis, o óxido cuproso ou óxido de cobre I (Cu₂O) e o óxido cúprico ou óxido de cobre II (CuO). Há diversas técnicas para a fabricação desses óxidos, tais como evaporação reativa, deposição química de vapor, eletrodeposição, processo sol-gel, oxidação térmica, pulverização catódica reativa, deposição de laser pulsado, evaporação de plasma, entre outros (AKGUL *et al.*, 2014; KORKMAZ *et al.*, 2016; MESSAOUDI *et al.*, 2016).

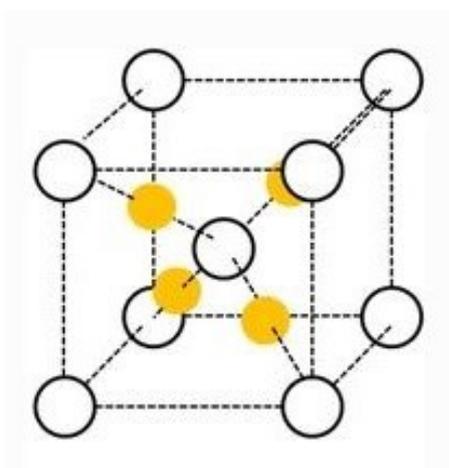
Conforme Akgul *et al.* (2014), o óxido cúprico tem estrutura de um cristal monoclinico, possui cor preta, alta absorção e baixa emissão térmica. Pode ser aplicado em sensores de gás de hidrogênio, dióxido de carbono dentre outros gases, além de sua alta condutividade em temperaturas elevadas. É empregado na fabricação de sensores de glicose, baterias de lítio e catalisadores. Messaoudi *et al.* (2014) diz que o CuO não é adequado para aplicação em células solares e o ideal seria Cu₂O puro.

Já o óxido cuproso é um material atraente devido ao seu alto coeficiente de absorção da luz visível, presente em grande quantidade, não é tóxico, possui alta mobilidade a temperatura ambiente, rota de síntese de baixo custo de produção e o processo de preparação é mais fácil, se comparado a outros óxidos. Por causa dessas características demonstra potencial aplicação em distintas tecnologias, como em dispositivos eletrônicos, catalisadores, interruptores ópticos, supercondutores de alta temperatura e em células solares (AKGUL *et al.*, 2014; KORKMAZ *et al.*, 2016; MESSAOUDI *et al.*, 2016).

A Figura 4 mostra a célula unitária do óxido cuproso, as esferas brancas representam o oxigênio e as esferas amarelas o cobre. É um óxido metálico de cor vermelho acastanhado, com sistema cristalino de Bravais cúbico, possui parâmetro de rede igual a 4,27 Å e *band gap* de energia de 2,17 eV. Por esses valores serem

bem adaptáveis ao espectro solar, o Cu_2O se torna um material alternativo ao silício, que é usado predominantemente em células solares convencionais. Isso porque quanto menor o valor do *band gap*, mais fácil é a transferência do elétron de uma banda para outra, aumentando a condutividade do material. Outro aspecto é o posicionamento do nível de Fermi do óxido cuproso, pois sugere a possibilidade de fabricação de um dispositivo eficiente (BAGAL *et al.*, 2019; BRANDT *et al.*, 2017; SAMPAIO, 2015). Para a conversão de energia solar, alguns autores como Ergen *et al.* (2020), Hsu *et al.* (2015), Messaoudi *et al.* (2016) e Qin *et al.* (2019) encontraram a eficiência máxima teórica do Cu_2O em cerca de 20%.

Figura 4: Célula unitária de Cu_2O cristalino



Fonte: Brandt *et al.* (2017)

De acordo com Yang (2017), na formação do Cu_2O são identificadas as orientações cristalográficas (100), (111) e (200). Enquanto o pico (100) é menor que os outros dois, os picos (111) e (200) variam de intensidade dependendo dos parâmetros que foram produzidos. Para estimar as taxas de crescimento relativo nas direções (111) e (200), pode ser feita a razão das intensidades entre elas, durante a eletrodeposição.

Em relação aos grãos formados, quando a taxa de crescimento na direção (111) for mais rápida que na direção (200), os grãos serão cúbicos. Quando ocorre crescimento na direção (200), os grãos são octaédricos. E, quando os crescimentos nas duas direções são similares, os grãos são octaédricos truncados (YANG, 2017).

Os diferentes parâmetros de deposição influenciam na concentração de portadores de carga, positiva ou negativa, nos filmes de Cu_2O . Portanto, esse material

pode ser encontrado nas formas de semicondutor do tipo-p ou do tipo-n (STENGER, 2008).

O óxido cuproso é naturalmente um semicondutor do tipo-p, possui origem nas vacâncias de cobre carregadas negativamente e em átomos de oxigênio intersticial, criando buracos na rede cristalina e estão localizados 0,4 eV acima da banda de valência. Existe a tendência de ser deficiente em cátions e, por conta disso, mostrar condutividade de buracos e dopagem do tipo-p (BRANDT *et al.*, 2017; HSU *et al.*, 2015; INNOCENTE, 2017).

A dopagem é a adição, em pequena quantidade, de outro elemento no retículo cristalino que altera o número de portadores de carga e ocasiona efeitos sobre a condutividade elétrica, por causa da interação com as bandas de valência e condução. Com a dopagem é possível alterar o tamanho e a orientação dos grãos, além das propriedades ópticas, elétricas e estruturais dos materiais (DEL DUQUE, 2016; LIMA, 2017).

O Cu_2O do tipo-p pode ser obtido através da eletrodeposição, por meio de uma solução aquosa de sulfato de cobre (CuSO_4), ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), hidróxido de sódio (NaOH), nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), entre outros, variando temperaturas e pH acima de 9 da solução eletrolítica (BRANDT *et al.*, 2017; HSU *et al.*, 2015).

O óxido cuproso do tipo-n é ocasionado por vacâncias de oxigênio ou átomos intersticiais de cobre na estrutura cristalina, com isso há elétrons livres na rede. Na literatura existe menos estudos sobre as propriedades eletrônicas do tipo-n em comparação ao do tipo-p, talvez pela sua difícil formação, e também não há relatórios disponíveis sobre a cinética de crescimento de filmes de Cu_2O do tipo-n. Alguns autores afirmam que a técnica utilizada para obter esse tipo de filme fino é por meio da eletrodeposição (BRANDT *et al.*, 2017; HSU *et al.*, 2015; KAFI *et al.*, 2016).

Para realizar a eletrodeposição, a solução utilizada pode ser a base de sais de sulfato de cobre (CuSO_4), acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), ácido etanoico (CH_3COOH), hidróxido de sódio (NaOH), entre outros. O principal parâmetro para determinar o tipo de condutividade é o pH, neste caso geralmente é usado abaixo de 7,5. As aplicações do Cu_2O do tipo-n dependem do conhecimento sobre o potencial e pH utilizados (BRANDT *et al.*, 2017; HSU *et al.*, 2015; KAFI *et al.*, 2016).

2.3 Eletrodeposição

Também chamada de deposição eletroquímica, a eletrodeposição é um procedimento utilizado para obter materiais sólidos na superfície de um substrato condutor ou semicondutor, através de uma reação eletroquímica. Em 1805, o italiano Luigi V. Brugnatelli eletrodepositou ouro na superfície de um substrato metálico a partir de uma solução que havia ouro dissolvido, descobrindo assim essa técnica. Na década de 90, a eletrodeposição começou a ser utilizada na produção de dispositivos eletrônicos e, desde então, os estudos sobre o tema foram sendo mais aprofundados (MIRANDA, 2017; PELEGRINI, 2010).

Na técnica, um substrato sólido (o eletrodo) é imerso em uma solução (o eletrólito) com íons do material a ser depositado no substrato. Por meio de uma corrente elétrica, ocorrem reações químicas que promovem a transferência de cargas elétricas na interface do eletrodo e do eletrólito. Com isso, há um crescimento do material da solução para o substrato, formando amostras de filmes finos (INNOCENTE, 2017; PELEGRINI, 2010).

Essas reações químicas ocorrem devido à célula eletroquímica. Sendo um aparato constituído por três eletrodos, o eletrodo de trabalho (ET) que é ligado ao polo negativo e suporta a amostra que receberá a deposição, pode-se ser chamado de cátodo; o contraeletrodo (CE) que é ligado ao polo positivo do potenciostato, normalmente é de platina, inerte e também recebe o nome de ânodo; e o eletrodo de referência (ER) que possui alta resistência e controla o potencial elétrico sobre o eletrodo de trabalho (INNOCENTE, 2017).

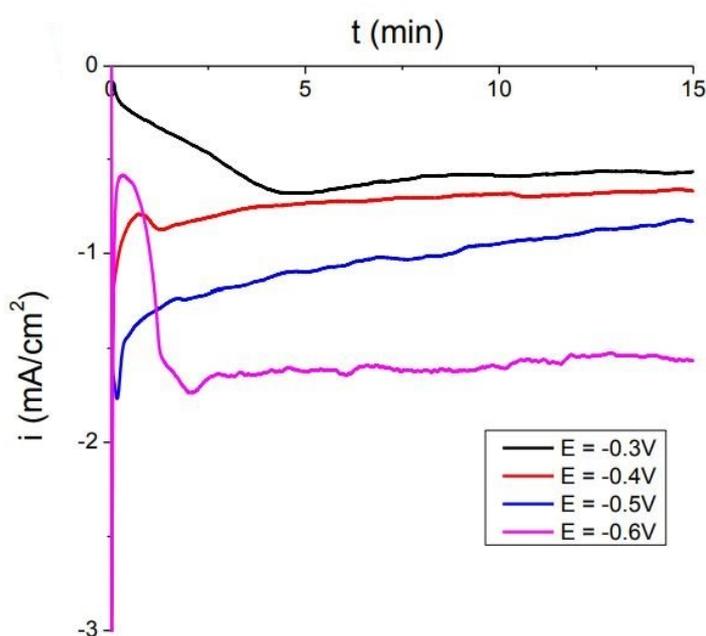
O mecanismo de transporte das cargas do eletrólito para o eletrodo de trabalho é chamado de transporte de massa, que pode ocorrer por difusão, migração ou convecção. A difusão é o deslocamento das partículas carregadas, promovendo a redução dos íons no ET, devido ao gradiente de concentração na solução. A migração ocorre pela diferença de potencial elétrico aplicado aos eletrodos, gerando um gradiente de campo elétrico no eletrólito e, assim, o movimento dos íons. Já a convecção se refere às agitações mecânicas ou pelas oscilações na temperatura da solução e então o deslocamento do material (BRANDT, 2010; MIRANDA, 2017).

Há dois modos para realizar a eletrodeposição, o galvanostático onde o material cresce com o valor da corrente elétrica fixa entre o ET e CE, independente dos valores observados no potencial elétrico; e o modo potenciostático que promove

reações de oxidação e redução com uma diferença de potencial constante durante o procedimento. A curva que representa o comportamento da corrente em função do tempo é chamada de transiente de corrente, que traz informações importantes como a quantidade total de material depositado, relacionada com a espessura do filme fino, os mecanismos de nucleação e crescimento (BEZERRA, 2012; INNOCENTE, 2017; MIRANDA, 2017).

Na Figura 5 são mostrados exemplos de transientes de corrente para filmes de óxido cuproso eletrodepositados durante 15 minutos, em potenciais de -0,3 V, -0,4 V, -0,5 V e -0,6 V. As densidades de corrente diminuem, depois sobem para um pequeno pico e decrescem para um estado estacionário (YANG, 2017).

Figura 5: Transientes de corrente para amostras de Cu_2O em diferentes potenciais, mostrando a corrente em função do tempo



Fonte: Yang (2017)

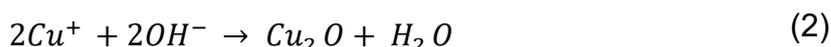
A eletrodeposição é uma técnica simples, com a possibilidade de deposição de grandes áreas em diversos substratos condutores e normalmente é feita a baixas temperaturas, entre 25°C e 70°C. As vantagens consistem em realizar a eletrodeposição dos filmes com alto controle da forma, da natureza das camadas adquiridas e da estrutura cristalográfica (por meio do pH e da temperatura da solução), é acessível economicamente por demandar uma menor quantidade de energia para a

realização do processo, e, em alguns casos, sem a necessidade de tratamentos térmicos posteriores. Já as desvantagens consistem no alto risco de fragilização por hidrogênio e a produção de soluções tóxicas (ARAÚJO JÚNIOR, 2015; BAGAL *et al.*, 2019; INNOCENTE, 2017; PAUNOVIC; SCHLESINGER, 2005).

Através do monitoramento dos parâmetros de eletrodeposição, como a temperatura e pH da solução, o potencial aplicado, a corrente e o substrato utilizados, é possível obter filmes finos de óxido cuproso puro. Sendo assim, as propriedades físicas, químicas, elétricas e morfológicas do Cu₂O são afetadas por meio deste processo (BRANDT *et al.*, 2017; MESSAOUDI *et al.*, 2014).

Para Brandt (2013), os óxidos metálicos podem ser formados por oxidação direta, chamados de processos anódicos, ou redução por vias catódicas. É necessário utilizar o eletrólito com um sal de cobre para realizar a deposição do óxido cuproso, com o objetivo de proporcionar os íons metálicos para as reações eletroquímicas. A solução eletrolítica deve possuir alta condutividade e características para melhorar as propriedades do material a ser depositado.

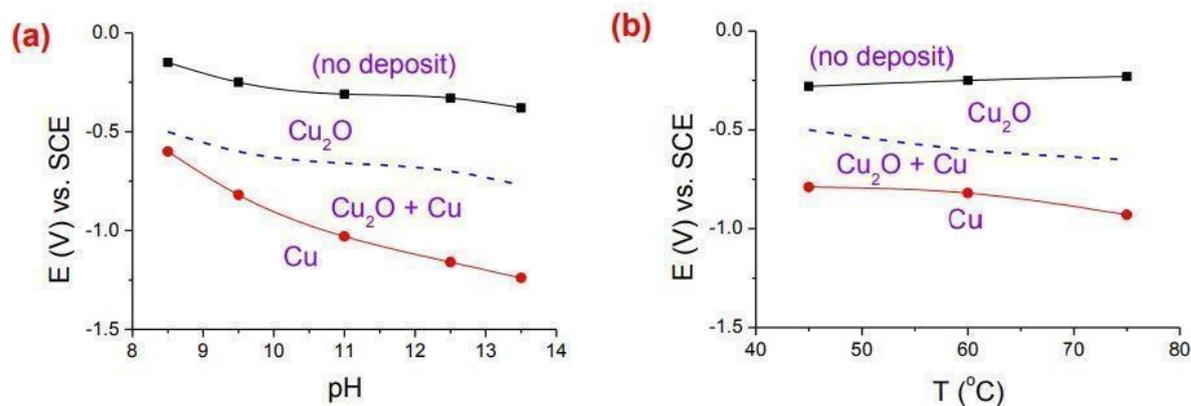
Para a criação do Cu₂O acontece a redução de Cu²⁺ para Cu⁺ (Equação 1), depois a precipitação de Cu⁺ para Cu₂O (Equação 2). Innocente (2017) diz que as reações químicas que precisam ocorrer são:



Innocente (2017) ainda complementa que as reações de oxidação e redução são chamadas de processos faradaicos e possuem relação com o potencial aplicado ao eletrodo, o pH e com a temperatura da solução.

Nos estudos de Yang (2017), foi analisado em quais potenciais, pHs e temperaturas são formados o óxido cuproso e o cobre, representados na Figura 6. Há maiores chances de produzir cobre metálico, além do Cu₂O, em pHs mais elevados e potenciais mais negativos. Em relação a temperatura, a formação de cobre metálico ocorre em potenciais mais catódicos.

Figura 6: Influência dos parâmetros de deposição na formação do óxido cuproso e cobre, (a) potencial de deposição em função do pH e (b) potencial de deposição em função da temperatura



Fonte: Yang (2017)

Os autores Brandt *et al.* (2017) constataram que a eficiência das células solares diminui à medida que são acrescentadas camadas de eletrodeposição, além da possibilidade da criação de defeitos nos filmes por causa dessa técnica. Uma maneira de diminuir esses defeitos é fazer tratamento térmico nas amostras. Innocente (2017) realizou este tratamento em 150° C, 200° C e 250° C, durante 1h, 2h e 3h, e obteve maiores valores de fotocorrente em 200° C e 250° C por 2 horas.

2.4 Voltametria cíclica – CV

A fim de entender as reações eletroquímicas que ocorrem no substrato e localizar seus potenciais elétricos, foi utilizada a técnica de voltametria cíclica (CV, do inglês *Cyclic Voltammetry*). O procedimento acompanha a corrente elétrica, que flui na amostra, enquanto efetua a varredura de ida e volta do potencial elétrico, ou seja, a voltametria cíclica é a repetição da variação entre o potencial inicial e final (INNOCENTE, 2017; MIRANDA, 2017).

Para realizar a voltametria cíclica é utilizada a célula eletroquímica, a mesma mencionada anteriormente, composta por três eletrodos, o eletrodo de trabalho, contraeletrodo e o eletrodo de referência conectados a um potenciostato (INNOCENTE, 2017).

Segundo Bezerra (2012), com essa técnica é possível obter a corrente, o potencial e a carga do material, que são fenômenos que acontecem entre a superfície

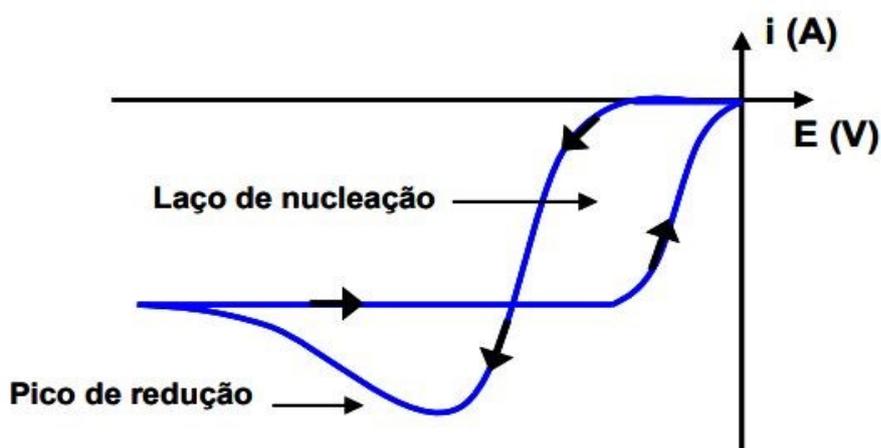
do eletrodo de trabalho com a solução utilizada na camada adjacente à superfície. O potencial é o parâmetro ajustável, a corrente elétrica é o parâmetro medido e o voltamograma é o registro da corrente em função do potencial.

Conforme Pelegrini (2010), a voltametria cíclica é realizada antes da deposição, assim é possível ver os reais parâmetros do material, se estão de acordo com a literatura, ou então obter novas informações sobre as reações químicas. Quando a variação de potencial é em regiões mais positivas (varredura direta), resulta em um pico de corrente anódica proporcional à concentração da espécie eletroativa, chamado de potencial de oxidação. Já a redução é quando a variação de potencial acontece no sentido contrário (varredura inversa), representando um pico de corrente catódica, chamado de potencial de redução (LIMA, 2012).

De acordo com Yu *et al.* (2017), é mais fácil atingir o processo de redução do que o processo de oxidação. Quando a corrente catódica aumenta rapidamente indica que a taxa de deposição é controlada por difusão. Portanto, analisando as curvas do voltamograma, pode-se definir em quais valores de potenciais ocorrem à oxidação ou a redução do eletrodo de trabalho.

O pico de redução está ligado à taxa de variação do potencial, sua forma e a posição relacionada com a velocidade da varredura indicam se a reação é reversível ou não. Os laços de nucleação são regiões com informações sobre o crescimento do material depositado, eles ocorrem quando este material possui características elétricas diferentes do substrato. Ambos os conceitos estão mostrados na Figura 7 (BRANDT, 2010; MIRANDA, 2017; PELEGRINI, 2010).

Figura 7: Exemplo de voltamograma, indica a corrente em função do potencial



Fonte: Brandt (2010)

3 METODOLOGIA

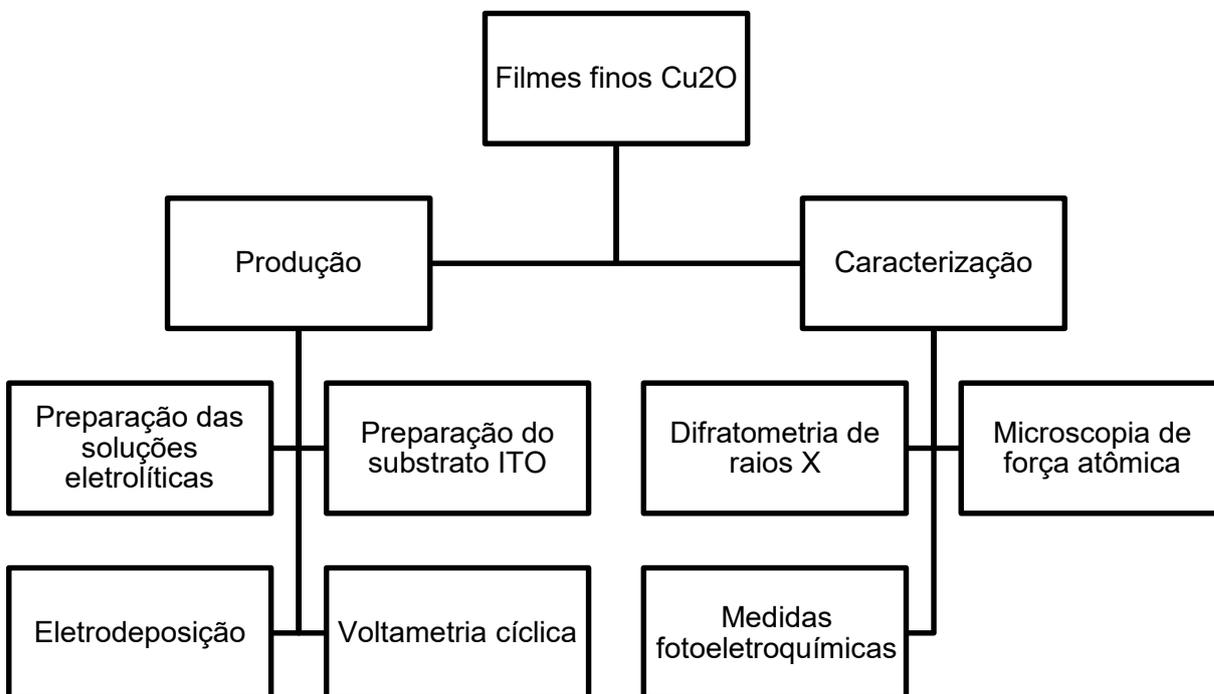
A metodologia elaborada está dividida em duas etapas: produção dos filmes finos de óxido cuproso e caracterização desses filmes.

A primeira etapa é composta pela preparação das soluções eletrolíticas, em pH ± 9 , ± 10 e ± 12 ; preparação do substrato vidro/ITO, adquiridos comercialmente; arranjo da célula eletroquímica para a realização das voltametrias cíclicas e a deposição dos filmes por meio da eletrodeposição.

A segunda etapa é formada pela caracterização das amostras obtidas através das técnicas de difratometria de raios X, microscopia de força atômica e medidas fotoeletroquímicas.

Os processos experimentais foram realizados nos Laboratório de Microscopia de Força Atômica, Laboratório de Magnetismo e Materiais Nanoestruturados e Laboratório de Raios X da Universidade Federal do Pampa (Unipampa), campus Bagé. A Figura 8 apresenta um esquema dos processos realizados.

Figura 8: Esquema da metodologia do trabalho



Fonte: Autora (2021)

3.1 Produção dos filmes finos

Neste item serão abordados os processos relacionados à produção dos filmes finos de Cu_2O sobre substrato vidro/ITO através da técnica de eletrodeposição.

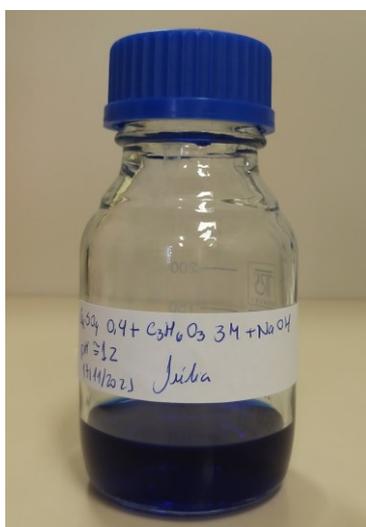
3.1.1 Preparação das soluções

As soluções eletrolíticas utilizadas foram baseadas nos trabalhos de Messaoudi *et al.* (2016), Yang *et al.* (2020), Yantara *et al.* (2015), entre outros. Utilizou-se sulfato de cobre (CuSO_4) como sal metálico, ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), hidróxido de sódio (NaOH) e água deionizada Milli-Q como solvente. Todos os reagentes de alto grau de pureza para evitar contaminações indesejadas, das marcas Vetec Química, Sigma-Aldrich e Merck.

Para a preparação das soluções foram utilizadas concentração de 0,4 M de CuSO_4 e concentração de 3,0 M de $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Para ajustar o pH foi acrescentado NaOH em diferentes concentrações a fim de obter valores aproximados de pH 9, 10 e 12.

Primeiramente foi adicionada a água deionizada Milli-Q em um frasco graduado de vidro, logo após foram incluídos os reagentes em quantidades proporcionais às quantidades de água. Foi realizada agitação manual, em frasco vedado, para a dissolução dos componentes. Foram utilizadas fitas indicadoras de pH e peagâmetro para verificar os valores dos pHs. A Figura 9 mostra a solução de pH \pm 12.

Figura 9: Solução eletrolítica de pH \pm 12



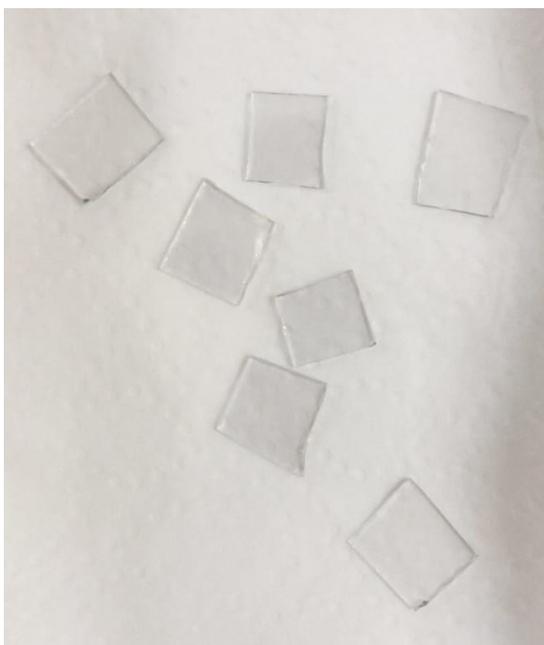
Fonte: Autora (2021)

3.1.2 Preparação dos substratos

Para a deposição dos filmes de Cu_2O , foram utilizados substratos comerciais de óxido de estanho dopado com índio (ITO) sobre vidro, com orientação cristalográfica (400). O filme é condutor, transparente e possui espessura de aproximadamente 100 nm (GÜNDEL; CHASSAING; SCHMIDT, 2001).

A limpeza dos substratos foi realizada por ultrassom, em solução de acetona e isopropanol, durante 15 minutos. Após o processo, foram lavados com água deionizada Milli-Q, conforme os autores Messaoudi *et al.* (2016). As amostras foram cortadas nas dimensões de aproximadamente 10 mm x 10 mm, para serem compatíveis aos equipamentos utilizados na etapa de caracterização, as áreas efetivas de deposição estão indicadas no Quadro 1. Na Figura 10 mostra alguns dos substratos de vidro/ITO utilizados.

Figura 10: Substratos de vidro/ITO



Fonte: Autora (2021)

3.1.3 Célula eletroquímica

A fim de conduzir as técnicas de voltametria cíclica e eletrodeposição foi utilizada uma célula eletroquímica com três eletrodos. Foi empregado um fio de prata como eletrodo de quase referência (ER), um fio de platina como contraeletrodo (CE)

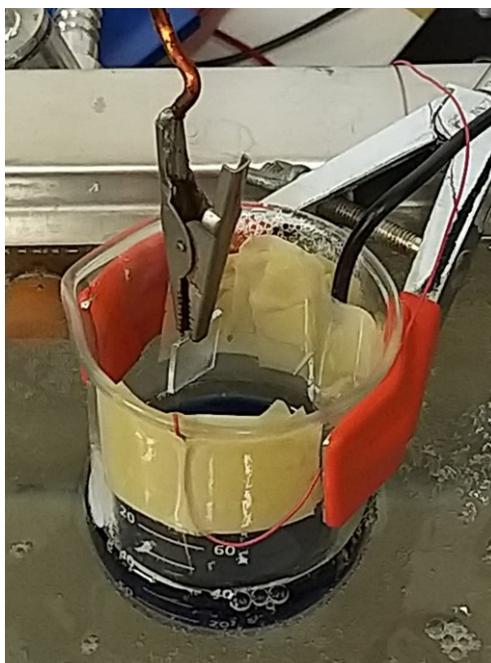
e o substrato ITO como eletrodo de trabalho (ET). Logo, todos os potenciais eletroquímicos neste trabalho são com referência ao eletrodo de prata.

Para as análises de voltametria cíclica, deposição dos filmes e medidas de fotocorrente foi utilizado um potenciostato Autolab modelo 302N. Para o controle e aquisição dos dados foi usado o *software* NOVA 1.9.

Em um béquer com aproximadamente 40 ml de solução eletrolítica, foram fixados e imersos o ER e o CE. Com o auxílio de um suporte metálico, o ET foi colocado no interior do béquer, compondo assim uma configuração em triângulo com os três eletrodos, como pode ser observado na Figura 11. Posteriormente os eletrodos foram conectados ao potenciostato.

O béquer foi então imerso em um equipamento de banho-maria, com controlador de temperatura digital, mantido na temperatura constante de 60°C, segundo referências como Kara *et al.* (2020), Tran *et al.* (2018) e Yang *et al.* (2020).

Figura 11: Célula eletroquímica composta pelo béquer, solução eletrolítica e eletrodos

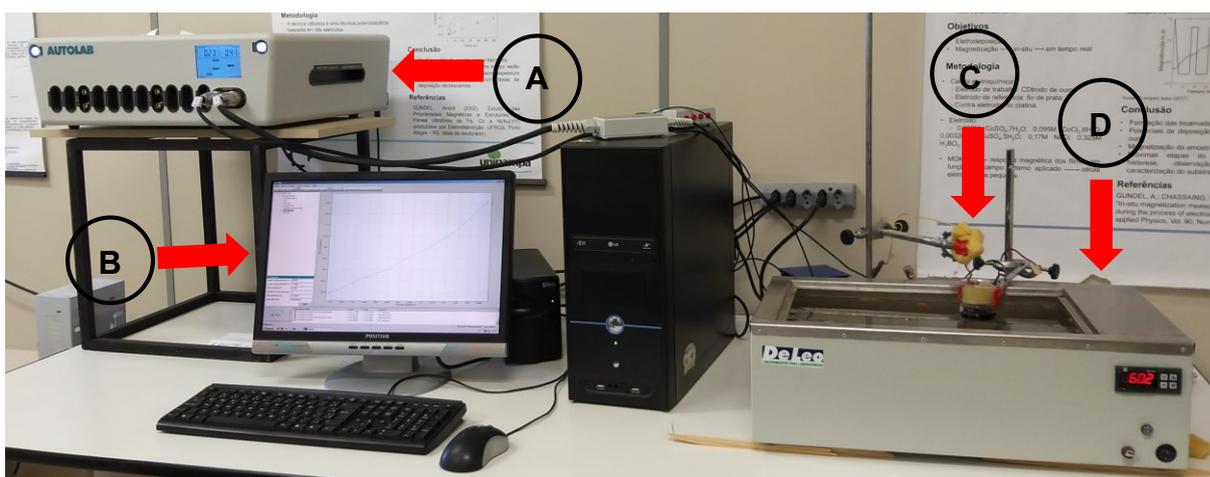


Fonte: Autora (2021)

3.1.4 Voltametrias cíclicas

Com o substrato ITO imerso em solução, foram realizadas voltametrias cíclicas, para identificação dos potenciais de dissolução e deposição de material, além das regiões de equilíbrio (local que não ocorre nem dissolução e nem deposição). A velocidade de varredura foi de 20 mV/s e os potenciais definidos no intervalo de 0,3 V a -0,6 V, determinados conforme os autores Innocente (2017), Moharam *et al.* (2016), Yang (2017) e após alguns testes iniciais. Na Figura 12 mostra a célula eletroquímica imersa em banho-maria, conectada ao potenciostato e controlada por um computador.

Figura 12: Aparato experimental composto pelo (A) potenciostato, (B) computador, (C) célula eletroquímica e (D) equipamento de banho-maria com controlador de temperatura



Fonte: Autora (2021)

3.1.5 Eletrodeposição dos filmes de ITO/Cu₂O

Por meio da célula eletroquímica e com o objetivo de obter filmes finos de óxido cuproso, foi adotado o processo de eletrodeposição potencioestática com três eletrodos. Os potenciais de deposição foram definidos a partir das voltametrias cíclicas realizadas. Os demais parâmetros como pH, temperatura e tempo utilizados nas amostras foram estipulados com base nas referências de Ganesan *et al.* (2019), Hussain *et al.* (2018), Laidoudi *et al.* (2019), Messaoudi *et al.* (2016), Yang *et al.* (2020) e estão descritos no Quadro 1.

Quadro 1: Parâmetros de deposição dos filmes finos de Cu₂O

Amostra	pH	Temperatura (C)	Tempo de deposição (s)	Potencial (V)	Área (cm ²)
I2	± 9	60°	300	- 0,4	0,77608
I3	± 9	60°	300	- 0,5	0,91520
I4	± 9	60°	300	- 0,6	0,77970
I5	± 10	60°	300	- 0,4	0,84660
I6	± 10	60°	300	- 0,5	0,88740
I7	± 10	60°	300	- 0,6	0,81600
I8	± 12	60°	300	- 0,4	0,62220
I9	± 12	60°	300	- 0,5	0,93840
I10	± 12	60°	300	- 0,6	0,55080

Fonte: Autora (2021)

3.1.6 Espessura das camadas depositadas

Após a eletrodeposição, levando em consideração que todos os íons metálicos são reduzidos na superfície do eletrodo de trabalho, é possível estimar a carga eletrodepositada. A quantidade de material pode ser calculada pela integral da curva $i \times t$ do transiente de corrente, no qual o valor da área sob o gráfico é relativo à carga reduzida durante o processo e, então, convertida em espessura através da Lei de Faraday (ARAÚJO JÚNIOR, 2015; INNOCENTE, 2017; STENGER, 2008).

A espessura dos filmes depende tanto do tempo de deposição como da densidade de corrente elétrica, que por sua vez pode variar de acordo com a temperatura da solução e do potencial aplicado (ARAÚJO JÚNIOR, 2015).

Portanto, segundo Stenger (2008), a espessura do filme pode ser estimada com base na carga depositada, no número de elétrons que compõe a reação, na densidade do material e no volume do depósito, através da Equação 3:

$$h = \frac{M \cdot Q}{n \cdot \rho \cdot A \cdot F} \quad (3)$$

onde h é a espessura do filme, M a massa molar em g/mol, Q a carga depositada em coulombs (C), n o número de elétrons, ρ a densidade do material

depositado em g/cm^3 , A área de deposição em cm^2 e F a constante de Faraday (equivalente a 96.485,34 C/mol).

Para Araújo Júnior (2015), a Equação 3 fornece uma previsão teórica da espessura, pois considera 100% de eficiência da corrente elétrica. Porém, na prática algumas quantidades de cargas são perdidas devido às reações paralelas indesejadas.

3.2 Técnicas de caracterização

Neste item serão descritas as técnicas experimentais utilizadas na caracterização dos filmes finos depositados, a fim de obter informações sobre as propriedades estruturais, morfológicas e respostas fotoeletroquímicas.

3.2.1 Difração de raios X – DRX

A difração de raios X (DRX) é o fenômeno da técnica de difratometria de raios X, que consiste na interação entre a radiação eletromagnética com a amostra a ser analisada. A vantagem de utilizá-la é pela sua simples aplicação, alta eficiência e geralmente não ser destrutiva (BRANDT, 2010; PELEGRINI, 2010).

Com essa técnica é possível identificar as propriedades estruturais da amostra em análise, como a orientação dos cristais, estimar o parâmetro de rede e o tipo de célula unitária. Para obter essas informações, os raios X, que são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda entre 0,01 Å e 100 Å, são incididos sobre a amostra, acelerados por uma diferença de potencial gerando interferência e, assim, o fenômeno de difração ocorre quando esse feixe é refletido por dois planos subsequentes (BEZERRA, 2012; BRANDT, 2010; PELEGRINI, 2010).

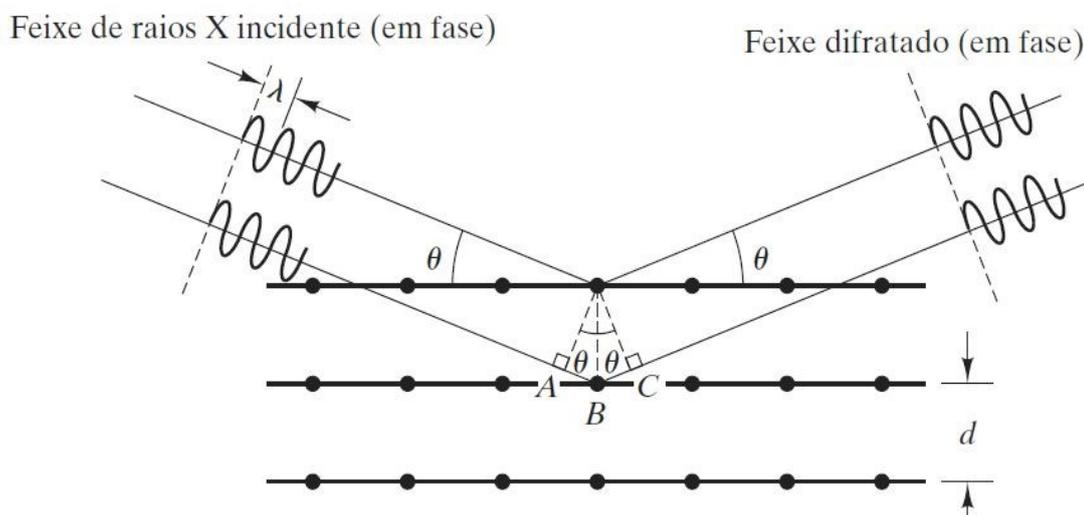
Conforme Kittel (2006), a condição da difração é estabelecida pela Lei de Bragg descrita na Equação 4,

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (4)$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda, d é o espaçamento entre os planos cristalinos e θ o ângulo de espalhamento. De acordo com a Figura 13, o

comprimento de onda da radiação incidente é da mesma ordem de grandeza do espaçamento entre os planos da amostra, ou seja, da ordem de angstroms.

Figura 13: Esquema da difração de raios X na rede cristalina



Fonte: Shackelford (2008)

Esse experimento produz um gráfico da intensidade da radiação espalhada em função do ângulo 2θ , chamado difratograma. A difração é caracterizada pela interferência construtiva dos raios X espalhados, onde cada pico do difratograma analisado representa que a Lei de Bragg foi satisfeita, portanto os ângulos de incidência são únicos para cada material cristalino e servem como uma impressão digital do mesmo. Já na interferência destrutiva nenhuma intensidade espalhada é observada. A Lei de Bragg é uma condição necessária, porém insuficiente, pois ela define difração para células unitárias primitivas (SHACKELFORD, 2008; YANG, 2017).

As caracterizações estruturais foram realizadas com o difratômetro de raios X da marca Rigaku, modelo Ultima IV, conforme Figura 14. A indexação dos picos e a estimativa dos tamanhos dos cristalitos foi realizada com o *software* PDXL (Rigaku).

Figura 14: Difratômetro de raios X Rigaku Ultima IV



Fonte: Rigaku (2022)

A partir dos difratogramas é possível estimar os tamanhos dos cristalitos das amostras, utilizando a Equação de Scherrer:

$$D = \frac{Ks \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (5)$$

onde D é o diâmetro médio das partículas, Ks é a constante de Scherrer (relativo a forma externa do cristal e a orientação relativa do vetor de espalhamento), λ é o comprimento de onda dos raios X, β é a largura a meia altura dos picos de difração e θ é o ângulo de difração (MIRANDA, 2017b).

3.2.2 Microscopia de força atômica – AFM

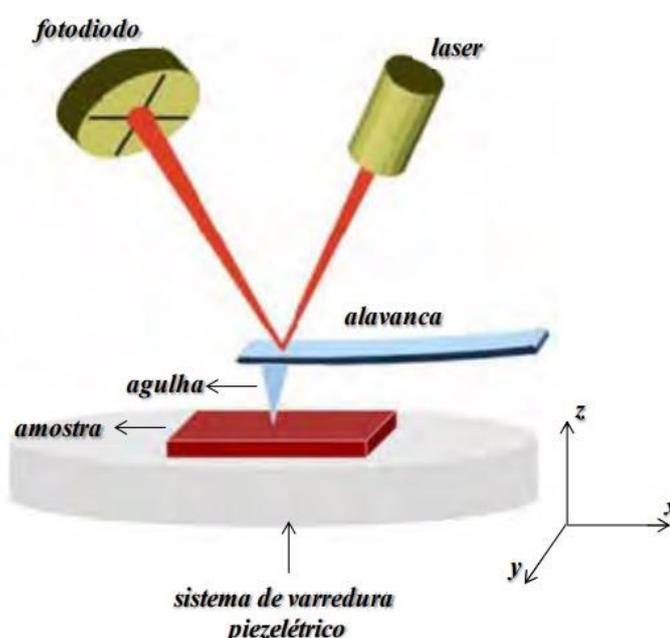
A técnica conhecida como microscopia de força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscope*) é baseada na interação dos átomos da amostra com os átomos da sonda, que se move varrendo a superfície do material. São gerados dados da topografia em alta resolução, em escala nanométrica e geradas imagens tridimensionais, possibilitando análise morfológica da superfície (BEZERRA, 2012; SOUZA, 2014).

Segundo Volpati (2012), esta interação acontece a partir de forças de Van der Waals, forças de atrito, magnéticas ou eletrostáticas, dependendo do tipo de material

da amostra. As informações coletadas sobre a área podem variar de nanômetros quadrados até micrômetros quadrados. Há três principais modos de operação nessa técnica, o modo contato, modo não contato e modo contato intermitente.

O princípio fundamental do microscópio de força atômica é baseado na influência mútua, medida pela alavanca, entre a superfície da amostra e uma sonda com dimensões micrométricas, que executa o mapeamento da superfície. Na parte superior da alavanca é incidido um laser, ocasionando alterações no ângulo de reflexão e originando o deslocamento desta alavanca. Os raios refletidos são enviados para um sistema de controle, que regula a distância entre a amostra e a ponta através da variação da tensão aplicada (LEAL, 2016; VOLPATI, 2012). Na Figura 15 está exemplificando o que foi exposto.

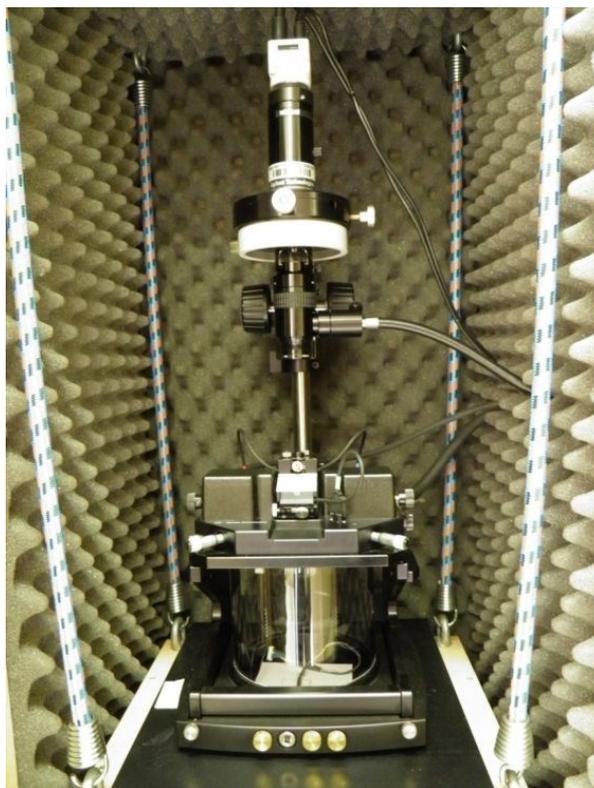
Figura 15: Representação do funcionamento do AFM



Fonte: Volpati (2012)

O equipamento utilizado foi um microscópio de força atômica Agilent, modelo 5500 (Figura 16), em modo contato, com pontas de alta resolução SSS-NCL (*Nanosensors*, constante de força 48 N/m, frequência de ressonância 154 kHz). As medidas foram realizadas em temperatura ambiente. As imagens foram capturadas por meio do *software* PicoView 1.14.4 (*Molecular Imaging Corporation*) e as análises através do *software* Gwyddion.

Figura 16: Microscópio de força atômica Agilent, modelo 5500



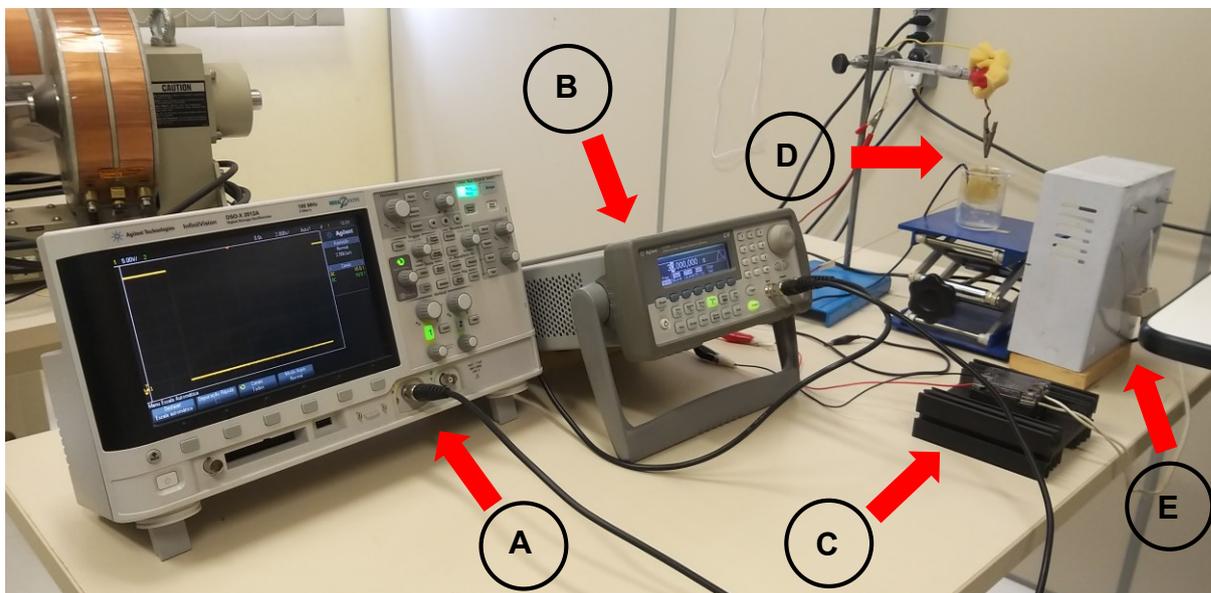
Fonte: Autora (2021)

3.2.3 Medidas fotoeletroquímicas – PEC

As medidas fotoeletroquímicas (PEC, do inglês *Photoelectrochemical*) são realizadas para investigar o comportamento dos filmes semicondutores produzidos e avaliar sua estabilidade. A análise é feita com o auxílio de uma lâmpada que ilumina periodicamente a amostra, com intervalos de luz ligada e luz desligada. Caso apresentem fotocorrentes catódicas, indicam que o semicondutor é do tipo-p. Quando a exposição da luz ilumina um semicondutor do tipo-n, a luz absorvida gera fotocorrentes com valores positivos (HSU *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2015).

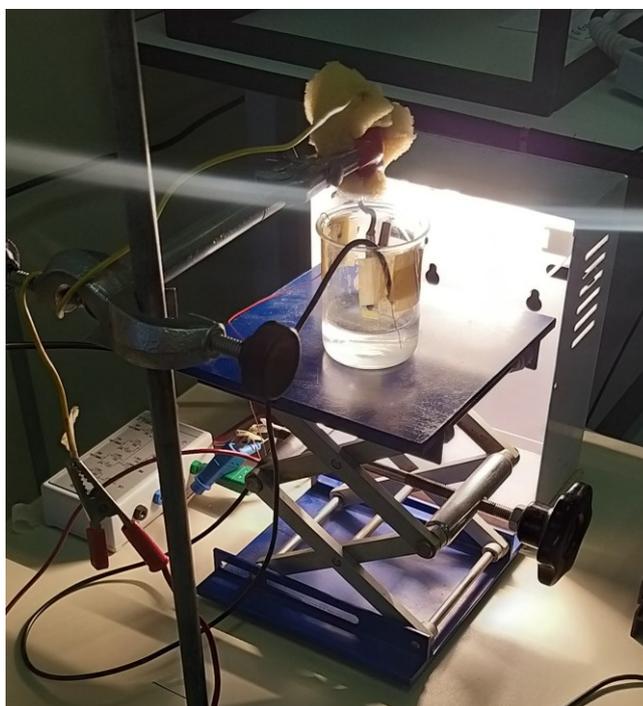
O aparato experimental é composto por uma célula eletroquímica de três eletrodos (ET, CE e ER) conectada ao potenciostato. Um gerador de ondas emite pulsos e controla um relé de estado sólido que aciona uma lâmpada. Foi utilizada uma lâmpada halógena de 500 W, com função similar a incidência de luz solar, como mostrado nas Figuras 17 e 18.

Figura 17: Conjunto experimental utilizado para as medidas fotoeletroquímicas: (A) osciloscópio, (B) gerador de ondas, (C) relé de estado sólido, (D) célula eletroquímica, (E) aparato com a lâmpada



Fonte: Autora (2021)

Figura 18: Lâmpada iluminando a célula eletroquímica



Fonte: Autora (2021)

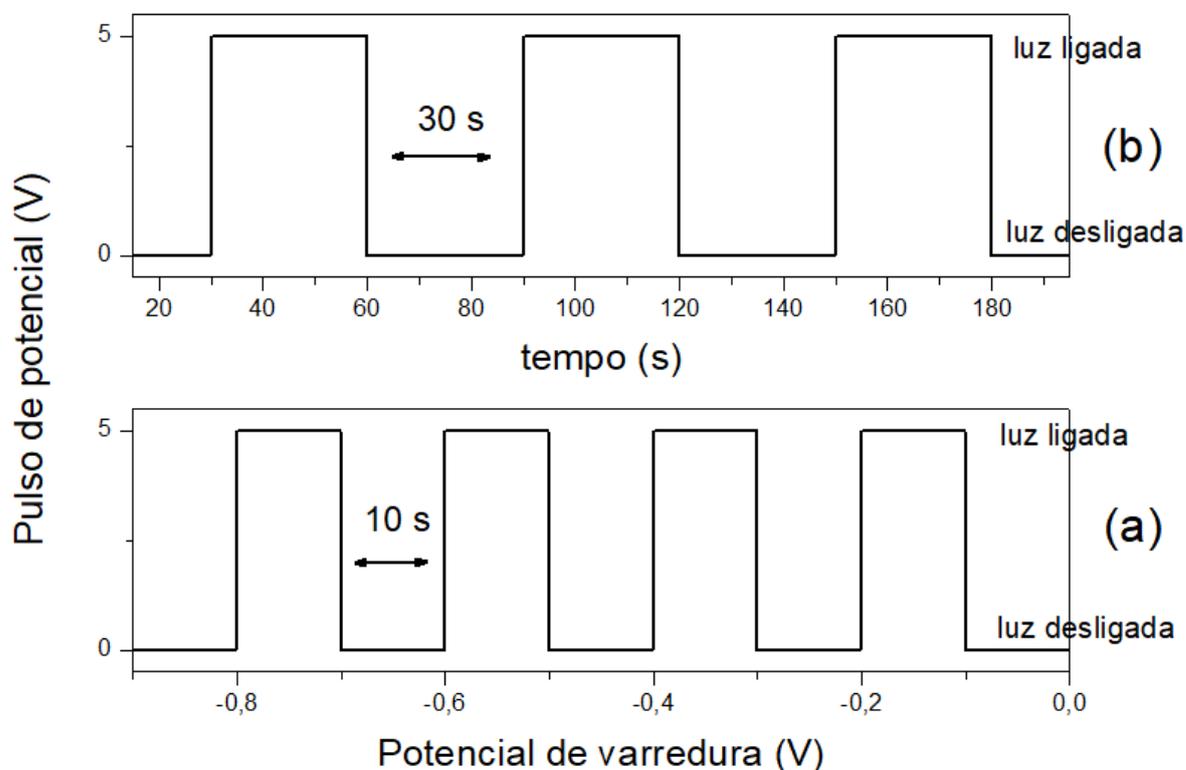
Para realizar os experimentos PEC, a solução eletrolítica foi composta por 0,5 M de cloreto de sódio (NaCl) em água Milli-Q, com agitação manual e mantida em temperatura ambiente. Os eletrodos ER e CR foram os mesmos utilizados na eletrodeposição, sendo o ET os filmes de óxido cuproso depositados. Com a técnica foram realizadas duas análises, descritas a seguir.

A primeira análise consiste em varredura de potencial com aplicação de pulsos. No experimento foi definido um potencial de varredura do Cu_2O na solução eletroquímica entre 0 V a -0,90 V. Neste período, a luz foi ligada e desligada em intervalos de 10 segundos, totalizando um período de 20 segundos, e o potencial aplicado foi varrido na velocidade de 5 mV/s (INNOCENTE, 2017; YANG, 2017).

Um esquema com os pulsos aplicados neste experimento pode ser observado na Figura 19a. Neste tipo de ensaio é possível constatar se a amostra sofreu degradação e em quais potenciais a fotocorrente gerada tem maior intensidade. Este estudo foi feito nas amostras I2, I3 e I4, com $\text{pH} \pm 9$ e os resultados obtidos foram aplicados às demais amostras.

Na segunda análise foi estudada a estabilidade fotoeletroquímica. Neste experimento foi definido o potencial fixo de -0,4 V entre a amostra e o contraeletrodo, baseado no experimento anterior. Foram gerados pulsos de luz ligada e desligada de 30 segundos (período de 60 s), durante 1200 s, como mostrado na Figura 19b (INNOCENTE, 2017; YANG, 2017).

Figura 19: Gráficos exemplificando os pulsos de potencial aplicados nos procedimentos PEC em função do potencial de varredura (a) e tempo (b)



Fonte: Autora (2021)

Para Yang *et al.* (2015), a estabilidade fotoeletroquímica (R) das amostras é de acordo com a taxa de atenuação da fotocorrente. Ela é calculada pela diferença percentual da densidade de corrente dos 100 segundos finais (J_{final}) e iniciais ($J_{inicial}$) das medidas fotoeletroquímicas, conforme a Equação 6. Sendo assim, quanto menor é essa diferença percentual, mais estáveis são os filmes finos.

$$R = \left[1 \pm \left(\frac{J_{final}}{J_{inicial}} \right) \right] \times 100 \quad (6)$$

4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos das amostras de ITO/Cu₂O. Serão relatadas e discutidas as voltametrias cíclicas, os transientes de densidade de corrente em função do tempo, as estimativas das espessuras, os difratogramas de raios X, os tamanhos dos cristalitos, as imagens de microscopia de força atômica, as rugosidades superficiais dos filmes finos, o tamanho e formato dos grãos, os gráficos das medidas fotoeletroquímicas e a estabilidade das amostras.

4.1 Caracterização eletroquímica do Cu₂O

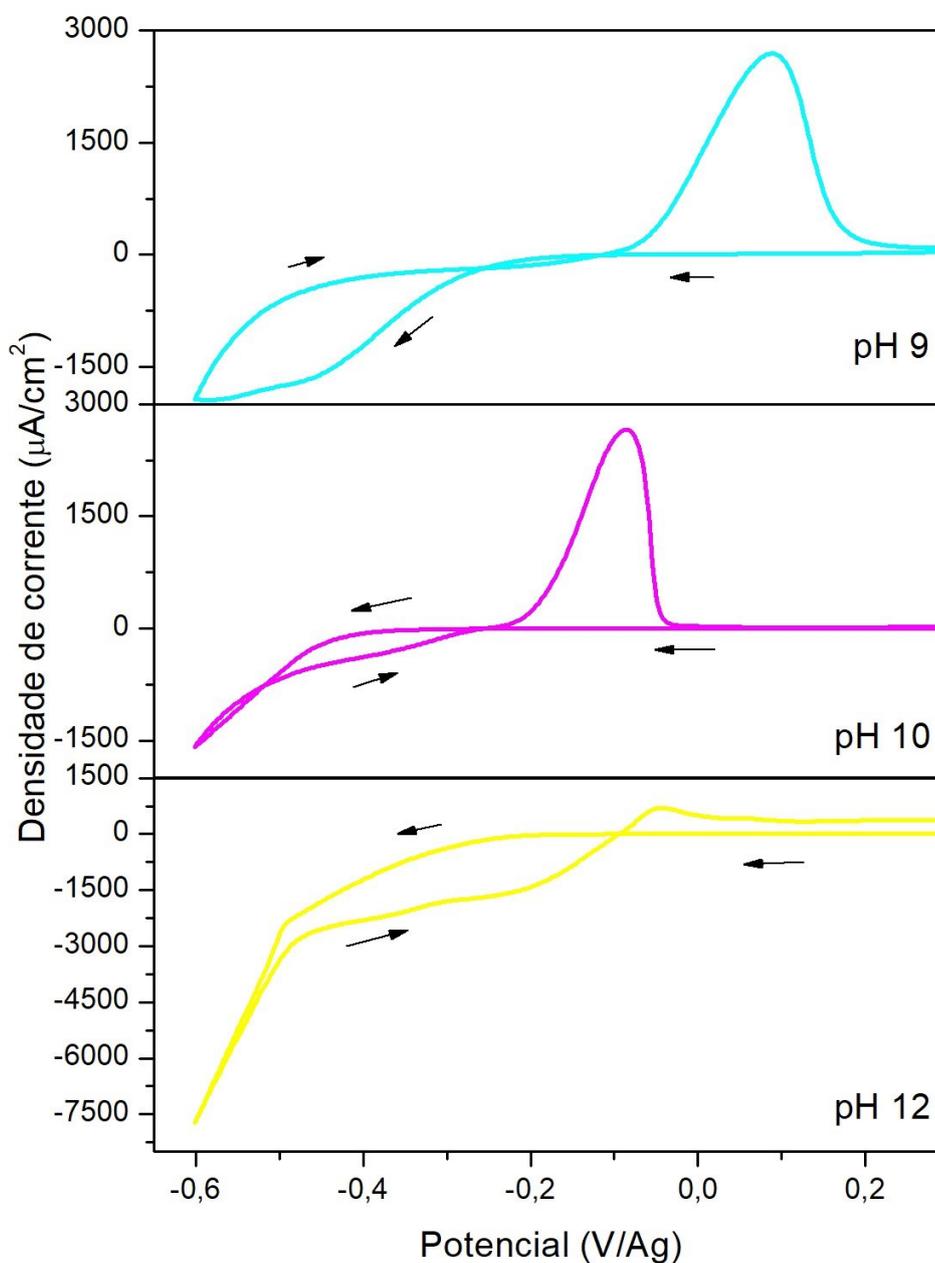
Os resultados se referem aos filmes finos de óxido cuproso eletrodepositados sobre substratos de ITO. Conforme foi mostrado no Quadro 1, todas as amostras foram depositadas por 300 segundos a 60°C de temperatura, variando o potencial e o pH da solução eletrolítica. Os filmes denominados I2, I3 e I4 foram produzidos com pH ± 9 e potenciais de -0,4 V, -0,5 V e -0,6 V, respectivamente; as amostras I5, I6 e I7 com pH ± 10 e potenciais de -0,4 V, -0,5 V e -0,6 V, nesta ordem. Os filmes I8, I9 e I10 em pH ± 12 e potenciais de deposição -0,4 V, -0,5 V e -0,6 V, respectivamente.

4.1.1 Voltamogramas

As voltametrias cíclicas (CV) foram realizadas antes da deposição de cada filme. Os voltamogramas são estudados para verificar em quais potenciais elétricos as reações eletroquímicas ocorrem no eletrodo de trabalho. O cruzamento entre a corrente catódica e anódica indica a formação de crescimento do material depositado na superfície do substrato (LAIDOUDI *et al.*, 2019).

Na Figura 20 são mostrados os voltamogramas obtidos da solução eletrolítica sobre ITO, com velocidade de varredura de 20 mV/s. O intervalo de varredura potencial foi definido entre 0,3 V e -0,6 V e o sentido do CV está indicado pelas setas.

Figura 20: Voltamogramas das soluções de pH ± 9, pH ± 10 e pH ± 12. As setas indicam o sentido do CV



Fonte: Autora (2022)

O CV com solução de pH ± 9 revela que entre os potenciais de -0,60 V e -0,25 V, aproximadamente, ocorreu redução do Cu^{2+} para Cu^+ , contribuindo assim para o crescimento do Cu_2O . A oxidação ocorreu entre os potenciais -0,10 V e 0,20 V, com pico centrado em 0,08 V. Após o pico de oxidação, em aproximadamente 0,1 V, a corrente elétrica é praticamente nula, indicando que todo o material depositado foi dissolvido.

Com a solução de pH ± 10 a redução do Cu^{2+} para Cu^+ ocorreu entre os potenciais de -0,6 V e -0,5 V, os laços de nucleação entre -0,5 V e -0,25 V, a oxidação entre os potenciais de -0,25 V e -0,03 V com pico em aproximadamente em -0,08 V e a corrente elétrica é nula em 0 V.

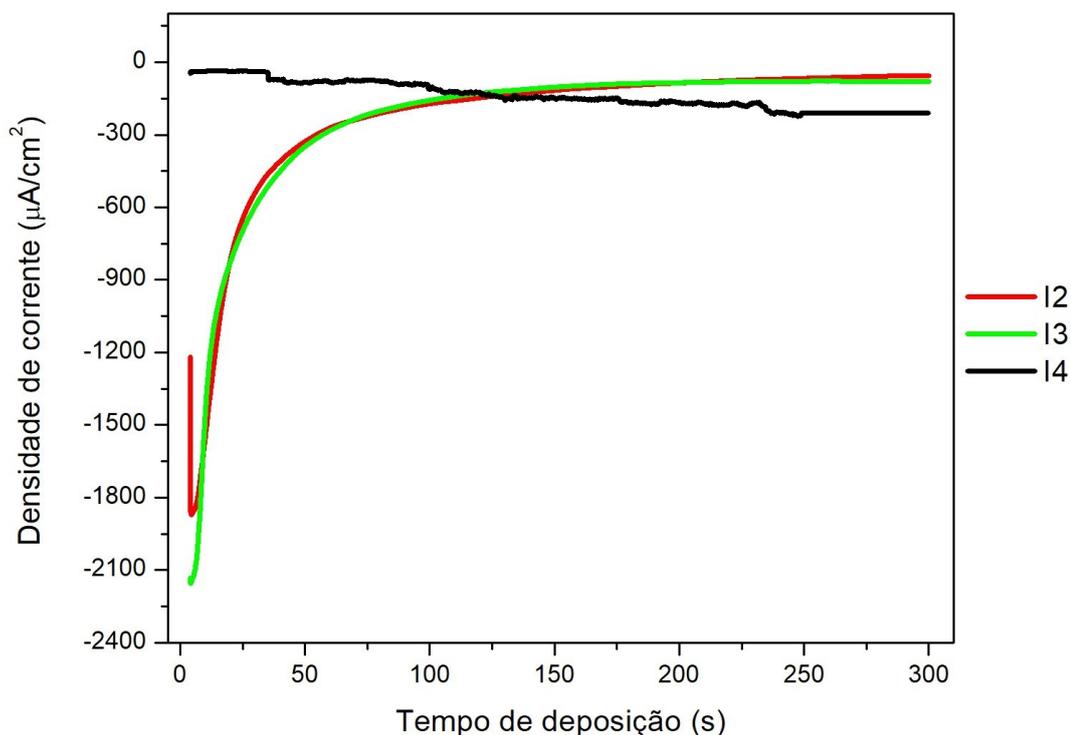
Já com a solução de pH ± 12 a redução aconteceu entre -0,50 V e -0,09 V, a oxidação entre -0,09 V e 0,03 V, com pico próximo a -0,04 V. Neste voltamograma, a corrente não retornou a zero, indicando que o material não foi totalmente dissolvido. Esse comportamento pode ser justificado pela deposição de camadas de cobre metálico, sendo necessário a aplicação de potenciais mais positivos para a dissolução do material depositado. Os CVs estão de acordo com os dados obtidos por Yang (2017).

Nos experimentos de Laidoudi *et al.* (2013) a redução do óxido cuproso ocorreu entre -0,4 V e -0,8 V e a oxidação com potencial em torno de 0 V, em substratos FTO e eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE). Os autores Moharam *et al.* (2016) realizaram CV em diferentes pHs e encontraram a redução do cobre entre -0,70 V e -0,46 V, em substratos ITO e eletrodo de referência de prata. O pico de oxidação variou entre -0,38 V e -0,065 V. Já Hossain *et al.* (2017) fizeram voltametrias cíclicas em substrato FTO, eletrodo de referência de SCE com pH 11, localizaram redução do Cu^{2+} para Cu^+ em -0,28 V e então Cu^+ a Cu^0 em -0,68 V. A oxidação de Cu^0 para Cu^{2+} em aproximadamente +0,4 V.

4.1.2 Transientes de corrente versus tempo

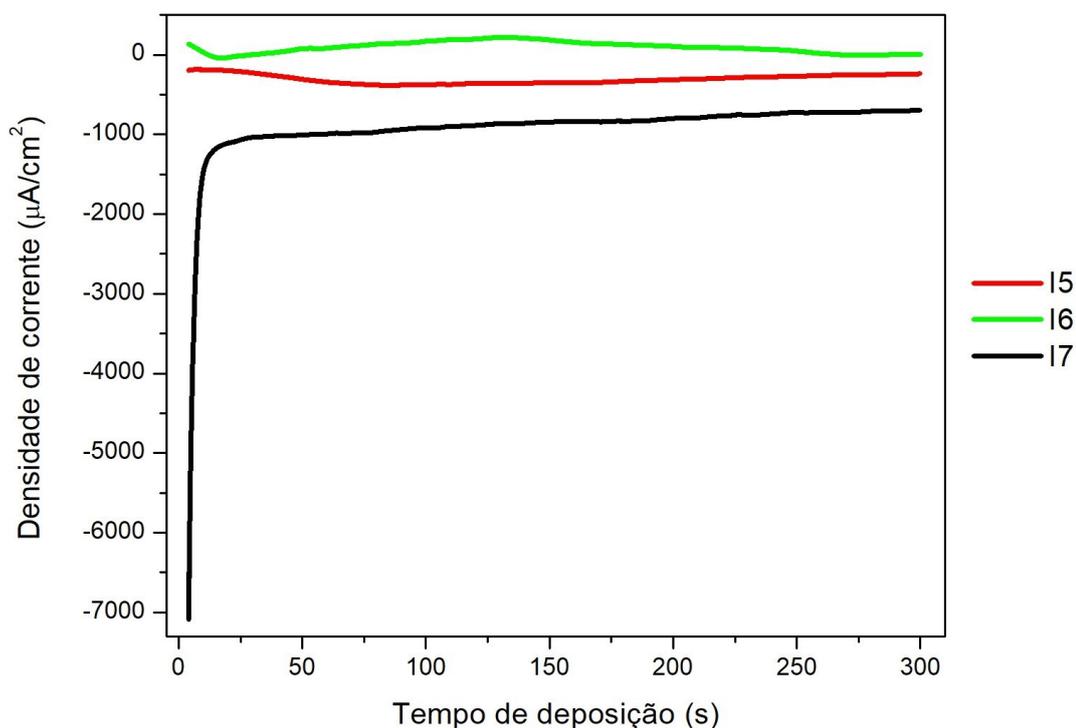
Os transientes de corrente representam o comportamento da corrente elétrica durante o tempo de deposição do material. Os dados foram registrados em todas as amostras, em soluções com diferentes pHs e potenciais.

Na Figura 21 mostra o comportamento da corrente de deposição relativo às amostras I2, I3 e I4, durante 300 segundos, com potencial aplicado de -0,4 V, -0,5 V e -0,6 V, respectivamente. O pico inicial, observado nos primeiros 5 segundos de deposição nos filmes I2 e I3, indica a nucleação e crescimento do material; posteriormente a corrente se estabiliza, apontando que o substrato foi revestido pelo Cu_2O . O mesmo não é visto na amostra I4, onde nota-se um gradativo aumento da corrente de deposição (LAIDOUDI *et al.*, 2013; MOHARAM *et al.*, 2016; SOUZA, 2021).

Figura 21: Transiente de corrente de deposição das amostras em pH \pm 9

Fonte: Autora (2022)

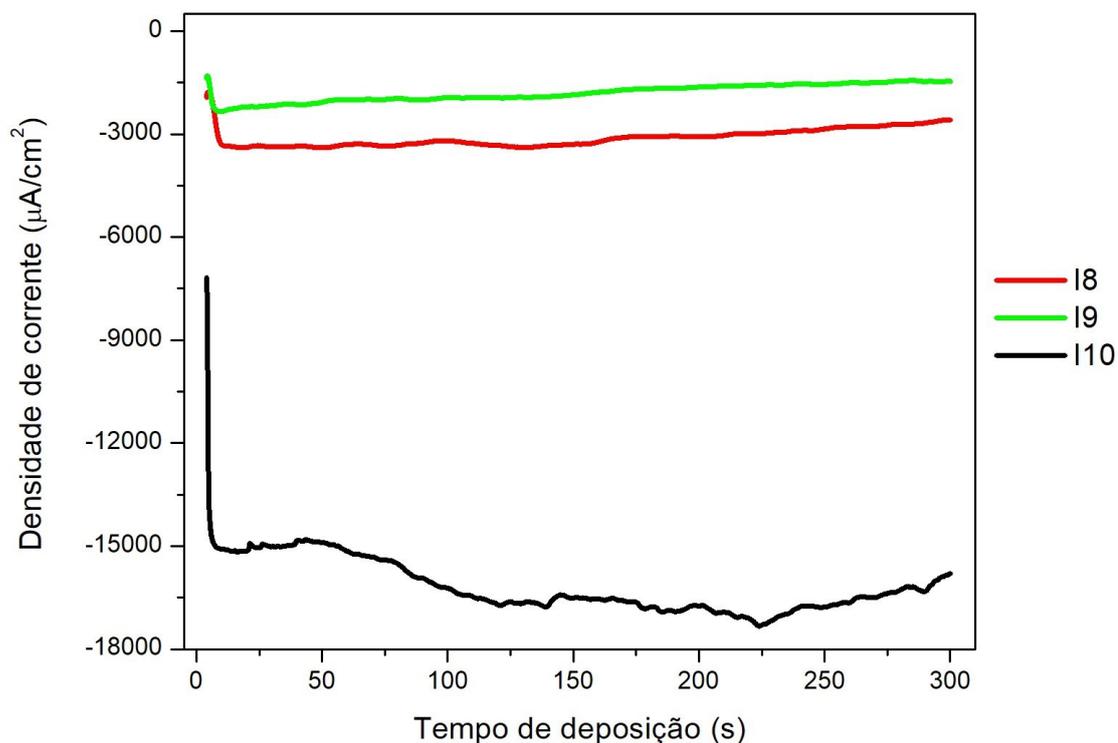
A Figura 22 mostra os transientes de corrente dos filmes em pH \pm 10. O pico inicial da amostra I7 também sugere a nucleação e crescimento de óxido cuproso e que o ITO foi revestido pelo material quando a corrente ficou estável. Como foi eletrodepositado em potencial mais catódico, o I7 possui uma corrente maior se comparado aos outros filmes. Já as amostras I5 e I6 apresentaram uma pequena corrente ao longo do processo, indicando taxas de deposição baixas e muito lentas. Isso acontece devido a uma pequena quantidade de íons disponíveis para as reações de redução do Cu_2O , para esses potenciais e pH utilizados (SOUZA, 2021; YANG; PRITZKER; LI, 2019).

Figura 22: Transiente de corrente de deposição das amostras em pH ± 10 

Fonte: Autora (2022)

A Figura 23 indica os transientes relativos às amostras I8, I9 e I10. Observa-se que a densidade de corrente diminuiu abruptamente e depois se manteve constante. De acordo com Yang; Pritzker; Li (2019), a corrente aumenta à medida que o potencial é mais negativo. Contudo, no filme I10 a corrente aumentou muito em comparação com as demais amostras, indicando uma taxa de deposição mais rápida e, conseqüentemente, o filme é de maior espessura (será relatado no item 4.1.3), além de ser o único que ocorreu o crescimento de cobre metálico, como será mostrado no decorrer do trabalho.

Figura 23: Transiente de corrente de deposição das amostras em pH ± 12



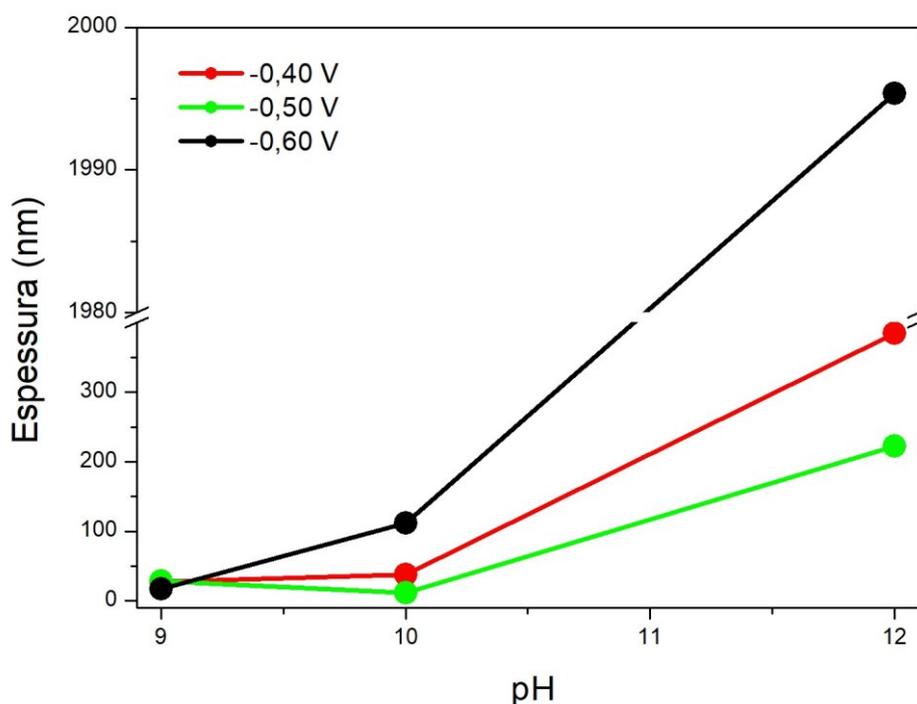
Fonte: Autora (2022)

O processo de nucleação e crescimento do óxido cuproso é influenciado pela temperatura, concentração e pH da solução. Algumas referências apontam que o crescimento mais acelerado dos filmes é favorecido em temperaturas mais elevadas, por isso foi utilizada a temperatura de 60°C nesse estudo. À medida que o substrato ITO é revestido pelo Cu_2O a corrente se estabiliza e os íons disponíveis tornam-se constantes, devido ao mecanismo de transporte de massa, conforme visto nos filmes I2, I3, I7 (LAIDOUDI *et al.*, 2013; MOHARAM *et al.*, 2016; YANG; PRITZKER; LI, 2019).

4.1.3 Cálculo estimativo de espessuras

A estimativa das espessuras dos filmes finos de ITO/ Cu_2O foi calculada através da Equação 3, descrita no item 3.1.6, e os resultados apresentados na Figura 24 e no Quadro 2.

Figura 24: Estimativa de espessuras dos filmes de ITO/Cu₂O em função do pH para os diferentes potenciais



Fonte: Autora (2022)

Na Figura 24 verifica-se que o comportamento é semelhante em todos os potenciais, onde a espessura é maior à medida que o pH da solução aumenta. O mesmo é observado com relação às intensidades dos picos de difração na orientação (111), como será visto no item 4.2.1.

Os autores Ganesan *et al.* (2019) constataram que a espessura do filme depende da concentração da solução utilizada, do potencial de deposição aplicado e da temperatura do banho-maria. Para eles, a espessura diminuiu à medida que o potencial foi mais negativo, o mesmo é visto apenas nas amostras em pH \pm 9, conforme Quadro 2. Esse fato é atribuído pelo aumento da compactidade dos filmes.

Quadro 2: Estimativa de espessuras dos filmes finos de Cu₂O

Amostra	pH	Potencial de deposição (V)	Estimativa de espessuras (nm)
I2	9	-0,4	28,0
I3	9	-0,5	28,5
I4	9	-0,6	17,0
I5	10	-0,4	37,8
I6	10	-0,5	11,6
I7	10	-0,6	112,2
I8	12	-0,4	384,1
I9	12	-0,5	222,6
I10	12	-0,6	1995,4

Fonte: Autora (2022)

4.2 Caracterização estrutural, morfológica e fotoeletroquímica

As caracterizações dos filmes finos de Cu₂O mostram informações sobre a estrutura cristalina do material através dos difratogramas de raios X, a morfologia e a rugosidade com as imagens de microscopia de força atômica e as medidas fotoeletroquímicas que revelam o caráter semicondutor dos filmes e sua estabilidade. Nas Figuras 25, 26 e 27 exibem as amostras produzidas em diferentes pHs e potenciais. Nota-se que os filmes da Figura 27 possuem coloração mais alaranjada.

Figura 25: Amostras I2, I3 e I4 de filmes finos de ITO/Cu₂O em pH ± 9

Fonte: Autora (2022)

Figura 26: Amostras I5, I6 e I7 de filmes finos de ITO/Cu₂O em pH ± 10



Fonte: Autora (2022)

Figura 27: Amostras I8, I9 e I10 de filmes finos de ITO/Cu₂O em pH ± 12

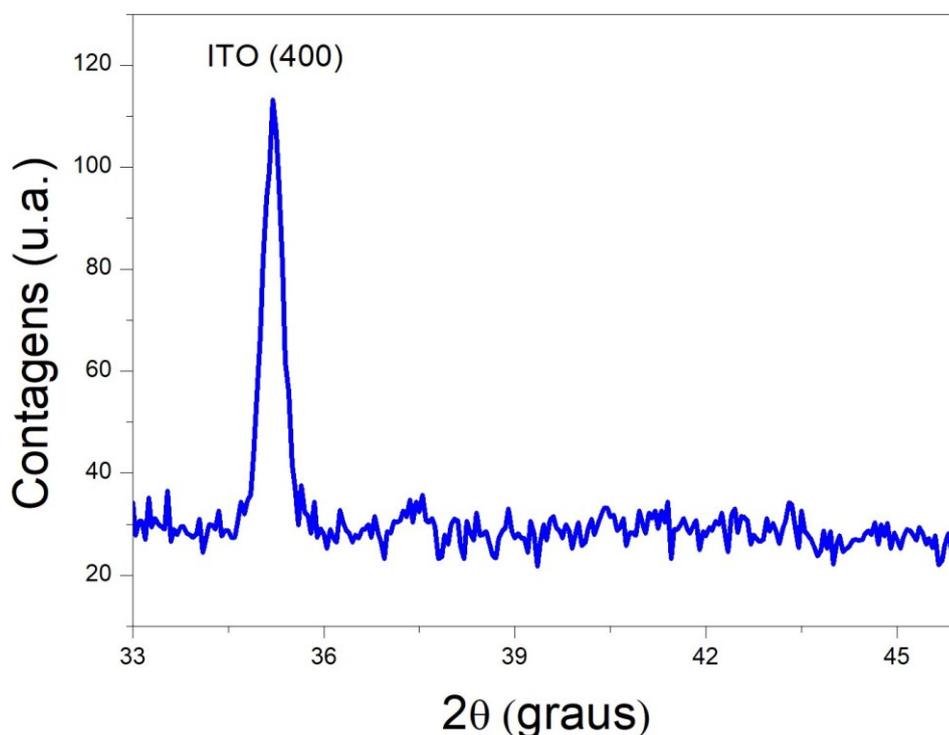


Fonte: Autora (2022)

4.2.1 Difratométricas de raios X

O substrato ITO e os filmes de óxido cuproso eletrodepositados foram submetidos à técnica de difratometria de raios X, a fim de comprovar a existência do Cu₂O, identificar as orientações cristalográficas obtidas, calcular os tamanhos dos cristalitos e verificar possíveis crescimentos de outras fases do cobre. Os picos de difração do óxido cuproso foram indexados conforme as cartas PDF-ICDD 00-101-0963.

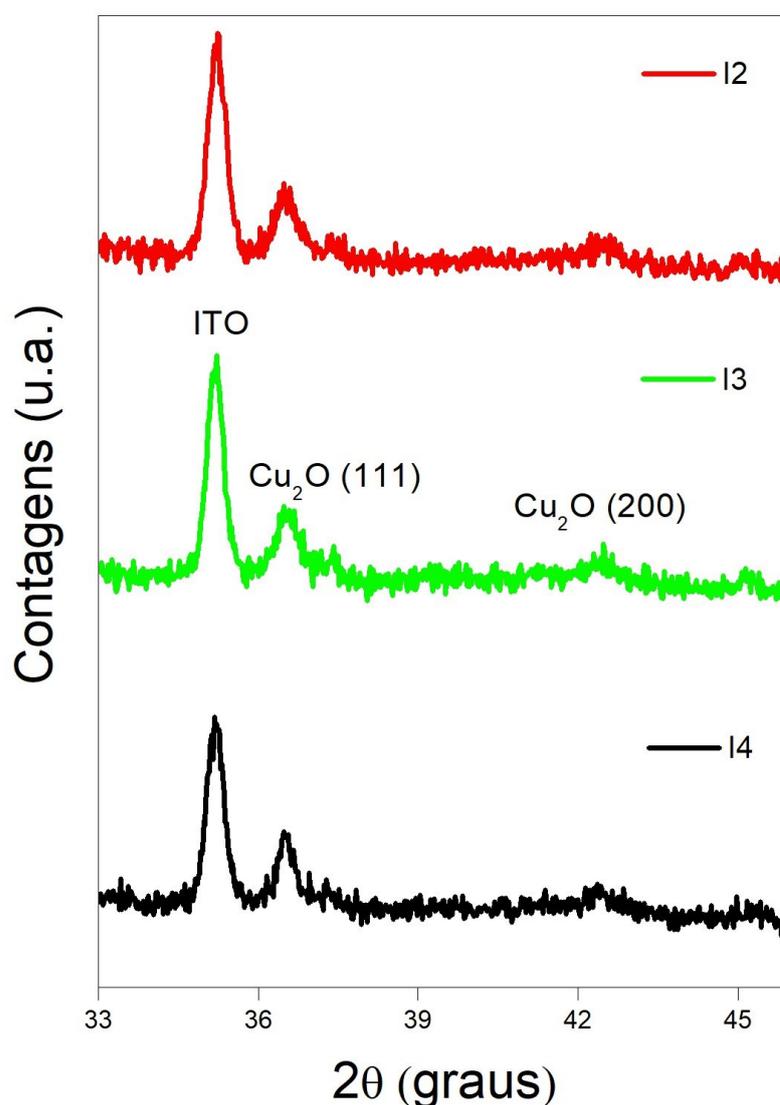
Na Figura 28 é mostrado o difratograma do ITO com o pico de difração em 35,2° na orientação (400), estando de acordo com a literatura (MALIK; HIDALGA-WADE, 2017).

Figura 28: Difratoograma de raios X do substrato ITO

Fonte: Autora (2022)

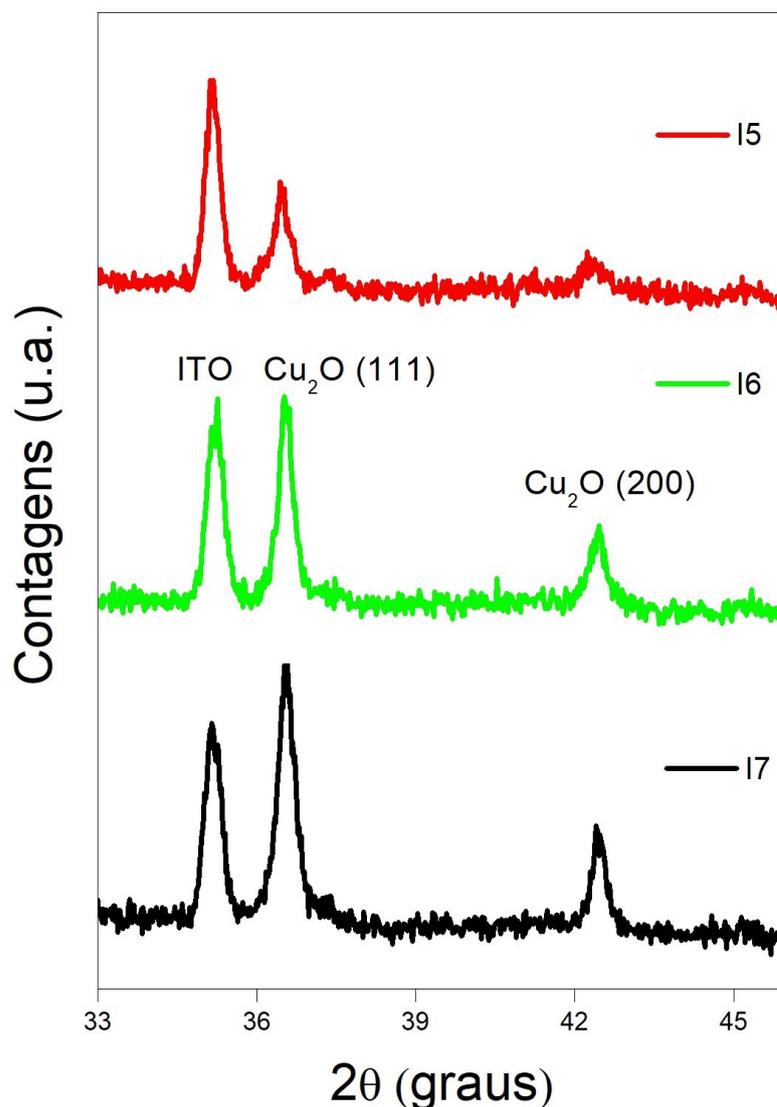
Na Figura 29 ilustra os difratogramas das amostras I2, I3 e I4 de ITO/Cu₂O. São observados picos de difração na orientação (111) em 36,5° e (200) em 42,4°. Nota-se a formação de Cu₂O nas orientações (111) e (200), com predominância para a orientação (111). Esse resultado está de acordo com os trabalhos dos autores Laidoudi *et al.* (2019), Hsu *et al.* (2015), Hussain *et al.* (2018), Messaoudi *et al.* (2016) e Yang, Pritzker, Li (2019).

Nas amostras depositadas em solução de pH ± 9, os picos são mais intensos em potenciais de deposição maiores (amostras I2 e I3 em comparação com I4), assim como retrata Laidoudi *et al.* (2013). Os autores ainda afirmam que o alargamento dos picos pode ocorrer pelas deformações causadas durante a eletrodeposição, afetando também o tamanho dos cristais.

Figura 29: Difratomogramas de raios X das amostras I2, I3 e I4 de ITO/Cu₂O

Fonte: Autora (2022)

A Figura 30 exibe os difratogramas das amostras depositadas com $\text{pH} \pm 10$. Esses filmes também possuem a formação de óxido cuproso nas orientações (111) e (200), também com predominância na orientação (111). Porém, nas amostras I6 e I7 os picos são bem mais intensos, principalmente na orientação (111), e sendo possível observar melhor o pico em (200), se comparado ao filme I5 e às amostras em $\text{pH} \pm 9$. O aumento na intensidade dos picos está relacionado com a espessura dos filmes, que são maiores quando comparados com os filmes depositados em $\text{pH} \pm 9$ (MESSAOUDI *et al.*, 2016).

Figura 30: Difratomogramas de raios X das amostras I5, I6 e I7 de ITO/Cu₂O

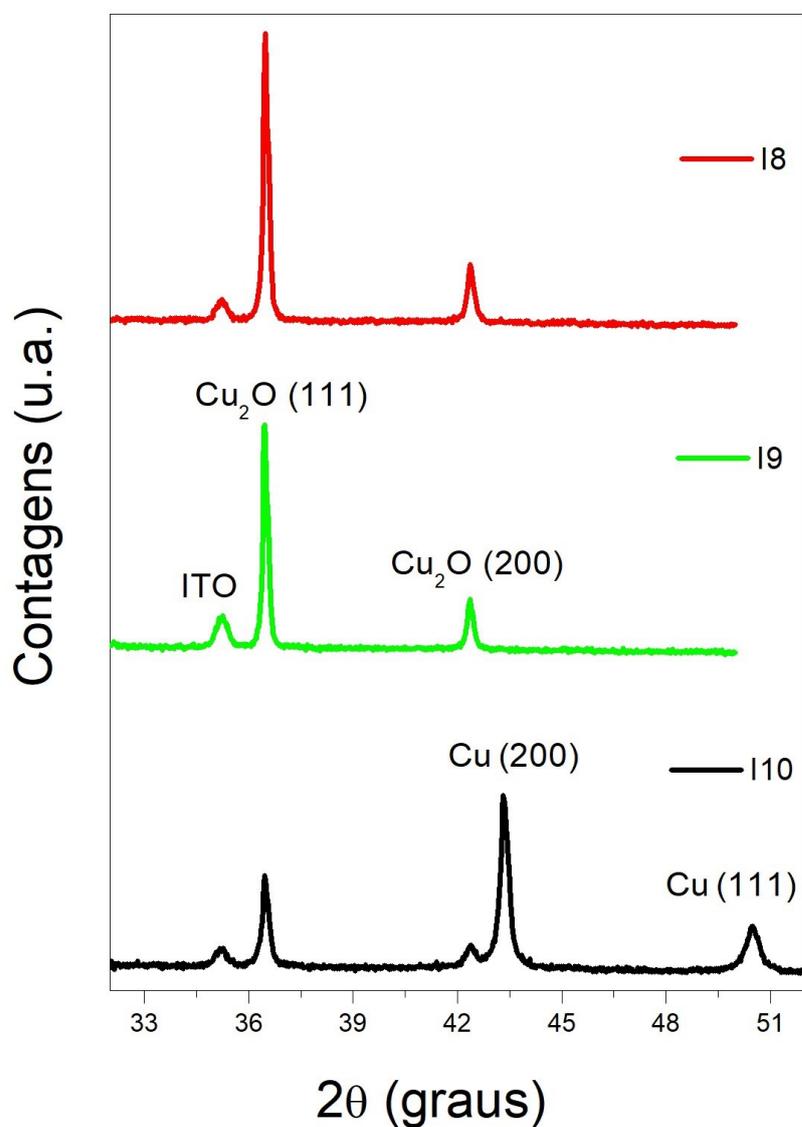
Fonte: Autora (2022)

Na Figura 31, são mostrados os difratogramas dos filmes depositados em solução de pH \pm 12. Para os filmes I8 e I9 também há predominância da orientação (111), com picos bem intensos, devido à espessura elevada dos filmes e boa cristalinidade. Observa-se também picos menos intensos na orientação (200) (MESSAOUDI *et al.*, 2016).

Para a amostra I10, verifica-se a formação de cobre metálico, com orientação (111) centrado em 43,3°. Um segundo pico, referente ao cobre metálico, com orientação (200) e centrado 50,4° também foi notado, esses mesmos picos foram citados por Yang *et al.* (2015). A deposição de óxido juntamente com cobre metálico

é devido às altas correntes de deposição observadas, quando comparado às outras amostras.

Figura 31: Difratomogramas de raios X das amostras I8, I9 e I10 de ITO/Cu₂O



Fonte: Autora (2022)

A orientação dos grãos depende do pH da solução, pois o crescimento do pico em (111) torna-se mais intenso à medida que o pH utilizado é maior, logo melhora a cristalinidade. Os filmes I7, I8, I9 e I10 possuem picos (111) mais intensos por possuírem valores da espessura bem maior, conforme Quadro 2, em comparação com as outras amostras. Essa orientação pode proporcionar a máxima eficiência em células solares (HUSSAIN *et al.*, 2018; MESSAOUDI *et al.*, 2016; YANG; PRITZKER; LI, 2019).

O diâmetro dos cristalitos foi calculado pela Equação de Scherrer (segundo a Equação 5 do item 3.2.1) e estão mostrados no Quadro 3. Importante ressaltar que foram feitas varreduras até 55° e não foram observados picos de difração de outros óxidos, somente de cobre metálico na amostra I10.

Quadro 3: Tamanho dos cristalitos das amostras depositadas

Amostra	pH	Potencial de deposição (V)	Tamanho do cristalito na orientação cristalográfica (111) (nm)	Tamanho do cristalito na orientação cristalográfica (200) (nm)
I2	9	-0,4	17,5	17,8
I3	9	-0,5	16,2	16,4
I4	9	-0,6	29,7	24,5
I5	10	-0,4	45,6	12,3
I6	10	-0,5	30,9	24,4
I7	10	-0,6	25,4	43,6
I8	12	-0,4	71,1	54,5
I9	12	-0,5	77,7	62,5
I10	12	-0,6	56,8	35,1
I10	12	-0,6	43,8 (cobre metálico)	22,8 (cobre metálico)

Fonte: Autora (2022)

Para Messaoudi *et al.* (2014), utilizando solução em pH \pm 9, quanto maior o potencial catódico aplicado (valores mais negativos), maiores serão os tamanhos de cristalitos. O resultado está de acordo com o observado neste trabalho, quando comparamos as amostras I2 e I3 com I4, conforme o Quadro 3.

Entretanto, Ganesan *et al.* (2019) diz que os tamanhos dos cristalitos diminuem em potenciais mais negativos devido ao crescimento mais rápido do óxido cuproso, porém os estudos desses autores foram realizados em FTO com pH 11. Essa situação ocorre nos filmes em pH \pm 10 na orientação (111) e em pH \pm 12.

O cobre metálico observado na amostra I10 (-0,6 V e pH \pm 12) foi relatado por Yang (2017) e está de acordo com o gráfico mostrado na Figura 6, onde há

possibilidade de produzir cobre metálico, além do óxido cuproso, em pHs maiores e potenciais mais catódicos.

Com isso, percebe-se que os tamanhos dos cristalitos dependem do tipo de substrato, do potencial aplicado durante a eletrodeposição, da concentração dos reagentes e do pH utilizado nas soluções.

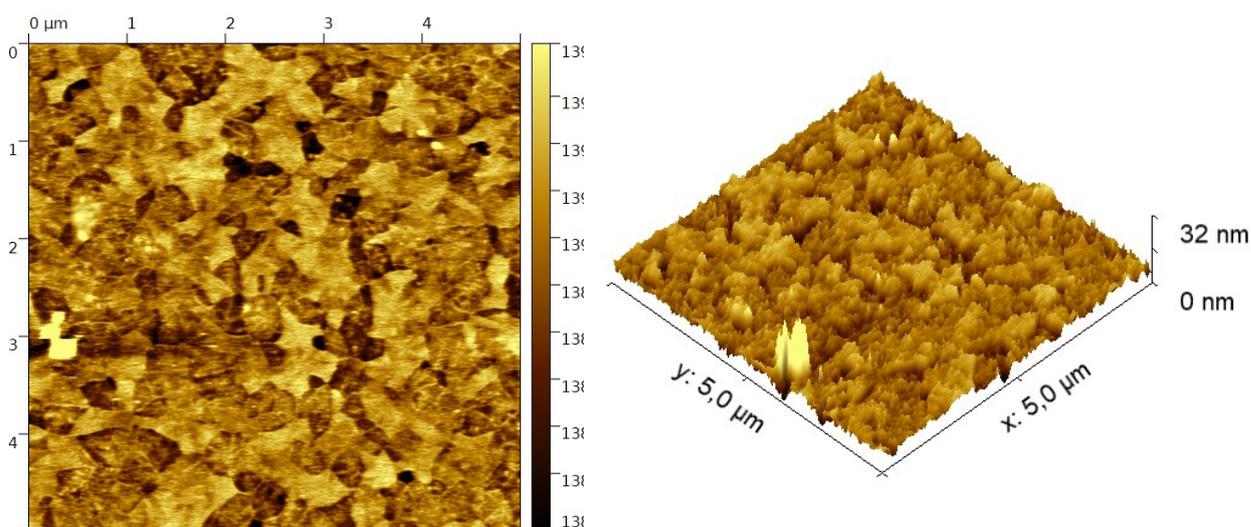
É importante observar que os tamanhos dos cristalitos estão compatíveis com os tamanhos de grãos obtidos por microscopia de força atômica, que serão apresentados no próximo item.

4.2.2 Microscopias de força atômica

As superfícies dos filmes de óxido cuproso foram analisadas por microscopia de força atômica, bem como a superfície do substrato ITO.

A Figura 32 mostra as imagens obtidas da superfície do substrato. São identificados grãos com diâmetros médios de 20 nm. A rugosidade RMS obtida, de aproximadamente 2 nm, está de acordo com valores encontrados na literatura (AMALATHAS; ALKAISI, 2016).

Figura 32: Imagens AFM bidimensional (à esquerda) e tridimensional (à direita) do ITO nas dimensões 5 μm x 5 μm



Fonte: Autora (2021)

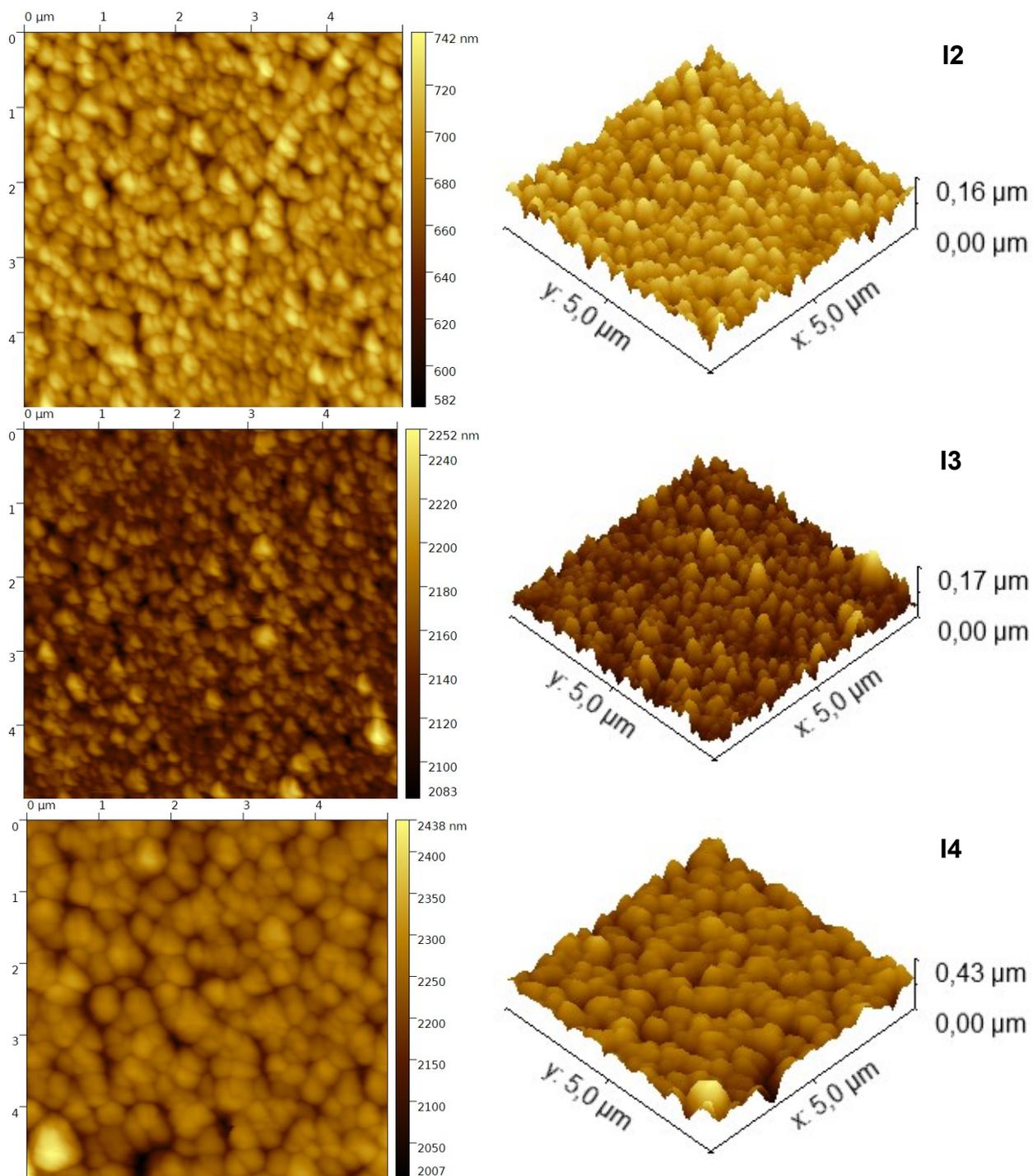
Nas Figuras 33, 34 e 35 são apresentadas as imagens bidimensionais e tridimensionais dos filmes de ITO/ Cu_2O , produzidos em diferentes potenciais e pHs.

As imagens AFM das amostras eletrodepositadas em solução com $\text{pH} \pm 9$, a I2 em $-0,4 \text{ V}$ de potencial, I3 em $-0,5 \text{ V}$ e I4 em $-0,6 \text{ V}$, estão representadas na Figura 33. Os filmes I2 e I3 apresentam grãos triangulares, com dimensões entre 70 nm e 150 nm , entre 80 nm e 220 nm , respectivamente; enquanto os grãos da amostra I4 apresenta um caráter mais arredondado, com diâmetros entre 210 nm e 300 nm . Nota-se que o tamanho dos grãos é maior à medida que o potencial de deposição torna-se mais negativo. Os autores Ganesan *et al.* (2019) e Yang (2017) também relataram mudanças na morfologia dos filmes em potenciais mais catódicos, neste mesmo pH .

A Figura 34 retrata os filmes finos I5 em potencial de deposição de $-0,4 \text{ V}$, I6 em $-0,5 \text{ V}$ e I7 em $-0,6 \text{ V}$, todos produzidos em solução com $\text{pH} \pm 10$. As amostras apresentaram formato dos grãos diferentes entre si. A amostra I5 possui grãos alongados, com comprimentos médios de 160 nm e larguras da ordem de 300 nm a 400 nm . Na amostra I6 observa-se grãos com formato mais arredondado, com diâmetros entre 150 nm e 300 nm . Os grãos da amostra I7 tem um caráter mais triangular, com larguras entre 100 nm e 250 nm . Os tamanhos dos grãos são maiores na amostra I5, onde o potencial de deposição é maior, ao contrário do que é observado nas amostras em $\text{pH} \pm 9$.

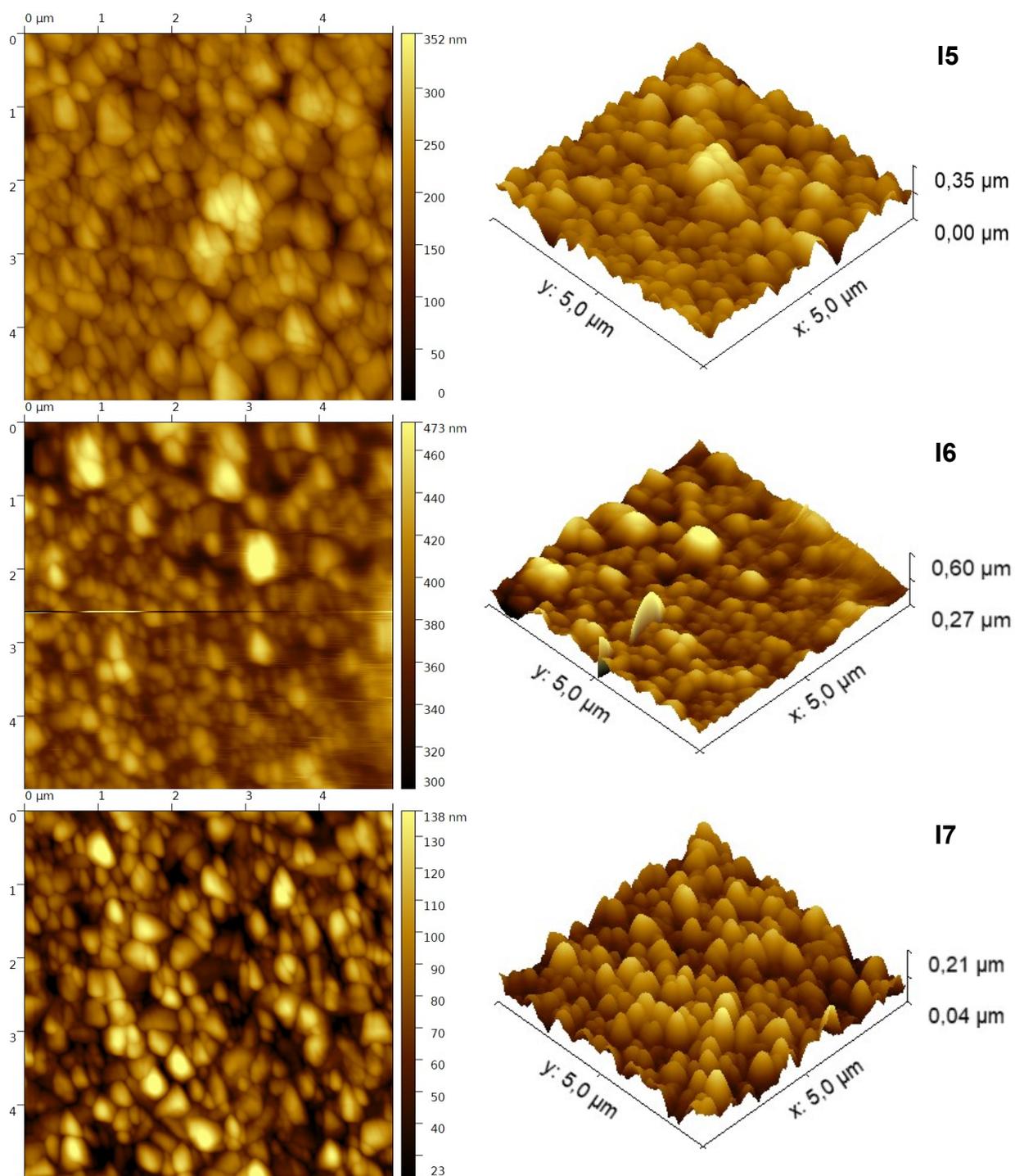
Com relação aos filmes realizados em $\text{pH} \pm 12$, em potencial $-0,4 \text{ V}$ a amostra I8, em $-0,5 \text{ V}$ a I9 e em $-0,6 \text{ V}$ a I10, indicados na Figura 35. Os formatos dos grãos também se mostraram distintos. No filme I8 os grãos têm formato cilíndrico, com dimensões entre 300 nm e $2 \mu\text{m}$. Na amostra I9, observa-se grãos com caráter mais triangular, com dimensões entre 150 nm e $2 \mu\text{m}$. No caso da amostra I10, os grãos são esféricos, com diâmetro entre $1,5 \mu\text{m}$ e $2 \mu\text{m}$. Neste caso, o tamanho dos grãos também é maior em potenciais de deposição mais negativos, semelhante ao observado nas amostras depositadas em $\text{pH} \pm 9$.

Figura 33: Imagens AFM bidimensionais (à esquerda) e tridimensionais (à direita) das amostras I2, I3 e I4 (pH \pm 9) nas dimensões 5 μ m x 5 μ m



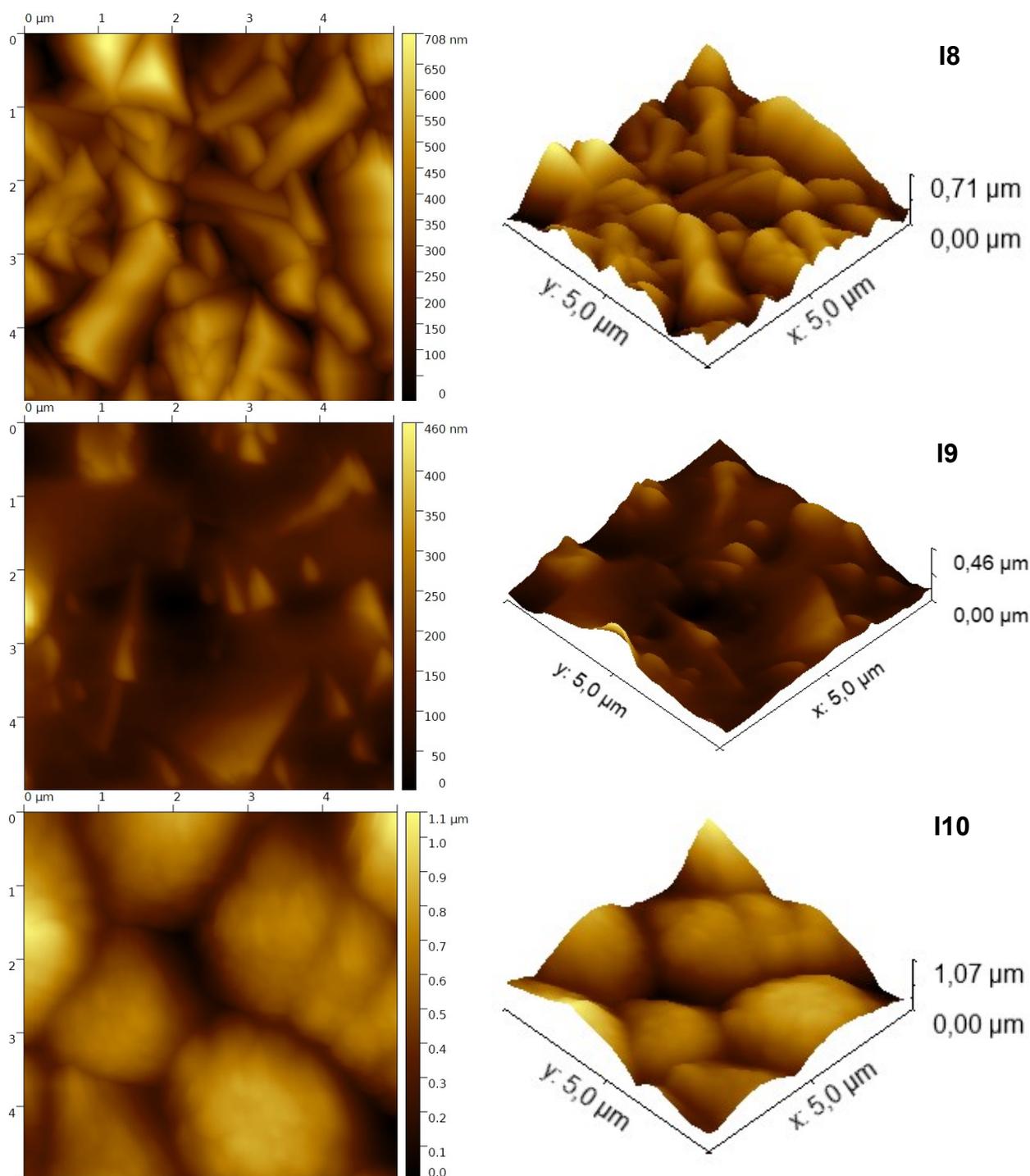
Fonte: Autora (2021)

Figura 34: Imagens AFM bidimensionais (à esquerda) e tridimensionais (à direita) das amostras I5, I6 e I7 ($\text{pH} \pm 10$) nas dimensões $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$



Fonte: Autora (2022)

Figura 35: Imagens AFM bidimensionais (à esquerda) e tridimensionais (à direita) das amostras I8, I9 e I10 ($\text{pH} \pm 12$) nas dimensões $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$



Fonte: Autora (2022)

Observa-se pelas imagens AFM que os grãos vão aumentando a medida que o pH utilizado é maior, aparentemente os grãos se tornam mais compactos. Esse fator é mais nítido quando são analisadas as imagens tridimensionais, pois é possível ver os diferentes formatos, alturas, comprimentos e larguras dos grãos de cada filme. As

amostras em pHs ± 9 e ± 10 possuem imagens mais semelhantes, em comparação com as imagens dos filmes em pH ± 12 , que possuem tamanhos e formatos bem maiores.

Através das imagens de microscopia de força atômica também é possível calcular a rugosidade RMS dos filmes, pois é uma característica relacionada com a forma da superfície (ARAÚJO JÚNIOR, 2015).

Os tamanhos médios e formatos dos grãos, juntamente com as rugosidades das amostras (e do substrato) estão indicados no Quadro 4. A Figura 36 ilustra a rugosidade em função do potencial de deposição, para os três pHs estudados.

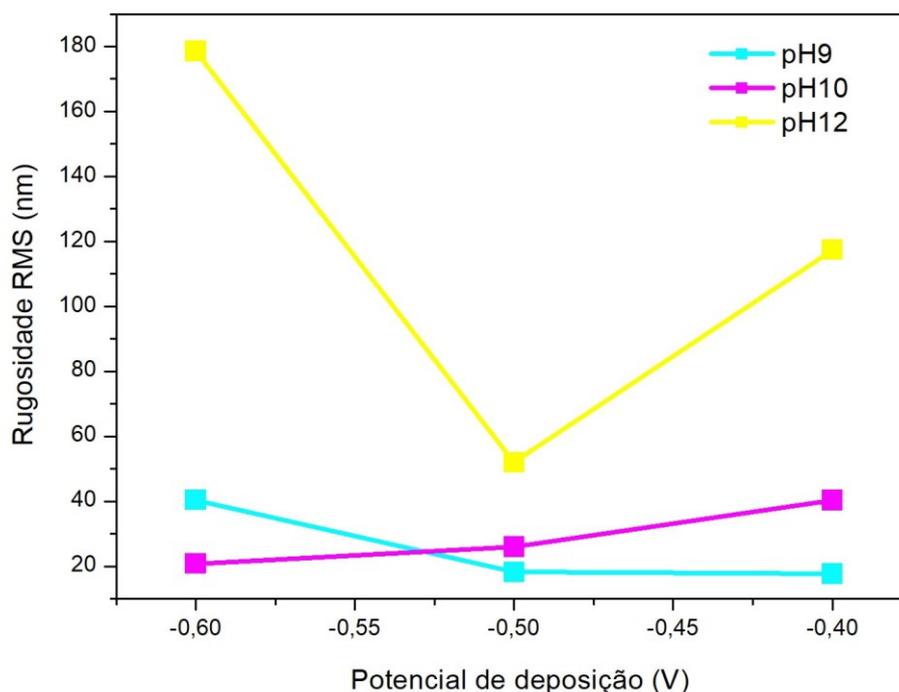
A taxa de crescimento, a rugosidade, o formato e o tamanho dos grãos dependem tanto do potencial como do pH. Logo, podem ser controlados através desses parâmetros. Entretanto, é difícil modificar algum parâmetro e afetar apenas um aspecto, conseqüentemente irá alterar tanto a morfologia como alguma propriedade do Cu_2O . Conforme o Quadro 4, os formatos dos grãos das amostras são variados, resultado obtido apenas alterando o potencial de deposição e o pH utilizado na solução (LAIDOUDI *et al.*, 2013; YANG, 2017).

Quadro 4: Rugosidades RMS (nm) e tamanho de grãos (nm) obtidas das imagens AFM de dimensões 5 μm x 5 μm

Amostra	Potencial de deposição (V)	Rugosidade RMS (nm)	Formato dos grãos	Tamanho dos grãos (nm)
ITO	-	1,99	-	-
I2	-0,4	17,69	Triangular	Entre 70 e 150
I3	-0,5	18,21	Triangular	Entre 80 e 220
I4	-0,6	40,41	Arredondado	Entre 210 e 300
I5	-0,4	40,30	Alongado	160, entre 300 e 400
I6	-0,5	26,00	Arredondado	Entre 150 e 300
I7	-0,6	20,79	Triangular	Entre 100 e 250
I8	-0,4	117,40	Cilíndrico	Entre 300 e 2,0 μm
I9	-0,5	51,98	Triangular	Entre 150 e 2,0 μm
I10	-0,6	178,60	Circular	Entre 1,5 μm e 2,0 μm

Fonte: Autora (2022)

Figura 36: Rugosidade RMS das amostras em função do potencial de deposição para os pHs estudados



Fonte: Autora (2022)

A partir da Figura 36 nota-se claramente o aumento da rugosidade em potenciais de deposição mais negativos nas amostras em pH \pm 9, diferente é visto nos filmes com pH \pm 10, onde a rugosidade aumenta em potenciais maiores. A rugosidade não segue esse padrão nos filmes em pH \pm 12, pois o valor é maior no potencial -0,6 V, diminuiu no potencial -0,5 V e aumenta um pouco em -0,4 V.

Observa-se que filmes finos, depositados em solução com pH \pm 9 e pH \pm 12, obtidos com potenciais mais negativos apresentam tamanhos de grãos maiores, situação descrita também nos trabalhos dos autores Derbal, Benaicha (2021), Laidoudi *et al.* (2013), Messaoudi *et al.* (2014).

Os autores Laidoudi *et al.* (2013) analisaram três amostras, depositadas sobre FTO e eletrodepositadas em -0,4 V, -0,5 V e -0,6 V. Foi constatado que o tamanho do grão é aparentemente menor na amostra em -0,4 V, possui morfologia globular correspondente a um material granular, comparando com os outros filmes obtidos em potenciais mais negativos.

Para Messaoudi *et al.* (2014), os filmes com potenciais mais negativos indicaram tamanhos de grãos e rugosidades maiores. No experimento desses autores, a solução foi em pH 9 e as concentrações de CuSO_4 e $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ foram menores

que as utilizadas nesta dissertação. A amostra com potencial -0,5 V mostrou superfície com tamanhos irregulares e rugosidade de 5,181 nm. Já os filmes finos com -0,55 V e -0,6 V apontaram superfícies mais uniformes (semelhantes a esferas) e rugosidades de, respectivamente, 20,48 nm e 23,94 nm. Esses valores são menores do que foi encontrado na amostra I4 (pH \pm 9), porém são semelhantes aos achados nos filmes I6 e I7 (pH \pm 10).

Nas amostras de Bengas *et al.* (2019), com Cu₂O depositado em ITO a -0,5 V e pH 11, as imagens AFM revelaram uma superfície homogênea de grãos piramidais com rugosidade de 22,50 nm. Esse valor é superior ao indicado na amostra I3, e inferior ao visto nas amostras I6 e I9. Alguns autores como Ganesan *et al.* (2019) relatam que o formato em pirâmide é o mais adequado para aplicações em células solares, pois leva à reflexão múltipla da luz incidente.

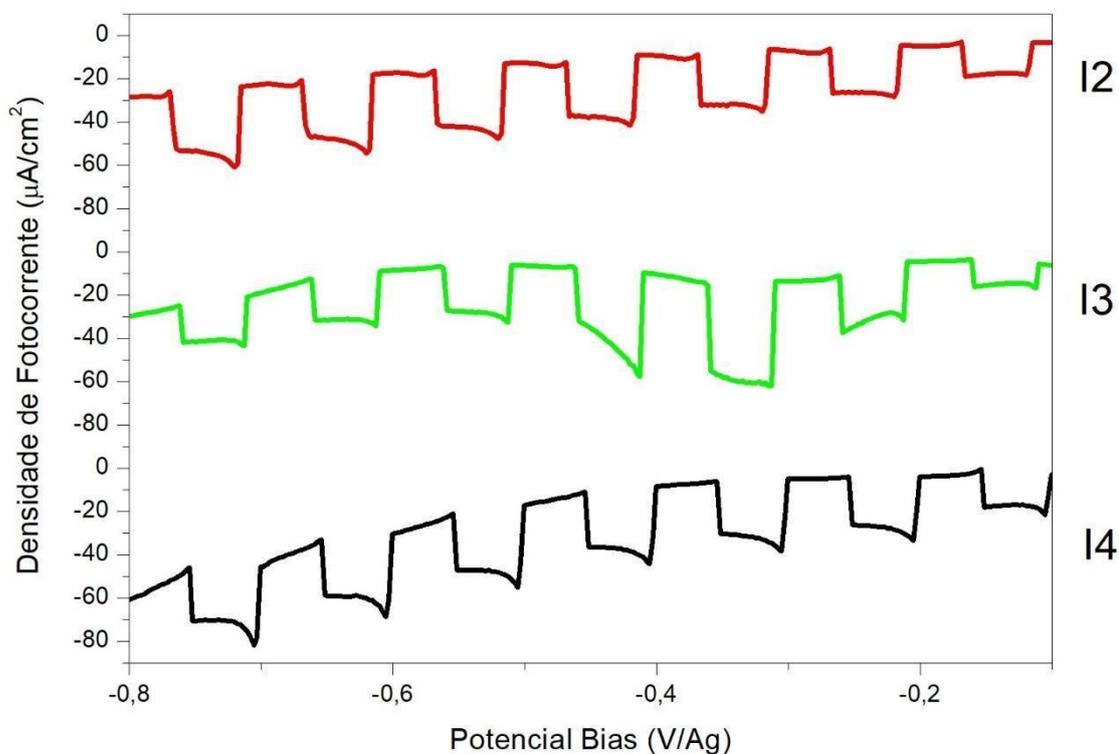
Nos filmes em pH \pm 12 (I8, I9 e I10) a rugosidade é maior e são mais espessos, situação que se confirma nos estudos de Messaoudi *et al.* (2016). É importante entender e controlar a evolução da rugosidade, pois os dispositivos tecnológicos estão cada vez menores e exigem um pequeno nível de rugosidade para realizar o contato e formar junções (STENGER, 2008).

4.2.3 Medidas fotoeletroquímicas

As medidas fotoeletroquímicas auxiliam na avaliação da fotorresposta, na obtenção do caráter semicondutor e na estabilidade fotoeletroquímica dos filmes. As Figuras 37 e 38 mostram o comportamento das amostras I2, I3 e I4 durante a aplicação de pulsos de luz simultaneamente com a varredura de potencial eletroquímico. Essa análise foi realizada somente nesse conjunto de filmes, pois os resultados foram satisfatórios e era necessário definir um padrão de potencial para o experimento de estabilidade. Portanto, os valores obtidos foram usados para as demais amostras.

Verifica-se com a Figura 37 a produção de fotocorrente das amostras I2, I3 e I4, em toda a faixa de potencial (de -0,1 V até -0,8 V). As maiores densidades de corrente são constatadas entre -0,3 V e -0,4 V, sendo que o filme I3 apresentou o maior valor de densidade de corrente. A resposta fotoeletroquímica, praticamente constante nesta faixa ampla de potenciais, pode ser útil em futuras aplicações tecnológicas dos óxidos.

Figura 37: Resposta fotoeletroquímica das amostras I2, I3 e I4 durante varredura em toda faixa de potencial (densidade de fotocorrente em função do potencial de bias)

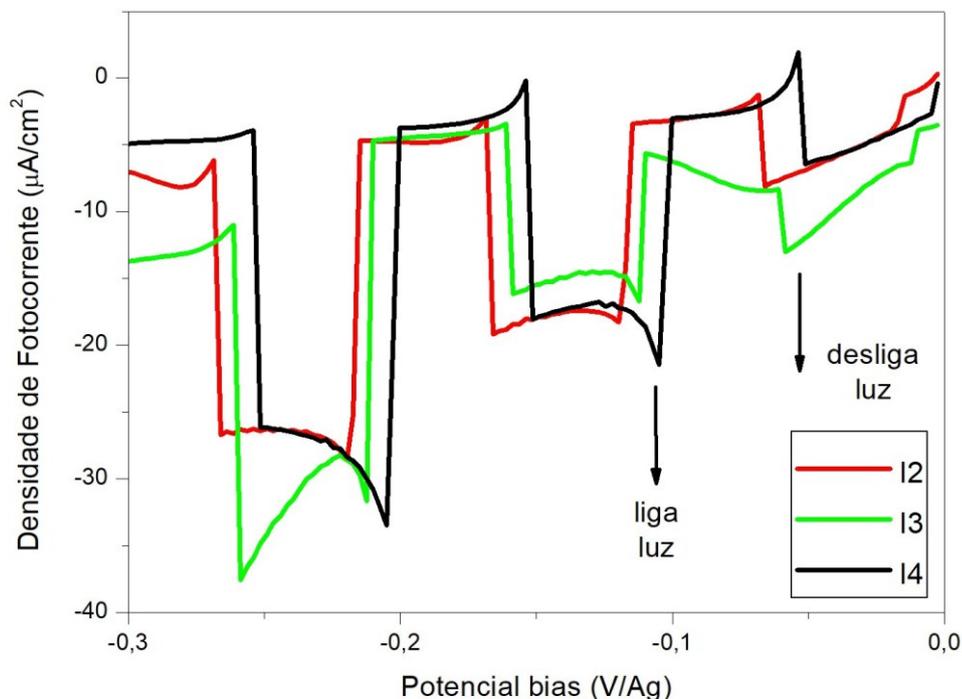


Fonte: Autora (2021)

Com base na Figura 37, foi gerado outros gráficos mostrados na Figura 38, onde expõe os resultados fotoeletroquímicos durante a aplicação de pulsos de luz e varredura de potencial de 0 V até -0,3 V, a região na qual a resposta foi mais intensa. Observa-se comportamento semelhante para as amostras I2, I3 e I4.

A fotocorrente cai exponencialmente após a luz ser ligada, devido aos efeitos de recombinação entre os elétrons e os buracos, indicando a formação de semicondutores do tipo-p. Notam-se os picos abruptos de corrente quando ocorre reação de redução do óxido cuproso (INNOCENTE, 2017).

Figura 38: Resposta fotoeletroquímica das amostras I2, I3 e I4 durante varredura do potencial entre 0 V e -0,3 V (densidade de fotocorrente em função do potencial de bias)



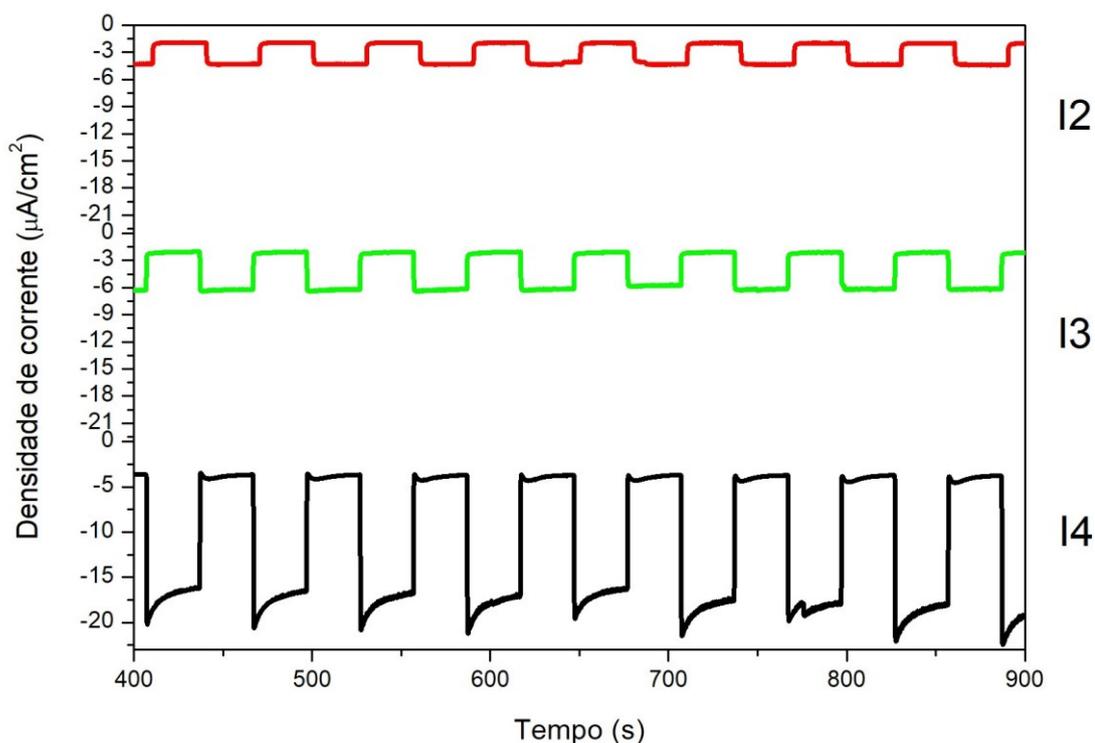
Fonte: Autora (2021)

Os gráficos das densidades de fotocorrente em função do tempo dos filmes finos estão representados nas Figuras 39, 40 e 41 e a estabilidade fotoeletroquímica calculada no Quadro 5. O potencial de bias aplicado durante o ensaio foi de -0,4 V, devido à maior densidade de fotocorrente apresentada na Figura 37, e o tempo de exposição aos pulsos de luz foi durante 1200 segundos, o mesmo utilizado por Innocente (2017) e Yang (2017).

Por causa da instabilidade do sistema nos primeiros ciclos, não foram analisados os segundos iniciais para os cálculos de estabilidade. São considerados satisfatórios os valores de estabilidade próximos a 75%, durante os 20 minutos que as medidas foram feitas, conforme os estudos de Jin *et al.* (2016).

No gráfico da Figura 39 é observado que praticamente não houve alteração na amplitude da fotocorrente nas três amostras depositadas em $\text{pH} \pm 9$. O filme I4 possui uma amplitude de fotocorrente maior, se comparado com os filmes I2 e I3 que possuem amplitudes menores e constantes. Essa uniformidade conduz a altas taxas de estabilidade (conforme Equação 6 do item 3.2.3).

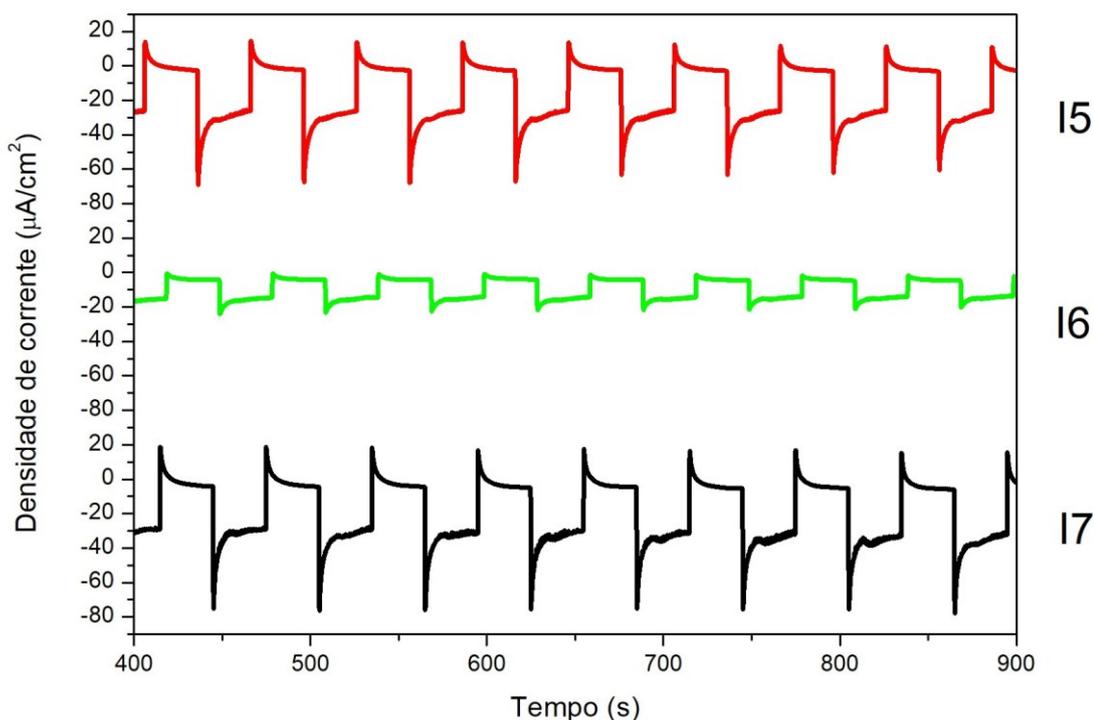
Figura 39: Medidas de corrente fotoeletroquímica para os filmes de Cu_2O , das amostras I2, I3 e I4 (densidade de corrente em função do tempo)



Fonte: Autora (2021)

A Figura 40 revela que as amostras depositadas com $\text{pH} \pm 10$ tiveram comportamentos distintos. No filme I5 a amplitude da densidade de corrente se manteve constante e obteve uma taxa de estabilidade alta (em torno de 90,09%). No começo da análise da amostra I6 ocorreu uma grande amplitude da fotocorrente, entretanto no decorrer do tempo essa amplitude diminuiu, com isso a taxa de estabilidade foi para aproximadamente 55,24%, inferior as porcentagens encontradas nos filmes I2, I3, I4 e I5. Já na I7 a estabilidade foi mais baixa (26,10%) devido à falta de uniformidade da amplitude, pois nos primeiros segundos essa amplitude apresentou valores menores e aumentou posteriormente.

Figura 40: Medidas de corrente fotoeletroquímica para os filmes de Cu_2O , das amostras I5, I6 e I7 (densidade de corrente em função do tempo)



Fonte: Autora (2022)

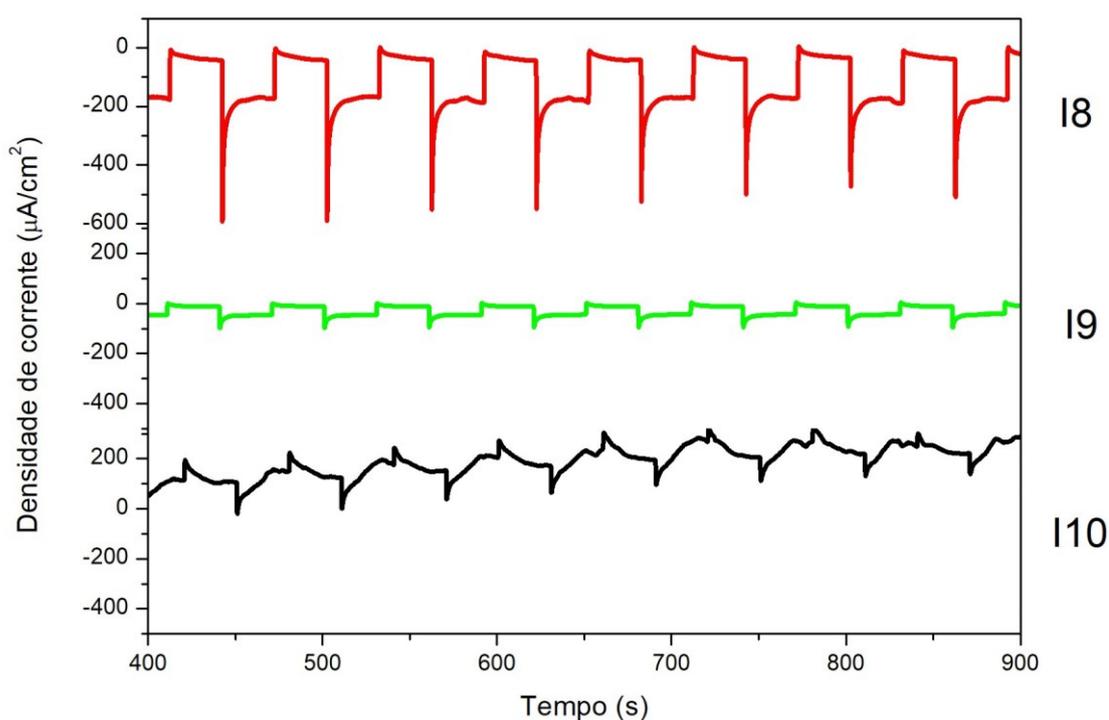
Por fim, a Figura 41 apresenta os diferentes resultados das amostras com $\text{pH} \pm 12$. O filme I8 teve oscilações nos valores mais negativos durante o tempo de 1200 segundos, porém, de modo geral, a amplitude não teve grandes alterações levando a taxas de estabilidade altas. A amostra I9 apresentou estabilidade mais baixa em relação a I8, de aproximadamente 64%.

Em termos de amplitude de corrente fotoeletroquímica, a amostra I8 foi a que apresentou maior valor, em torno de $-600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, sendo cerca de três vezes maior do que o observado por Innocente (2017) em Cu_2O sobre ouro. Por outro lado, o filme I2 exibiu a menor amplitude, de aproximadamente $-3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ambas as amostras têm em comum o mesmo valor de potencial de deposição ($-0,4 \text{ V}$), variando apenas o pH da solução.

No caso do filme I10, o formato do gráfico é bastante distinto das demais amostras e a estabilidade não foi calculada, pois a fotocorrente iniciou com valores negativos e no decorrer do experimento alcançou valores positivos. Além disso, nesse filme foi encontrado cobre metálico, percebido também pela coloração mostrada na

Figura 27, e possivelmente devido à alta corrente observada durante o processo de eletrodeposição.

Figura 41: Medidas de corrente fotoeletroquímica para os filmes de Cu_2O , das amostras I8, I9 e I10 (densidade de corrente em função do tempo)



Fonte: Autora (2022)

Quadro 5: Estabilidade fotoeletroquímica dos filmes finos de Cu_2O

Amostra	Potencial (V)	J_{inicial} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	J_{final} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Varição entre J_{inicial} e J_{final} (%)	Estabilidade (%)
I2	-0,4	-3,16	-3,20	-1,41	98,59
I3	-0,5	-4,22	-4,32	-2,50	97,50
I4	-0,6	-10,14	-11,13	-9,75	90,25
I5	-0,4	-15,66	-14,11	+9,91	90,09
I6	-0,5	-15,84	-8,75	+44,76	55,24
I7	-0,6	-11,17	-19,42	-73,90	26,10
I8	-0,4	-98,47	-117,74	-19,57	80,43
I9	-0,5	-33,97	-21,78	+35,88	64,12

Fonte: Autora (2022)

Segundo Bagal *et al.* (2019), a estabilidade dos filmes depende da orientação dos cristais. Os autores analisaram os cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*), onde indica que as reações de oxidação ocorrem nas faces de grãos (200) e as reações de redução nas faces de grãos (111). Desta forma, os filmes de Cu₂O com predominância da orientação (111) são mais estáveis do que as amostras com predominância da orientação (200). Isso se confirma nos filmes I2, I3, I4 e I5, pois eles apresentaram estabilidades acima de 90% e os picos na orientação (200) são imperceptíveis, conforme Figuras 28 e 29.

De modo geral, as amostras depositadas em pH \pm 9 tiveram desempenho muito interessante na resposta fotoeletroquímica, com estabilidades acima de 90%. Para os demais pHs, apenas os filmes I5 e I8, depositados em potencial maior (-0,4 V), apresentaram resultados satisfatórios.

De acordo com Bagal *et al.* (2019) e Brandt *et al.* (2017), os resultados insatisfatórios dos filmes I6, I7 e I9 devem ter ocorrido pela instabilidade no meio aquoso. Uma alternativa para tentar melhorar a estabilidade destas amostras seria realizar tratamento térmico, para redução da concentração de defeitos formados durante a deposição e alteração da concentração de portadores (INNOCENTE, 2017).

Com relação a condutividade, o caráter semicondutor do tipo-p é originado através das vacâncias de cobre durante a eletrodeposição dos filmes de Cu₂O e apresentam fotocorrentes negativas, que são típicas células fotoeletroquímicas com geração de H₂. Alguns autores também atribuem, como semicondutor do tipo-p, a presença de átomos intersticiais de cobre metálico na rede de óxido cuproso (BRANDT *et al.*, 2017; INNOCENTE, 2017; MCSHANE, CHOI, 2012; YANG *et al.*, 2015).

Portanto, todas as amostras são semicondutores do tipo-p, exceto o filme I10 que, apesar de possuir cobre metálico, oscilou entre valores negativos e positivos (deveria ser somente valores negativos). Os valores dos pHs utilizados nas soluções também confirmam a característica de produzir filmes do tipo-p.

É importante fabricar filmes semicondutores do tipo-p eficazes e de boa qualidade, pois a camada p absorve a maior parte da radiação incidente numa célula solar e com a existência de buracos (devido às cargas positivas) possibilita a movimentação dos elétrons, conduzindo assim melhor a eletricidade. Quando completar o sistema com outro semicondutor do tipo-n, haverá uma junção p-n eficiente para aplicação em dispositivos fotovoltaicos (BEZERRA, 2012).

5 CONCLUSÃO

Os estudos sobre as propriedades de filmes finos semicondutores de óxido cuproso (Cu_2O) sobre substratos de vidro/ITO se mostraram importantes e eficazes. O objetivo proposto de eletrodepositar amostras em diferentes pHs e potenciais, e posteriormente caracterizá-las, foi alcançado e satisfatório.

Os voltamogramas e transientes de corrente foram procedimentos indispensáveis para entender os processos eletroquímicos, a formação e o crescimento desses filmes eletrodepositados. Os cálculos das estimativas das espessuras se mostraram diferentes entre si, através da variação do potencial e do pH, sendo os filmes mais espessos os depositados em $\text{pH} \pm 12$.

Os difratogramas de raios X mostraram a presença de Cu_2O em todos os filmes e na amostra I10 verificou-se também a existência de cobre metálico, devido a sua alta corrente confirmada pelo transiente de corrente. As orientações cristalográficas encontradas foram (111) e (200), com preferência para o crescimento dos grãos em (111). Analisando somente essa técnica, os filmes que podem proporcionar maior eficiência em células solares são I7 em $\text{pH} \pm 10$ e I8, I9 e I10 em $\text{pH} \pm 12$, pois os picos foram mais intensos na orientação (111) e obtiveram maiores valores de espessuras.

Com relação às medidas obtidas por microscopia de força atômica, foi observado nos filmes em $\text{pHs} \pm 9$ e ± 10 que o tamanho dos grãos variou entre 70 nm e 300 nm, já nas amostras em $\text{pH} \pm 12$ essas dimensões foram maiores, acima de 300 nm chegando a 2 μm . Esses resultados estão coerentes com o tamanho dos cristalitos calculados através dos difratogramas de raios X.

Sobre a rugosidade dos filmes, foi observado que nas amostras em $\text{pHs} \pm 9$ e ± 10 os valores oscilaram entre 17 nm e 40 nm, os filmes em $\text{pH} \pm 12$ a rugosidade foi maior, variando de 51 nm a 178 nm. No caso da construção de uma célula solar, onde uma camada superior será depositada sobre o óxido, a rugosidade superficial tem papel importante nas propriedades interfaciais. Desta forma, a rugosidade é um parâmetro importante de ser modulado.

Os formatos dos grãos se mostraram muito distintos entre si, sendo um aspecto positivo, variando entre triangulares, arredondados, alongados, cilíndricos e circulares. Logo, como a rugosidade e o formato possuem comportamentos diferentes,

é possível concluir que se pode controlar esses parâmetros através do pH e do potencial de eletrodeposição.

As medidas fotoeletroquímicas apresentaram excelentes resultados nas amostras I2, I3, I4 ($\text{pH} \pm 9$) e I5 ($\text{pH} \pm 10$) com estabilidade acima de 90%, e no filme I8 ($\text{pH} \pm 12$) acima de 80% de estabilidade. Portanto, esses resultados são importantes para a aplicação em células solares, mostrando que a maioria das amostras produzidas são estáveis em meio aquoso.

Essas medidas PEC também forneceram informações sobre o caráter semiconductor dos filmes, por causa dos valores de densidade de correntes negativos as amostras são do tipo-p, o que era esperado para o pH escolhido. Com exceção do filme I10 que variou entre valores positivos e negativos de fotocorrente.

Sendo assim, com as técnicas utilizadas foi possível constatar que o potencial de deposição e o pH controlam as características dos filmes eletrodepositados. Os resultados foram satisfatórios obtendo amostras de boa qualidade, pois os filmes produzidos são transparentes e possuem alta estabilidade na sua maioria. Por isso, devido aos resultados expostos e analisando o conjunto dos dados obtidos, os filmes em $\text{pH} \pm 9$ (I2, I3 e I4) são os mais apropriados para aplicações em células solares, e as amostras depositadas em potencial de -0,4 V (I5 e I8), se destacando a amostra I8 que apresentou alto valor de fotocorrente.

Conclui-se que os filmes finos de óxido cuproso eletrodepositados sobre substrato vidro/ITO são promissores para aplicação de dispositivos fotovoltaicos, através de junções com outros materiais semicondutores e assim fabricar células solares eficientes.

Durante o andamento das atividades notou-se que novas investigações são necessárias. Como sugestão para trabalhos futuros pode-se testar as medidas fotoeletroquímicas em outros valores de potenciais e obter os filmes finos em outros tempos de deposição, para variar a espessura e analisar o comportamento do material, assim como alterar a temperatura do banho de deposição. Outra técnica interessante é realizar a espectroscopia de impedância, a fim de aprofundar o estudo das características semicondutoras e obter as propriedades elétricas do material. O grupo de pesquisa está estudando a deposição de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio (AZO) sobre o Cu_2O , para obtenção de junções p-n e futura produção de protótipos de células solares.

REFERÊNCIAS

- AKGUL, Funda Aksoy *et al.* Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films. **Materials Chemistry and Physics**, Turkey, v. 147, n. 3, p. 987–995, 2014. ISSN 0254-0584. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.06.047>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058414003988?via%3Dihub>. Acesso em: 28 nov. 2020.
- AMALATHAS, Amalraj Peter; ALKAISI, Maan M. Effects of film thickness and sputtering power on properties of ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering without oxygen. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, New Zealand, v. 27, n. 10, p. 11064–11071, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5223-9>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10854-016-5223-9#citeas>. Acesso em: 13 set. 2021.
- ARAÚJO JÚNIOR, Jurandir Neves. **Obtenção e caracterização de filmes de Ni e tricamadas de Ni/Cu/Ni produzidos por eletrodeposição**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Recife, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/14098>. Acesso em: 30 jan. 2022.
- BAGAL, Indrajit V. *et al.* Cu₂O as an emerging photocathode for solar water splitting - A status review. **International Journal of Hydrogen Energy**, Republic of Korea, v. 44, n. 39, p. 21351–21378, 2019. ISSN 0360-3199. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2019.06.184](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.184). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031991932484X?via%3Dihub>. Acesso em: 13 fev. 2022.
- BENGAS, Rayhena *et al.* Electrochemical synthesis of n-type ZnS layers on p-Cu₂O/n-ZnO heterojunctions with different deposition temperatures. **RSC Advances**, Algeria, v. 9, n. 50, p. 29056–29069, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9RA04670D>. Disponível em: <https://pubs-rsc-org.ez96.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlelanding/2019/RA/C9RA04670D>. Acesso em: 26 ago. 2021.
- BEZERRA, Israel Freitas. **Eletrodeposição de filme fino de ZnO para aplicação em células solares**. 2012. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Ciências Físicas Aplicadas) - Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2012. Disponível em: <https://siduece.uece.br/siduece/trabalhoAcademicoPublico.jsf?id=83991>. Acesso em: 14 ago. 2021.
- BRANDT, Iuri Stefani. **Eletrodeposição de filmes finos de Cu₂O dopados com Co**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Florianópolis, 2010. Disponível em: <http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/93893>. Acesso em: 2 jun. 2021.

BRANDT, Iuri Stefani. **Propriedades relacionadas às vacâncias de Cu em filmes eletrodepositados de Cu₂O e emissão de pares pósitron-elétron correlacionados de superfícies**. 2013. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/123035>. Acesso em: 2 jun. 2021.

BRANDT, Iuri Stefani *et al.* Electrodeposition of Cu₂O: growth, properties, and applications. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Florianópolis, v. 21, n. 7, p. 1999–2020, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3660-x>. Disponível em: <https://doi-org.ez96.pehttps://link-springer-com.ez96.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007%2Fs10008-017-3660-x#citeas>. Acesso em: 2 jun. 2021.

CAVALCANTE, Robson Lourenço. **Caracterização impedimétrica do crescimento de camadas porosas em ITO**. 2015. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/160717>. Acesso em: 3 ago. 2021.

DEL DUQUE, Douglas. **Propriedades eletroquímicas de eletrodos de filme poroso de óxidos mistos de bismuto, tungstênio e cobre**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química, Campinas, 2016. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/305779>. Acesso em: 15 maio. 2021.

DERBAL, Sabine; BENAICHA, Mohamed. Insights on the Effect of Applied Potential on the Properties of Electrodeposited p-Type Cuprous Oxide (Cu₂O) Thin Films. **Journal of Electronic Materials**, Algeria, v. 50, n. 9, p. 5134–5140, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-021-09057-6>. Disponível em: <https://link-springer-com.ez96.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007%2Fs10008-017-3660-x#citeas>. Acesso em: 22 ago. 2021.

ERGEN, Onur *et al.* Screen Engineered Field Effect Cu₂O Based Solar Cells. **IEEE Electron Device Letters**, Turkey, v. 41, n. 7, p. 1138–1140, 2020. ISSN 1558-0563. DOI: <https://doi.org/10.1109/LED.2020.2995924>. Disponível em: <https://ieeexplore-ieee-org.ez96.periodicos.capes.gov.br/document/9097170>. Acesso em: 6 dez. 2020.

FERREIRA, Nilton dos Santos. **Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <http://www.metalmat.ufrj.br/index.php/br/pesquisa/producao-academica/-7/2008-1/422--399/file>. Acesso em: 2 ago. 2020.

GANESAN, K. P. *et al.* Effect of Deposition Potential on Synthesis, Structural, Morphological and Photoconductivity Response of Cu₂O Thin Films by Electrodeposition Technique. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, Índia, v. 32, n. 9, p. 1065–1074, 2019. DOI: [10.1007/s40195-019-00876-5](https://doi.org/10.1007/s40195-019-00876-5). Disponível em:

<https://link.springer.com/article/10.1007/s40195-019-00876-5>. Acesso em: 6 fev. 2022.

GÜNDEL, André; CHASSAING, E.; SCHMIDT, João Edgar. In situ magnetization measurements of Cu/Co multilayers during the process of electrodeposition. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 90, n. 5257, 2001. DOI: 10.1063/1.1413233. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1413233>. Acesso em: 16 fev. 2022.

HOSSAIN, Md. Anower *et al.* Controlled growth of Cu₂O thin films by electrodeposition approach. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Qatar, v. 63, p. 203–211, 2017. ISSN 1369-8001. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.02.012>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800117304055>. Acesso em: 18 jul. 2021.

HSU, Yu-Kuei *et al.* Fabrication of homojunction Cu₂O solar cells by electrochemical deposition. **Applied Surface Science**, Taiwan, v. 354, p. 8–13, 2015. ISSN 0169-4332. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.142>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433215012702>. Acesso em: 6 dez. 2020.

HUSSAIN, Sajad *et al.* Effect of films morphology on the performance of Cu₂O PEC solar cells. **Optik**, China, Pakistan, v. 172, p. 72–78, 2018. ISSN 0030-4026. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.07.026>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030402618309872>. Acesso em: 18 jul. 2021.

INNOCENTE, Paulo Roberto. **Fotocatodos de Cu₂O**. 2017. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Catarina. Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Florianópolis, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/186674>. Acesso em: 10 nov. 2020.

JIN, Zexun *et al.* Room temperature synthesis of a highly active Cu/Cu₂O photocathode for photoelectrochemical water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, China, v. 4, n. 36, p. 13736–13741, 2016. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ta/c6ta05274f>. Acesso em: 10 mar. 2022.

KAFI, F. S. B. *et al.* Fermi-level pinning and effect of deposition bath pH on the flat-band potential of electrodeposited n-Cu₂O in an aqueous electrolyte. **Basic Solid State Physics**, Sri Lanka, v. 253, n. 10, p. 1965–1969, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.201600288>. Disponível em: <https://onlinelibrary-wiley.ez96.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1002/pssb.201600288>. Acesso em: 11 dez. 2020.

KARA, Rania *et al.* Electrochemical growth and characterization of Cu₂O:Na/ZnO heterojunctions for solar cells applications. **Journal of Alloys and Compounds**, Algeria, Turkey, v. 817, n. 152748, 2020. ISSN 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152748>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838819339945>. Acesso em: 6 dez. 2020.

KITTEL, Charles. **Introdução à Física do Estado Sólido**. LTC ed. [S. l.: s. n.]. E-book.

KORKMAZ, Şadan *et al.* Morphology, composition, structure and optical properties of CuO/Cu₂O thin films prepared by RF sputtering method. **Vacuum**, Turkey, Iran, v. 131, p. 142–146, 2016. ISSN 0042-207X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.06.010>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X1630183X>. Acesso em: 15 nov. 2020.

LAIDOUDI, S. *et al.* Growth and characterization of electrodeposited Cu₂O thin films. **Semiconductor Science and Technology**, Algeria, France, v. 28, n. 11, p. 115005, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/28/11/115005>. Disponível em: <https://iopscience-iop.ez96.periodicos.capes.gov.br/article/10.1088/0268-1242/28/11/115005>. Acesso em: 21 ago. 2021.

LAIDOUDI, Samiha *et al.* Optical, structural and morphological characterization of electrodeposited cuprous oxide thin films: Effect of deposition time. *In: (International Conference On Advances In Mechanical Engineering Istanbul 5, Org.) 2019, Istanbul. Anais [...]. Istanbul: [s. n.], 2019. p. 1–14.* Disponível em: <https://library.crti.dz/cf2551>. Acesso em: 10 ago. 2021.

LEAL, Nazareno Nelito da Silva. **Mapeamento da condutividade de camadas de grafeno de diferentes espessuras usando a microscopia de força atômica condutora e espectroscopia raman**. 2016. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Alagoas. Programa de Pós-Graduação em Física, Maceió, 2016. Disponível em: <http://www.repositorio.ufal.br/handle/riufal/2157>. Acesso em: 7 dez. 2020.

LEITE, Gabriel Volkweis. **Controle das propriedades ópticas e elétricas do ITO por bombardeamento com íons**. 2015. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Física, Porto Alegre, 2015. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/115457>. Acesso em: 3 ago. 2021.

LIMA, Camila Alves. **Determinação eletroanalítica do hormônio progesterona em fármacos utilizando eletrodo de filme de bismuto**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2012. Disponível em: <http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/96363>. Acesso em: 15 maio. 2021.

LIMA, Francisco Marcone. **Preparação e caracterização de filmes condutores: óxidos de estanho e cobre para uso em célula solar fotovoltaica sensibilizada por corante**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Federal do Ceará. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2017. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/28228>. Acesso em: 10 ago. 2021.

MALIK, Oleksandr; HIDALGA-WADE, Francisco Javier de la. Sputtered Indium Tin Oxide Films for Optoelectronic Applications. **Optoelectronics - Advanced Device Structures**, Mexico, 2017. DOI: 10.5772/67441. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/54208>. Acesso em: 17 jan. 2022.

MCSHANE, Colleen M.; CHOI, Kyoung-Shin. Junction studies on electrochemically fabricated p–n Cu₂O homojunction solar cells for efficiency enhancement. **Physical Chemistry Chemical Physics**, United States, v. 14, n. 17, p. 6112–6118, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2CP40502D>. Disponível em: <https://pubs-rsc.org.ez96.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlelanding/2012/CP/c2cp40502d>. Acesso em: 13 ago. 2021.

MESSAOUDI, O. *et al.* Correlation between optical and structural properties of copper oxide electrodeposited on ITO glass. **Journal of Alloys and Compounds**, Tunisie, v. 611, p. 142–148, 2014. ISSN 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.055>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583881401130X>. Acesso em: 17 nov. 2020.

MESSAOUDI, O. *et al.* Structural, morphological and electrical characteristics of electrodeposited Cu₂O: Effect of deposition time. **Applied Surface Science**, Tunisie, v. 366, p. 383–388, 2016. ISSN 0169-4332. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.035>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433216000611>. Acesso em: 15 nov. 2020.

MIRANDA, Ana Paula. **Síntese e caracterização de filmes finos de óxido de cobre obtidos por eletrodeposição sobre substratos de silício de baixa resistividade**. 2017a. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Universidade Federal de Viçosa. Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, Viçosa, 2017. Disponível em: <https://locus.ufv.br/handle/123456789/18269>. Acesso em: 6 jun. 2021.

MIRANDA, Marcus Aurélio Ribeiro. **O limite de aplicação da equação de Scherrer**. 2017b. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Ceará. Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2017. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/28756>. Acesso em: 10 ago. 2021.

MOHARAM, M. M. *et al.* Potentiostatic deposition of Cu₂O films as p-type transparent conductors at room temperature. **Thin Solid Films**, Egypt, v. 616, p. 760–766, 2016. ISSN 0040-6090. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.10.005>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609016305934>. Acesso em: 22 ago. 2021.

OSHEROV, Anna; ZHU, Changqiong; PANZER, Matthew J. Influence of ITO electrode surface composition on the growth and optoelectronic properties of electrodeposited Cu₂O thin films. **The Journal of Physical Chemistry C**, United States, v. 117, n. 47, p. 24937–24942, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp409192p>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp409192p>. Acesso em: 16 ago.

2021.

PAUNOVIC, Milan; SCHLESINGER, Mordechai. **Fundamentals of Electrochemical Deposition**. 2. ed. United States: [s. n.], 2005. *E-book*. ISBN 9780470009406. DOI: 10.1002/0470009403. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0470009403>. Acesso em: 17 fev. 2022.

PELEGRINI, Silvia. **Produção de semicondutores de óxido de cobre tipo - n eletrodepositados**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós - Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/106702>. Acesso em: 30 nov. 2020.

QIN, Chao *et al.* Surface modification and stoichiometry control of Cu₂O/SnO₂ heterojunction solar cell by an ultrathin MgO tunneling layer. **Journal of Alloys and Compounds**, China, v. 779, p. 387–396, 2019. ISSN 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.155>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838818342786>. Acesso em: 6 dez. 2020.

Rigaku. . [s. l.], 2022. Disponível em: <https://www.rigaku.com/products/xrd/ultima?index=2>. Acesso em: 17 jan. 2022.

SAMPAIO, Priscila Gonçalves Vasconcelos. **Prospecção tecnológica de células fotovoltaicas para energia solar**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Natal, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/20294>. Acesso em: 29 nov. 2020.

SHACKELFORD, James F. **Ciência dos Materiais**. 6. ed. São Paulo: [s. n.], 2008. *E-book*.

SILVA, Laís Truzzi. **Síntese, caracterização e potenciais aplicações de ZnO, CuO e ZnO/CuO nanoestruturados**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Química, Maringá, 2014. Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/handle/1/4680>. Acesso em: 11 dez. 2020.

SOUZA, Carliana Mello. **Eletrodeposição de filmes finos de óxido cuproso sobre cdtrodos de ouro**. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé. Programa de Pós - Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Bagé, 2021. Disponível em: <http://dspace.unipampa.edu.br:8080/jspui/handle/riufal/5587>. Acesso em: 23 set. 2021.

SOUZA, Samuel Teixeira de. **Microscopias de varredura por sondas aplicadas ao estudo de amostras biológicas, vítreas e cerâmicas**. 2014. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Alagoas. Programa de Pós-Graduação em Física, Maceió, 2014. Disponível em: <http://www.repositorio.ufal.br/handle/riufal/1701>. Acesso em: 8 dez. 2020.

STENGER, Vagner. **Rugosidade superficial de camadas eletrodepositadas de óxido de cobre**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2008. Disponível em: <http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/91611>. Acesso em: 27 jan. 2022.

THIRUMOORTHY, M.; PRAKASH, J. Thomas Joseph. Structure, optical and electrical properties of indium tin oxide ultra thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique. **Journal of Asian Ceramic Societies**, India, v. 4, n. 1, p. 124–132, 2016. ISSN 2187-0764. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2016.01.001>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2187076415300452>. Acesso em: 17 set. 2021.

TRAN, Man Hieu *et al.* Cu₂O/ZnO heterojunction thin-film solar cells: the effect of electrodeposition condition and thickness of Cu₂O. **Thin Solid Films**, Republic of Korea, v. 661, p. 132–136, 2018. ISSN 0040-6090. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.07.023>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609018304887>. Acesso em: 22 ago. 2021.

VIEIRA, Paulo Victor Coutinho. **Deposição e caracterização de filmes de óxidos de cobre por spray pirólise**. 2014. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Sergipe. Pós-Graduação em Física, São Cristóvão, 2014. Disponível em: <https://ri.ufs.br/handle/riufs/5303>. Acesso em: 11 dez. 2020.

VOLPATI, Diogo. **Filmes nanoestruturados aplicados ao sistema de língua eletrônica: um estudo de interfaces**. 2012. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Presidente Prudente, 2012. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/103769>. Acesso em: 26 nov. 2020.

YANG, Tonghui *et al.* Photovoltaic performance improvement via designing nanorod parameter in composite-structure solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**, China, v. 821, n. 153251, 2020. ISSN 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153251>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838819344974>. Acesso em: 13 ago. 2021.

YANG, Ying *et al.* Photoelectrochemical stability improvement of cuprous oxide (Cu₂O) thin films in aqueous solution. **International Journal of Energy Research**, China, v. 40, n. 1, p. 112–123, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/er.3328>. Disponível em: <https://onlinelibrary-wiley.ez96.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1002/er.3328>. Acesso em: 12 dez. 2020.

YANG, Yiyi. **Electrodeposition of p-Type Cuprous Oxide and its Application in Oxide Solar Cells**. 2017. Tese (Doutorado em Filosofia - Engenharia Química) - Universidade de Waterloo (UW), Canadá, 2017. Disponível em: <https://uwspace.uwaterloo.ca/handle/10012/11150>. Acesso em: 5 fev. 2022.

YANG, Yiyi; PRITZKER, Mark; LI, Yuning. Electrodeposited p-type Cu₂O thin films at high pH for all-oxide solar cells with improved performance. **Thin Solid Films**, Canada, v. 676, p. 42–53, 2019. ISSN 0040-6090. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.02.014>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609019300926>. Acesso em: 21 ago. 2021.

YANTARA, Natalia *et al.* Modulating light propagation in ZnO–Cu₂O-inverse opal solar cells for enhanced photocurrents. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Singapore, v. 17, n. 33, p. 21683–21693, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CP02041G>. Disponível em: <https://pubs-rsc-org.ez96.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlelanding/2015/CP/C5CP02041G#!divAbstractim>. Acesso em: 6 dez. 2020.

YU, Xiaojiao *et al.* Nucleation Mechanism and Optoelectronic Properties of Cu₂O onto ITO Electrode in the Electrochemical Deposition Process. **Journal of The Electrochemical Society**, China, v. 164, n. 14, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.1081714jes>. Disponível em: <https://iopscience-iop.ez96.periodicos.capes.gov.br/article/10.1149/2.1081714jes>. Acesso em: 25 ago. 2021.