

ANA PAULA MIRANDA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE
ÓXIDO DE COBRE OBTIDOS POR ELETRODEPOSIÇÃO
SOBRE SUBSTRATOS DE SÍLÍCIO DE BAIXA
RESISTIVIDADE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Física Aplicada, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2017

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

Miranda, Ana Paula, 1992-
M672s Síntese e caracterização de filmes finos de óxido de cobre
2017 obtidos por eletrodeposição sobre substratos de silício de baixa
 resistividade / Ana Paula Miranda. – Viçosa, MG, 2017.
 viii, 81f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Jorlandio Francisco Felix.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f.76-81.

1. Filmes finos - Propriedades ópticas. 2. Eletrodeposição
de ligas. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Física. Programa de Pós-graduação em Física Aplicada.
II. Título.

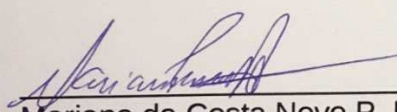
CDD 22 ed. 530.4175

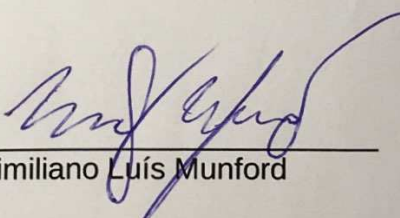
ANA PAULA MIRANDA

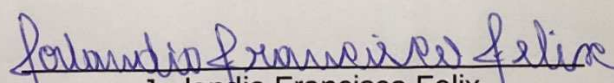
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE COBRE
OBTIDOS POR ELETRODEPOSIÇÃO SOBRE SUBSTRATOS DE SILÍCIO
DE BAIXA RESISTIVIDADE**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Física Aplicada,
para obtenção do título de *Magister
Scientiae*.

APROVADA: 13 de julho de 2017.


Mariana da Costa Novo P. Brandão


Maximiliano Luis Munford


Jorlandio Francisco Felix
(Orientador)

Agradecimentos

Muito provavelmente no fim de um trabalho, ou o que se imagina ser o fim, restam muito mais dúvidas e questionamentos do que respostas e certezas, entretanto algumas certezas são absolutas: este trabalho não teria se concretizado se não fosse as várias pessoas que estiveram ao meu lado durante esse tempo, sendo assim, o que eu tenho a fazer é agradecer-las por tudo.

Obrigada Felipe, por ter me aguentado por esses dois anos e tanto, reclamando e chorando. Muito obrigada pelo seu apoio e por dividir comigo cada momento de euforia quando alguma medida dava certo mesmo você não entendendo nada do que eu estava falando. Sei que você não aguenta mais ouvir a palavra dissertação, prometo que eu parei.

Obrigada Thiago, por ser tão maduro aos oito anos e entender que a mãe precisava estar fora. Me desculpe por isso! Agradeço também as pessoas que me ajudaram a cuidar de você nesse tempo, sem elas não seria possível me dedicar a este trabalho.

Agradeço aos meus colegas e professores da pós: Hamilton, por me ajudar com os problemas no LESPA, e sempre estar disposto a abrir um frasco de ácido. Anderson e Prof. Luciano, pelo auxílio com o Raman. Prof. Sukarno por me ensinar tudo que eu sei sobre difração de raios-x. Renan, você eu nem sei pelo o que agradecer, foram tantas coisas, muito obrigada por todas as dicas. Milton, muito obrigada pelo Griffiths, eu ainda vou te devolver, e também pela disponibilidade ao me ajudar com o AFM e por favor quando for se casar me convide, vai ser a maior festa da região. Não poderia deixar de agradecer também aos "FriendsBacon", Zé, Luana, Leandro, Rafael e Renan, foi muito bom todos os nossos lanchinhos da tarde. Zé e Luana, obrigada por toda a ajuda em quântica, sem vocês e o Afranio eu nunca teria aquele B no sapiens.

Obrigada aos meus orientadores Jorlandio e Clodoaldo, por me ajudarem sempre. Obrigada Clodoaldo por acreditar tanto em mim, acho que nem eu acredito tanto assim, agradeço também por cada conversa, elas foram muito importantes. A você Jorlandio, muito obrigada por me ajudar com tudo que foi necessário em Brasília e também por todo conhecimento transmitido.

Certamente eu esqueci de alguém, por isso peço desculpas, mas quem me conhece sabe que eu sou meio lesada assim mesmo e vai entender, mas também sabem o quanto sou grata e feliz por tê-los comigo durante essa caminhada.

Agradeço a CAPES pelo pão de cada dia.

Resumo

MIRANDA, Ana Paula, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2017. **Síntese e caracterização de filmes finos de óxido de cobre obtidos por eletrodeposição sobre substratos de silício de baixa resistividade.** Orientador: Jorlandio Francisco Felix. Coorientador: Clodoaldo Irineu Levartoski de Araujo.

Este trabalho consiste na investigação das propriedades estruturais, magnéticas e ópticas de filmes finos de óxido de cobre (Cu_2O) dopados com íons de manganês, obtidos pela técnica de eletrodeposição. O óxido de cobre se apresenta em duas fases, o Cu_2O e o CuO , sendo que o processo de transição entre elas se dá pelo simples tratamento térmico, realizado em ambiente rico em oxigênio. Esta é uma das grandes qualidades deste material, pois por um processo simplório é possível obter filmes com propriedades bastante distintas e interessantes para aplicações tecnológicas em células solares, catalisadores, dentre outros. O trabalho foi dividido em duas etapas: primeiro investigou-se o processo de deposição dos filmes por meio da técnica de eletrodeposição. Esta etapa foi necessária visto que a eletrodeposição não é uma técnica bem estabelecida para a síntese de DMS's. Sendo assim, foi necessário um estudo para determinar a concentração de sulfato de manganês a ser utilizado ao longo do trabalho, além de determinar os melhores parâmetros de eletrodeposição para a obtenção de filmes de boa qualidade. No fim deste processo chegou-se ao eletrólito a ser utilizado, este contém: $0,4M$ $CuSO_4$ (sulfato de cobre), $3,0M$ $C_3H_6O_3$ (ácido láctico) e $0,015M$ $MnSO_4$ (sulfato de manganês), além de $5,0M$ de hidróxido de sódio para manter o pH da solução em 9. O substrato utilizado foi silício do tipo n (100), a deposição foi realizada em duas condições de temperatura: valor ambiente e à $60^\circ C$. Os filmes foram obtidos em diferentes potenciais de deposição: $-0,60$, $-0,65$, $-0,70$ e $-0,75$ V vs. SCE , sendo que em todos eles foram possíveis se obter filmes na estequiometria Cu_2O . Por fim, estes passaram por um processo de tratamento térmico, durante uma hora sob a temperatura de $400^\circ C$ com forno aberto proporcionando a mudança para a fase CuO . A segunda etapa do trabalho consiste na caracterização dos filmes obtidos. Esta foi conduzida através de difratometria de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção UV-Vis, espectroscopia de fotoluminescência (PL) e espectroscopia de ressonância paramagnética (EPR). Os resultados obtidos por difratometria de raios X mostraram que os filmes finos de Cu_2O eletrodepositados e sem tratamento térmico apresentam uma orientação preferencial na direção (111), enquanto que após o tratamento térmico a composição dos filmes é alterada, sendo a fase CuO predominante. A espectroscopia Raman confirmou a mudança na estrutura do depósito, e também confirmou a não existência de compostos derivados do manganês. Os resultados de EPR mostraram que os filmes contêm íons de cobre intersticiais em sua estrutura e não mostraram sinais correspondentes ao manganês. A espectroscopia de fotoluminescência exibiu as emissões excitônicas atribuídas ao óxido de cobre em suas duas

principais fases. Sendo assim, os resultados confirmam a mudança de fase do óxido de cobre ao passar pelo tratamento térmico em condições de temperatura e pressão ambiente. Porém, não foram obtidos resultados concretos a respeito da dopagem e da concentração de manganês nos filmes.

Abstract

Miranda, Ana Paula, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2017. **Synthesis and characterization of thin copper oxide films obtained by electrodeposition on low resistivity silicon substrates.** Advisor: Jorlandio Francisco Felix. Co-advisor: Clodoaldo Irineu Levartoski de Araujo.

This work consists in an investigation the structural, magnetic and optical properties of copper oxide (Cu_2O) thin films doped with manganese ions, obtained by electrodeposition technique. Copper oxide occurs naturally in two abundant phases, Cu_2O and CuO , and the transition process between them can be performed easily by thermal treatment at ambient pressure under oxygen-rich conditions. This characteristic is one of the great advantages of this material, because by a simple process it is possible to obtain films with very different properties and with a great interest for technical applications in solar cells, catalysts, among others. The electrodeposition is not a very well established technique for the production of dilute magnetic semiconductors. Therefore, a study was needed to determine the concentration of manganese sulphate to be used throughout the work, in addition to determining the best electrodeposition parameters to obtain good quality films. At the end of this process we reached the electrolyte to be used, it contains: 0,4 M $CuSO_4$ (copper sulfate), 3,0 M $C_3H_6O_3$ (lactic acid) and 0,015 M $MnSO_4$ (manganese sulfate), in addition to 5,0 M of sodium hydroxide to maintain the pH of the solution at around 9. The substrate used was the silicon with n-type doping (100), the deposition was performed at room temperature and also at $60^\circ C$. The films were obtained at different deposition potentials: $-0,60$, $-0,65$, $-0,70$ and $-0,75$ V vs SCE, in all of them it was possible to obtain films in the Cu_2O stoichiometry. Finally, they underwent a thermal treatment process, during one hour under the temperature of $400^\circ C$ with open oven enabling the CuO phase. The second stage of the work consists of the characterization of the obtained films. This was conducted by X-ray diffractometry, Raman spectroscopy, UV-Vis absorption spectroscopy, paramagnetic resonance spectroscopy(EPR) and photoluminescence (PL) spectroscopy. The results obtained by X - ray diffractometry showed that the thin films of Cu_2O electrodeposited and without thermal treatment have a preferential orientation in the direction (111), while after the thermal treatment the composition of the films was changed, with the CuO phase being predominant. Raman spectroscopy confirmed the change in deposit structure, and also confirmed the non-existence of compounds derived from manganese. The EPR results showed that the films contain interstitial copper ions in their structure and showed no signals corresponding to manganese. Photoluminescence spectroscopy exhibited the excitonic emissions attributed to copper oxide in its two main phases. Thus, the results confirm the phase change of the copper oxide when undergoing the thermal treatment under conditions of temperature and ambient pressure. However, no concrete results were obtained regarding doping and manganese concentration in the

films.

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Óxido de Cobre	3
2.2	Propriedades Magnéticas dos Materiais	4
2.2.1	Materiais Diamagnéticos	5
2.2.2	Materiais Paramagnéticos	5
2.2.3	Materiais Ferromagnéticos	6
2.3	Semicondutores Magnéticos Diluídos	9
2.3.1	Propriedades Magnéticas dos DMS's	13
2.4	Eletrodeposição	14
2.4.1	Arranjo Experimental	15
2.4.2	Mecanismos De Eletrodeposição	17
2.4.3	Eletrodeposição Potenciostática	18
2.4.4	Voltametria Cíclica	21
2.4.5	Eletrodeposição do óxido de cobre	22
3	Técnicas de Caracterização	24
3.1	Difração de Raios - X	24
3.2	Espectroscopia Raman	26
3.3	Espectroscopia de Absorção UV-vis	27
3.4	Fotoluminescência	29
3.4.1	Instrumentação Básica	30
3.5	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética	31
3.5.1	Princípios Básicos	32
3.5.2	Hamiltoniano de Spin	34
3.5.3	Interação Zeeman Eletrônica	35
3.5.4	Interação Fina	35
3.5.5	Interação Hiperfina	36
3.5.6	O espectrômetro de EPR	37

4	Resultados e Discussões	39
4.1	Crescimento de filmes finos de óxido de cobre dopados com manganês . . .	39
4.2	Difração de Raios-X	45
4.3	Espectroscopia Raman	51
4.4	Espectroscopia de Absorção UV-Vis	56
4.5	Fotoluminescência	60
4.6	Espectroscopia De Ressonância Paramagnética	68
5	Considerações Finais e Perspectivas	74

Capítulo 1

Introdução

Nos dias atuais a produção de dispositivos eletrônicos é, geralmente, voltada para o processamento e armazenamento de informações, visando processadores mais rápidos com capacidades de armazenamento cada vez maiores. Para cada finalidade tem-se um tipo de material associado. Materiais semicondutores são utilizados na fabricação de microprocessadores, enquanto que materiais magnéticos são utilizados em dispositivos de armazenamento de informação de maneira permanente. Dessa forma, é necessário que a todo instante haja troca de informações entre um e outro, tornando o processo lento. Sendo assim, um material capaz de apresentar tanto características semicondutoras quando magnéticas tornaria todo o processo mais rápido e com menor consumo de energia.

Movidas por este objetivo, diversas pesquisas vêm sendo realizadas em busca de uma nova classe de materiais que apresentem simultaneamente essas características, ou seja, que tenham suas propriedades magnéticas e semicondutoras integradas em um único dispositivo. Tal integração se torna viável pois o elétron, responsável pela condução elétrica, tem momento angular de spin associado a ele, e, assim, o estado magnético do material pode modificar suas propriedades de condução.

Essa nova classe de materiais recebe o nome de Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS - diluted magnetic semiconductor) e tem como principal característica o controle do fluxo dos spins eletrônicos[1, 2]. A busca por dispositivos fabricados a partir desses materiais fez surgir um novo ramo de pesquisa: a spintrônica. Como o spin de um elétron pode mudar do estado spin-up para o estado spin-down com velocidade maior que o movimento da carga eletrônica num circuito, os dispositivos spintrônicos podem funcionar mais rápido e produzir menos calor que os componentes da microeletrônica convencional.

O óxido de cobre é um material que apresenta características interessantes para diversas aplicações. Ele é um óxido semicondutor não tóxico com baixo custo de produção. Este é um fator de grande importância, pois reduz os cuidados no manuseio do material e simplifica o processo de produção. Possui alta condutividade térmica e elétrica[3], que são propriedades importantes e o torna promissor na aplicação em células solares[42], fotocatalisadores [5] sensores de gás e[6] dispositivos microeletrônicos [7]. Ainda pode existir em

duas estruturas: óxido cuproso(I) (Cu_2O) e óxido cúprico (II) (CuO). Esses diferentes tipos de estequiometria dependem, basicamente, dos métodos de preparação [8].

Em alguns trabalhos mais recentes, uma nova possibilidade para aplicação do óxido de cobre vem sendo estudada. Há relatos de que quando dopado com metais de transição, ele pode ser empregado na fabricação de dispositivos spintrônicos, ou seja, dispositivos baseados no controle do spin eletrônico. Resultados relevantes são encontrados para dopagem com Co e Mn[9, 10, 11, 12, 13, 14]. No caso de filmes finos somente dois trabalhos, publicados por S. N. Kale[10] et al. e Y. L. Liu [11] et al., relatam comportamento ferromagnético a temperatura ambiente, respectivamente, para dopagem com *Co* e *Mn*. No entanto, S. N. Kale et al. somente obtiveram sucesso quando a dopagem com Co fora acompanhada de uma co-dopagem com *Al*.

As técnicas mais empregadas para a obtenção do óxido de cobre dopado são: Reactive Sputtering[13, 15, 16] e a Deposição por Laser Pulsado [10, 17, 18]. Porém, nesse trabalho, faz-se o uso da técnica de eletrodeposição, isso pois quando comparada às duas citadas a cima, ela é uma técnica de baixo custo, fácil manuseio, e aparato experimental relativamente simples. Ademais, é uma técnica muito versátil que permite um alto controle e reprodutibilidade dos filmes finos depositados. Também oferece a possibilidade de crescimento de depósitos à temperatura ambiente, que de acordo com alguns autores, é a melhor condição de crescimento para semicondutores magnéticos diluídos [19, 20, 21].

O objetivo principal deste trabalho é o crescimento, através da técnica de eletrodeposição, de filmes finos de óxido de cobre dopados com manganês. Além do estudo das propriedades magnéticas destes filmes, pretende-se também analisar suas propriedades estruturais e ópticas.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Óxido de Cobre

O desenvolvimento de dispositivos microeletrônicos exige uma pesquisa contínua em busca de novos materiais, tentando sempre elevar seu desempenho. Semicondutores como o silício impulsionaram as pesquisas nesse sentido. Desde 1920, os óxidos semicondutores vem chamando a atenção, pois estão entre os primeiros materiais a apresentar contatos retificadores[22]. A diversidade desta classe de materiais é o que os torna interessantes. Existem óxidos de condutividade muito baixa à aqueles com valores característicos de semicondutores, condutores e supercondutores. Além de uma gama de estruturas cristalográficas bastante diversificada. Características que são consequência da presença de defeitos na rede cristalina destes materiais.

O óxido de cobre é um dos mais importantes óxidos semicondutores, visto que apresenta características que permitem diversas aplicações, tais como células solares, fotocatalisadores, dispositivos microeletrônicos. Mais recentemente tem sido foco de estudo para aplicações em dispositivos spintrônicos [9, 10, 11, 28]. As duas fases mais comuns em que ele se apresenta são: o óxido cuproso, ou do tipo I (Cu_2O) e o óxido cúprico ou do tipo II (CuO). Porém, outras fases também já foram observadas [23], como a paramelaconita Cu_3O_4 , uma fase rara que apresenta tanto íons Cu^{2+} quanto Cu^{1+} .Entretanto, esta é termodinamicamente instável [25]. O crescimento deste material se dá por diversas técnicas como sputtering [13], oxidação térmica [24] e a eletrodeposição [26]. A fase preferencial a ser formada durante o crescimento depende das condições de síntese, sabe-se que em ambientes de pH básico predomina o crescimento do óxido de cobre do tipo I [27].

Ambas as fases apresentam uma condução intrínseca do tipo-p, ou seja, os portadores de carga majoritários são buracos, atribuídos as vacâncias de cobre. Além destes, outros defeitos podem ser observados na estrutura do óxido de cobre. São eles: átomos de cobre e oxigênio intersticiais, átomo de cobre no sítio de oxigênio e vice-versa, vacâncias de oxigênio e o desdobramento de vacância de cobre (um átomo de cobre intersticial entre duas vacâncias de oxigênio), além de vacâncias de cobre com valência simples e oxigênio intersticial de valência dupla [28].

O Cu_2O possui energia de *gap* em torno de 2,1 eV. Sua configuração eletrônica apresenta a última camada $3d^{10}$, e ainda possui estado de oxidação simples para o cobre (Cu^{1+}) com coloração avermelhada. Ele possui estrutura cristalina cúbica, como pode ser visto na Figura 2.1-B [23]. Já o CuO , possui energia de *gap* entre de 1,2–1,8 eV e configuração eletrônica $3d^9$, com o íon de cobre tendo uma oxidação dupla. Apresenta coloração preta e sua estrutura cristalina monoclínica pode ser vista na Figura 2.1-A.

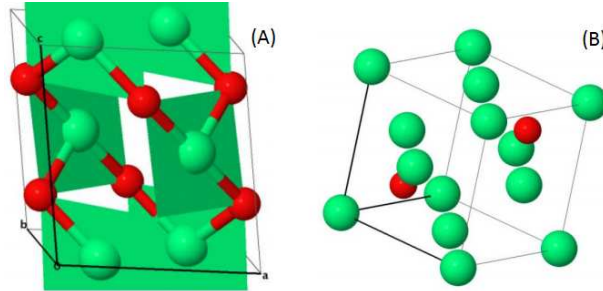


Figura 2.1: *Representação da estrutura cristalina do A)CuO e B)Cu₂O, onde as esferas verdes representam o cobre e as vermelhas representam o oxigênio.[23]*

2.2 Propriedades Magnéticas dos Materiais

Materiais que possuem propriedades magnéticas apresentam comportamentos diferentes sob a ação de um campo magnético externo, se comparado com o comportamento na ausência deste. Sendo assim, eles são enquadrados em classes distintas. Essas classes são: diamagnéticos, paramagnéticos, superparamagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos, ferrimagnéticos e vidro de spin. O estado magnético de um material pode ser representado por uma grandeza física conhecida por magnetização (\vec{M}), ela é definida como o momento de dipolo magnético por unidade de volume [29].

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_{i=1} \vec{\mu}_i \quad (2.1)$$

Onde o somatório é sobre todos os momentos de dipolos ($\vec{\mu}_i$) englobados no volume V . Lembrando que o momento de dipolo de um átomo tem origem no momento angular orbital e de spin do elétron.

A que a magnetização representa o estado magnético de um material. Para entender o comportamento deste sob a ação de um campo magnético externo, precisa-se saber como a ela responde a esse campo. Essa resposta se dá por meio da susceptibilidade magnética (χ), Ela é uma constante de proporcionalidade adimensional que indica o grau de sensibilidade da magnetização a esse campo.

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.2)$$

Onde χ representa a susceptibilidade magnética e \vec{H} o campo magnético aplicado.

2.2.1 Materiais Diamagnéticos

Materiais diamagnéticos são aqueles que possuem susceptibilidade magnética negativa, sendo assim a resposta da magnetização é oposta ao campo magnético aplicado. Nestes materiais, quando não submetidos a um campo externo, as disposições aleatórias dos momentos magnéticos dos elétrons anulam qualquer efeito magnético que ele poderia apresentar. Porém, ao ser exposto a um campo magnético, os dipolos adquirem uma orientação fraca e contrária ao sentido do campo aplicado, como está representado na Figura 2.2 [29]. Esse efeito não permanece ao se retirar o campo externo aplicado.

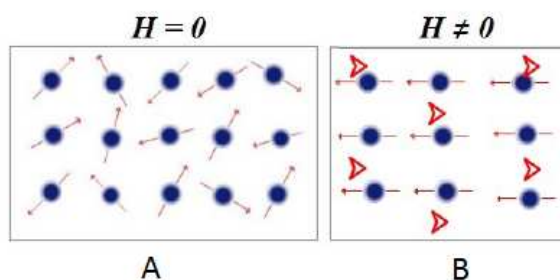


Figura 2.2: Representação dos dipolos magnéticos em um material diamagnético (A) sem campo externo aplicado e (B) com campo externo aplicado [30]. Os círculos azuis com as flexas representam os dipolos magnéticos e as setas vermelhas a orientação do campo aplicado.

Esse fenômeno pode ser explicado fazendo uma relação com a Lei de Lenz, que afirma que quando um circuito é submetido a uma variação de fluxo magnético, surge no mesmo um campo contrário afim de diminuir essa variação. Por isso diz-se que no interior de um diamagneto o campo magnético é nulo. Tal comportamento é apresentado por todos os materiais, mas em alguns ele é tão fraco a ponto de ser suprimido por outros efeitos. Grande parte dos materiais existentes são diamagnetos, dentre eles podemos citar o ouro, a prata e o cobre. Bismuto e grafite são os materiais que exibem o diamagnetismo de forma mais intensa.

2.2.2 Materiais Paramagnéticos

Os materiais alocados nesta classe, são aqueles que possuem susceptibilidade positiva, porém pequena. O paramagnetismo é um comportamento característico de átomos que possuem elétrons desemparelhados, portanto, momento magnético permanente. Nos paramagnetos, os momentos de dipolo encontram-se dispostos aleatoriamente, quando não estão sob a presença de um campo externo. Conseqüentemente, a magnetização é nula. Porém, quando um campo magnético é aplicado observa-se um alinhamento a favor do mesmo, resultado do balanço energético entre agitação térmica e a energia fornecida pelo campo, como representado na Figura 2.3.

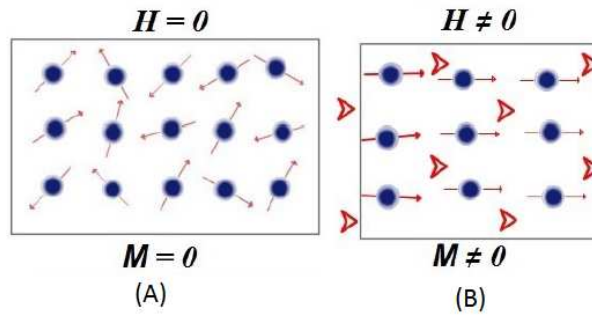


Figura 2.3: Representação dos dipolos magnéticos em um material paramagnético (A) sem campo externo aplicado e (B) com campo externo aplicado [30]. Os círculos azuis com as flexas representam os dipolos magnéticos e as setas vermelhas a orientação do campo aplicado.

Devido a essa competição energética, ao aumentar o campo aplicado, observa-se um ordenamento maior. Enquanto para temperatura altas, nota-se um aumento na desordem. Em altas temperaturas e para campos baixos, observa-se que a magnetização aumenta linearmente com o campo, enquanto decresce com a temperatura, esse comportamento é mostrado pela Lei de Curie[29]:

$$M = C \frac{H}{T} \quad (2.3)$$

onde M é o módulo da magnetização, C é constante de Curie, específica do material e T é a temperatura absoluta.

A Lei de Curie é válida apenas para altas temperaturas ou altos campos, visto que falha próximo a saturação da magnetização, ou seja, quando todos os dipolos se encontram alinhados, pois neste ponto a relação entre a magnetização e o campo magnético não é mais linear, já que a saturação é máxima.

2.2.3 Materiais Ferromagnéticos

Os materiais ferromagnéticos são aqueles que além de apresentar uma alta susceptibilidade positiva, possuem dipolos magnéticos permanentes (na ausência de campo externo) que interagem entre si. Este fenômeno é responsável pelo alinhamento preferencial dos momentos magnéticos paralelamente uns aos outros. É importante ressaltar que a interação de acoplamento existente entre os momentos magnéticos ocorre sempre em competição com a agitação térmica, que tende a desalinha-los.

O alinhamento característico dos materiais ferromagnéticos não é global, ou seja, resulta em magnetização nula para o material sem campo externo aplicado. Isso acontece, pois, os momentos de dipolo magnético se alinham em pequenas regiões denominadas domínios magnéticos, nessa região há uma magnetização resultante diferente de zero e uniforme, porém, cada domínio possui magnetização orientada aleatoriamente, de forma que o valor resultante total é nulo. Pode-se observar na Figura 2.4, um esquema que

representa um material ferromagnético na ausência de campo externo aplicado.

Entretanto, essa configuração pode ser alterada, como mostrado na Figura 2.4. Ao se aplicar um campo magnético externo é possível obter uma magnetização resultante diferente de zero, isso pois, nesta configuração, seus dipolos se alinham paralelamente a esse campo. Esse processo de alinhamento, não ocorre de forma instantânea, e sim de forma gradual. Conforme a configuração inicial das paredes dos domínios vai sendo alterada, estes adquirirão a mesma direção do campo aplicado. Para campos baixos essas alterações são reversíveis, ou seja, o material consegue voltar ao estado magnético inicial. Porém para campos altos, o processo de alinhamento dos domínios se torna irreversível, visto que ao retirar o campo externo o material ainda apresenta uma magnetização remanente, como pode ser visto na Figura 2.4 (c).

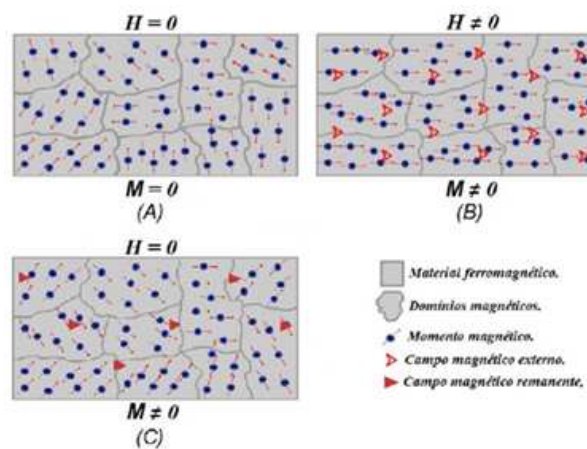


Figura 2.4: Representação dos dipolos magnéticos em um material ferromagnético (A) sem campo externo aplicado e (B) com campo externo aplicado e (C) ao retirar o campo externo aplicado. [30].

Todo o processo de magnetização e desmagnetização dos materiais ferromagnéticos é representado por curvas características de magnetização em função do campo externo aplicado e da temperatura, como mostra a Figura 2.5. Pode-se observar na Figura 2.5-A que todo o processo é de fato irreversível, visto que a curva de magnetização (no sentido de crescimento do campo) não sobrepõe a curva de desmagnetização (no sentido de diminuição do campo). Essa curva representa a histerese magnética do material. Pode-se observar também que ao aumentar o campo aplicado, o ordenamento a favor do campo aumenta, conseqüentemente, a magnetização também. Isso ocorre até todos os domínios estarem totalmente alinhados, nesse momento o material atinge sua magnetização máxima, chamada de magnetização de saturação. Se após o sistema atingir o ponto de magnetização máxima, o campo externo diminuir progressivamente até zero, é possível notar que o sistema não chega ao mesmo estado inicial. Isso pois os mecanismos de alinhamento dos domínios, os movimentos de suas fronteiras, e a agitação térmica são fenômenos não lineares, obtém-se uma magnetização diferente de zero, a magnetização remanente. Para atingir novamente um valor de magnetização nulo, é necessário aplicar

um campo externo no sentido contrário da magnetização. Este campo, para o qual a magnetização é zero novamente é chamado de campo coercivo, e ele determina a coercividade do material. Se o campo aplicado continuar a crescer, o que se observará é uma nova saturação. A partir desse ponto, ao reduzir o campo aplicado, o que se notará são processos ocorrendo em curvas simétricas às descritas anteriormente.

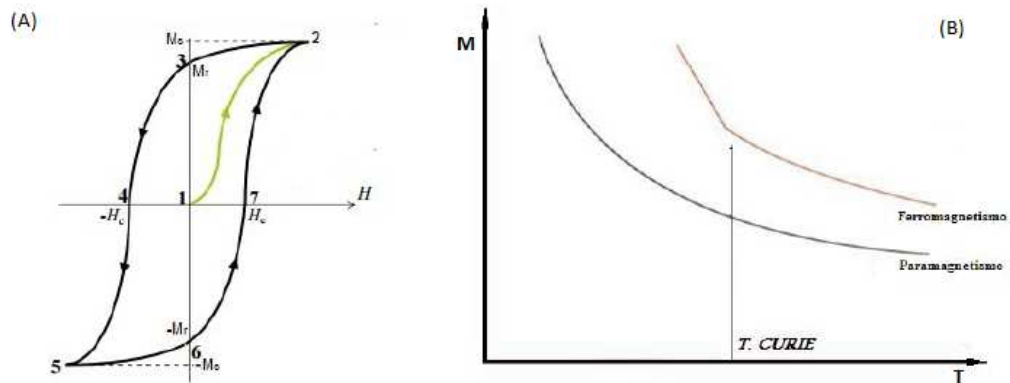


Figura 2.5: (A) Curva de histerese magnética: Magnetização em função do campo para um material fortemente ferromagnético. A linha do meio representa a evolução da magnetização inicial. (B) Curva da magnetização em função da temperatura para um material ferromagnético e um material paramagnético, indicando a temperatura de Curie.

Como comentado acima, a agitação térmica tem influência sobre o processo de magnetização, sendo assim é importante compreender a relação da temperatura com as propriedades magnéticas. Ao aumentar-se a temperatura, a qual um material é submetido, as vibrações térmicas se opõem ao acoplamento dos momentos magnéticos, provocando um desordenamento dos mesmos e diminuindo a magnetização de saturação. Pierre Curie foi responsável por observar que a magnetização diminui com o aumento da temperatura. Observa-se um máximo para $T = 0K$, e um decaimento abrupto até zero para valores acima de uma temperatura crítica, denominada Temperatura de Curie T_c , característica do material. Dessa forma, acima de T_c , o material torna-se paramagnético, e sua magnetização é descrita pela equação de Langevin.

$$M = N_A \mu L(x) \quad (2.4)$$

onde N_A é o número de Avogrado e $L(x)$ é a função de Langevin descrita por

$$L(x) = \text{cotgh}(x) \quad (2.5)$$

com $x = \frac{\mu H}{K_B T}$. Na equação para x , K_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e H o campo aplicado.

Abaixo de T_c , ou seja, na fase ferromagnética, o comportamento da magnetização é dada pela equação abaixo[31]:

$$M = A\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

onde A é uma constante. Porém, resultados experimentais para o níquel apresentados na referência [31], indicam que o expoente da equação 2.6 deva ser igual a $\frac{1}{3}$ e não $\frac{1}{2}$. O comportamento abaixo e acima da temperatura de Curie, pode ser observado na Figura 2.5-B.

Na tabela 2.1 estão listadas as temperaturas de Curie de diferentes cristais ferromagnéticos [29].

Crista	Temperatura de Curie(K)
<i>Co</i>	1388
<i>Fe</i>	1043
<i>FeOFe₂O₃</i>	858
<i>NiOFe₂O₃</i>	858
<i>CuOFe₂O₃</i>	728
<i>MgOFe₂O₃</i>	713
<i>Ni</i>	627
<i>MnOFe₂O₃</i>	573
<i>CrO₂</i>	386
<i>Gd</i>	292

Tabela 2.1: Temperatura de Curie para diferentes cristais ferromagnéticos. Adaptado da referência [29].

2.3 Semicondutores Magnéticos Diluídos

O gigantesco progresso na produção de dispositivos eletrônicos foi devido aos estudos das propriedades físicas de materiais semicondutores e suas diversas aplicações em ramos tecnológicos. Hoje, o processamento de dados é feito através de dispositivos construídos a partir de semicondutores, enquanto que o processo de armazenamento envolve materiais magnéticos em seu desenvolvimento. O processamento de informação realizado por transistores e circuitos integrados, está associado com carga do elétron, enquanto que armazenamento de informação feito nos discos rígidos está relacionado ao spin do elétron. Buscando um único dispositivo que ofereça as duas propriedades, surgiu uma nova área de pesquisa na nanotecnologia, a spintrônica.

Os materiais semicondutores são caracterizados por apresentarem energias de *gap* intermediárias, de forma que os portadores de carga contidos na banda de valência(BV) possam ser excitados para a banda de condução(BC). Ao aumentar a temperatura do material, o número de portadores que são excitados da BV para a BC é muito maior, fazendo que a resistividade do material diminua com o aumento da temperatura.

Nos semicondutores intrínsecos, os processos de geração e recombinação de pares elétrons-buracos, que ocorrem com a mesma probabilidade, garantem que a concentração de portadores de carga permaneça constante.

$$n = p = n_i \quad (2.7)$$

onde n é concentração de elétrons, p é a concentração de buracos e n_i é a concentração de portadores de carga intrínseca do material semiconductor, que é função apenas da temperatura.

Para aplicações em dispositivos, o controle da concentração dos portadores de carga é extremamente necessário, sendo assim, é preciso de um processo de dopagem que aumente o número de portadores. De modo geral, nesse processo se adiciona, de forma controlada, impurezas que passam a fazer parte da estrutura cristalina, substituindo íons do material. Depois do processo de dopagem, o semiconductor passa a ser classificado como extrínseco e pode ser do tipo-n ou do tipo-p. Quando o dopante acrescenta elétrons na banda de condução, o material é dito do tipo-n, e os íons são chamados de doadores. Quando o número de buracos é ampliado, o material é dito do tipo-p e os íons são chamados de aceitadores [29].

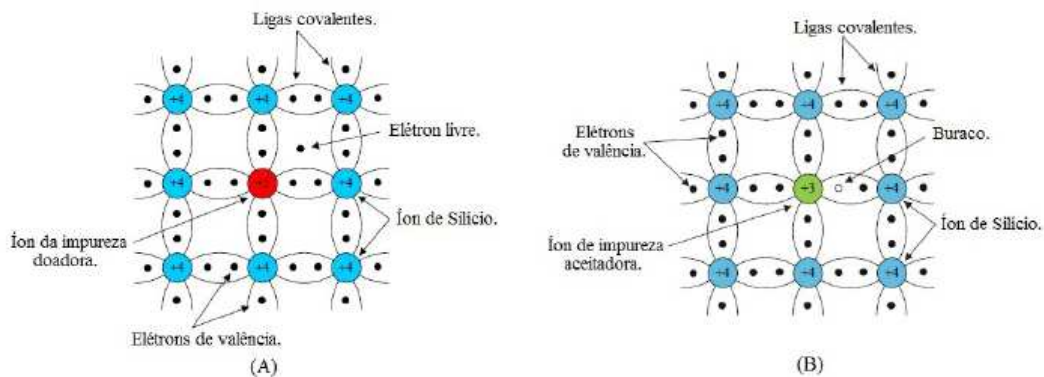


Figura 2.6: *Esquema representativo para a rede cristalina de um material dopado A) por íons doadores e B) íons aceitadores.* [29]

O material escolhido para dopagem, é aquele que irá acrescentar as propriedades desejáveis ao semiconductor intrínseco, como por exemplo tornar sua condução mediada por buracos. Sendo assim, ela pode ser feita substituindo os cátions por íons de metais de transição, e assim é possível fornecer aos semicondutores, propriedades magnéticas. A partir desse processo de dopagem surge uma nova classe de materiais, os Semicondutores magnéticos diluídos (diluted magnetic semiconductors – DMS). Este novo material possibilita o estudo de aspectos da interação entre a carga e o spin, a partir de técnicas que utilizam ondas eletromagnéticas, campos elétricos e magnéticos como ferramentas para manipular estas interações e também para detectar mudanças causadas por esta manipulação [14].

Um método para fornecer propriedades magnéticas aos semicondutores intrínsecos foi proposto por Ohno [32]. Ele propõe a adição de uma pequena quantidade de átomos magnéticos na estrutura cristalina do material semiconductor, de forma que a introdução dessa impureza não altere significativamente a estrutura de bandas do material. Em pequenas porções as impurezas se encontram posicionadas em sítios distantes uns dos outros na estrutura do material, impossibilitando a interação direta entre elas, e isso é o que leva o material a apresentar características magnéticas. Na Figura 2.7 pode-se observar um esquema que representa a estrutura de um semiconductor intrínseco, de um DMS e um semiconductor magnético.

Sabe-se que as propriedades magnéticas dos átomos estão associadas a elétrons desemparelhados. Assim no caso dos íons dopantes usados na produção de DMS's, elas estão relacionadas com elétrons desemparelhados dos níveis d no caso de metais de transição, ou f para íons terras raras [33]. Sendo assim, o comportamento magnético que surge nos DMS's é devido a interação de troca entre os orbitais sp do semiconductor e d/f da impureza magnética inserida na estrutura do material. O mecanismo que descreve como todo esse processo acontece ainda não é muito claro, e hoje há grandes esforços sendo realizados no intuito de se compreender melhor como ele ocorre.

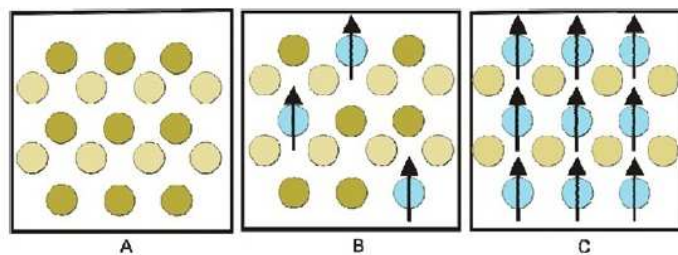


Figura 2.7: Representação esquemática de um (A) semiconductor intrínseco não magnético, (B) semiconductor magnético diluído e (C) semiconductor magnético. (As setas representam os íons magnéticos). [32]

Na literatura encontra-se trabalhos que buscam descrever o comportamento desses novos materiais. Desde o início dos anos 80 há registros dos estudos dos semicondutores magnéticos diluídos baseados em ligas II-VI, como $CdTe$, $ZnSe$ ou $CdSe$, dopados com impurezas de transição [33]. Porém estes semicondutores apresentam características como a baixa temperatura de Curie, por volta de $5 K$, que os torna pouco atraentes no desenvolvimento de dispositivos.

O primeiro DMS formado pela liga III-V foi o $InAs$ dopado com Mn [34]. Neste material, os íons dopantes divalentes substituem os cátions trivalentes do semiconductor, dopando-o com buracos que interferem no ferromagnetismo do sistema. Mais tarde, por volta de 1996, Ohno detectou uma temperatura de Curie por volta de $110 K$ para o $GaMnAs$, um dos semicondutores magnéticos diluídos com maior número de estudos a seu respeito [35]. Pouco tempo depois, Dietl demonstrou que o ferromagnetismo nesse material, era devido aos portadores de carga livres cedidos pelo manganês, ele ainda sugeriu

que a temperatura de Curie desse material deveria aumentar de acordo com a concentração de íons dopantes [36], dado que T_c está fortemente relacionado com a concentração de portadores de carga, porém, a maior temperatura já obtida para o GaMnAs foi de 173 K [37].

Em relação a óxidos semicondutores usados no desenvolvimento de DMS's, o ZnO possui grande destaque e vem sendo bastante estudado. Um trabalho recente de N. Sanchez et al.[1], apresenta um estudo teórico sobre os estados magnéticos do ZnO dopado com cobalto, neste trabalho os autores concluíram que o aparecimento de comportamento ferromagnético está associado a um aumento do momento magnético dos átomos de oxigênio, causado pela polarização dos seus spins, consequência direta da presença dos íons de cobalto.

Estudos teóricos sobre as propriedades magnéticas do óxido de cobre dopado com metais de transição foram realizados por M. Sieberer et al.[20] por meio da teoria do funcional da densidade (*density-functional theory - DFT*). Neste trabalho, os resultados mostram que o comportamento ferromagnético pode estar associado às vacâncias de cobre, de modo que uma porcentagem apreciável destas possa culminar em uma alta temperatura de Curie. Por ser uma classe nova de materiais, foram necessários estudos iniciais que pudessem determinar o comportamento de grandezas fundamentais, como magnetização e condutividade/resistividade, nos DMS's. A partir desses trabalhos, foi possível concluir que a magnetização em um semicondutor magnético diluído se comporta, em relação à temperatura, da mesma forma que em um material magnético comum, ou seja, apresenta comportamento ferro ou antiferromagnético à baixas temperaturas. Com o aumento desta, a magnetização diminui até um valor crítico de temperatura, a temperatura de Curie, a partir de T_c a magnetização é nula e o material passar a se comportar como paramagnético.

A resistividade dos DMS's abaixo da temperatura crítica possui comportamento bem distinto quando comparada com valores acima de T_c . Acima da temperatura de Curie, ela diminui com o aumento da temperatura, comportamento típico de um semicondutor. Entretanto, abaixo da temperatura de Curie, com o decréscimo da temperatura, a resistividade diminui, tendo então o comportamento de um material condutor, vale lembrar que é para essa gama de temperaturas, ou seja, acima da temperatura de Curie, o material apresenta comportamento ferromagnético. Isso acontece pois nessa região a polarização sob a qual os íons magnéticos encontram-se submetidos é mediada pelos portadores de carga, o que gera um aumento na condutividade do material, e uma consequente diminuição na resistividade.

A Figura 2.8 mostra o comportamento da magnetização em função da temperatura para o GaMnAs, antes e depois do tratamento térmico. Pode-se notar que inicialmente o material apresentava $T_c = 75 K$ e após o tratamento térmico, T_c aumenta para 110 K, e também mostra o comportamento da resistividade em função da temperatura [24].

Tendo em vista que acima da temperatura de Curie, o material torna-se paramagnético, ou seja, sua magnetização é nula, é importante o desenvolvimento de DMS's que

possuam altas temperaturas T_c , pois só assim torna-se viável sua aplicação em dispositivos eletrônicos.

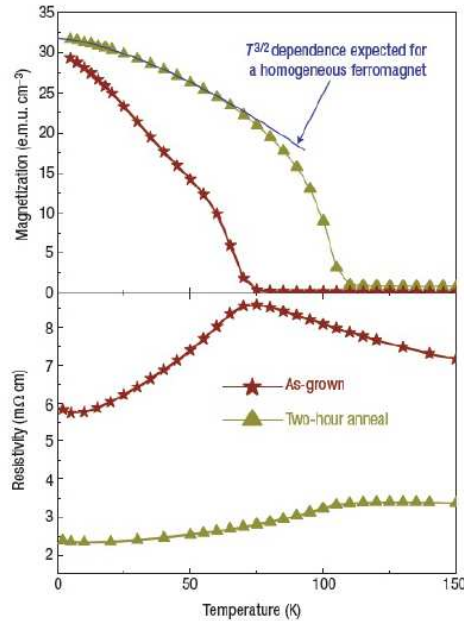
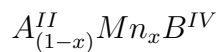


Figura 2.8: Curvas características de magnetização e resistividade em função da temperatura para o GaMnAs. [38]

2.3.1 Propriedades Magnéticas dos DMS's

Como visto na seção “Semicondutores magnéticos diluídos”, os íons magnéticos são inseridos na rede intrínseca de forma aleatória, em posições isoladas, de modo que não há uma interação direta entre eles, sendo assim, não é possível que haja uma polarização magnética sem a presença de um campo externo aplicado. Entretanto, pode haver um mecanismo de interação indireta entre os íons magnéticos e os elétrons de condução, mecanismo este conhecido como Zener [45].

Os semicondutores magnéticos diluídos mais estudados são aqueles compostos por elementos do grupo *II* e grupo *IV* e da forma



onde certa quantidade de átomos do grupo *II*, são substituídos por íons de manganês. Nestes DMS's, as mais importantes propriedades magnéticas estão associadas a camada *3d* do átomo de manganês. Isto acontece pois são as interações de troca, na presença de um campo magnético externo, entre os elétrons dessa camada e os portadores de carga livres que mais influenciam nas suas propriedades eletrônicas. Essa influência é devida a orientação dada aos momentos magnéticos localizados pelo campo magnético externo. Este campo cria uma componente paralela e não nula para o spin eletrônico do manganês. A descrição mais apropriada para essa interação indireta entre os elétrons da camada *d* e os elétrons de condução é através do hamiltoniano de Heisenberg.

$$H = J \sum_{i,j} \vec{S}_i * \vec{s}_j \quad (2.8)$$

onde J e a integral de troca da interação do spin do elétron do manganês e os portadores livres das bandas e \vec{S}_i e \vec{s}_j correspondem aos spins destes, respectivamente.

Note que, caso o material não esteja polarizado, os spins tanto do manganês quanto dos portadores de carga encontram-se ordenados aleatoriamente, e assim o termo contido no somatório da equação 2.8 torna-se nulo. Se a integral de troca J é positiva, esta situação corresponde a um acoplamento antiferromagnético entre elétrons e impurezas, enquanto se J é negativa o acoplamento é ferromagnético. Em ambos casos os elétrons de condução do material estão polarizados e ao se aplicar uma diferença de potencial, correntes polarizadas em spin são geradas, isto é, tem-se um acoplamento entre o estado magnético e as propriedades de condução do material.

Como dito, os íons magnéticos se encontram distantes uns dos outros na rede do semicondutor, de modo que não produzem uma polarização na ausência de campo, porém, a polarização dos elétrons de condução possui uma dependência desta distância, pois a orientação de seus spins alterna entre anti e ferromagnética para grandes e curtas distâncias, respectivamente. A interação direta, responsável pelo comportamento ferromagnético se sobrepõe a interação de troca, sendo assim o ferromagnetismo será a interação efetiva no material. Isto mostra que a interação de troca, devida aos elétrons de condução, é fraca e sugere uma baixa temperatura de Curie[32].

2.4 Eletrodeposição

A descoberta do processo de eletrodeposição é atribuída ao professor italiano Luigi V. Brugnatelli. No início do século XIX ele foi capaz de eletrodepositar ouro na superfície de um substrato metálico a partir de uma solução aquosa que continha ouro dissolvido, utilizando uma bateria [46].

Após alguns estudos realizados, descobriu-se eletrólitos adequados para a deposição de materiais como ouro e prata. A eletrodeposição passou a ser empregada em escala industrial a fim de formar camadas de proteção contra corrosão em objetos metálicos e também com finalidades decorativas. Em sequência, soluções adequadas para a deposição de outros metais e ligas tais como o níquel, zinco, estanho, bronze e uma liga consistindo essencialmente de cobre e zinco em proporções variáveis foram desenvolvidos [46].

Por volta da década de 90, a eletrodeposição se tornou uma técnica conhecida pela indústria eletrônica, e foi então que começou a ser utilizada na produção de dispositivos eletrônicos. A partir de então, estudos mais profundos foram realizados para se conhecer a fundo os mecanismos de deposição envolvidos no processo de eletrodeposição. Este se tornou altamente desenvolvido, de forma que novas soluções foram preparadas e modelos matemáticos para descrever tal processo foram surgindo. Hoje a eletrodeposição é usada

para a fabricação de estruturas nanométricas, se destacando na produção de camadas multimagnéticas e na deposição sobre semicondutores, como o silício [47, 48], amplamente empregados na indústria eletrônica. Ela também é utilizada no crescimento de filmes finos metálicos, que se caracterizam por espessuras inferiores a 1 micrometro, podendo ser formados por uma única substância, por ligas metálicas ou ainda estar na forma de multicamadas metálicas.

De uma forma bem clara e breve, podemos definir a técnica de eletrodeposição, como um procedimento de crescimento a baixas temperaturas (25 e 70°C), de materiais metálicos em substratos sólidos (o eletrodo), imersos em soluções aquosas (o eletrólito) que contém os íons do material a ser depositado. O depósito a ser formado cresce devido às reações eletroquímicas, ou seja, reações químicas motivadas pela passagem de corrente elétrica. Tais reações ocorrem na interface eletrodo-eletrólito envolvendo transferência de cargas elétricas entre eles. Sendo que o movimento das cargas pode ser no sentido de correntes catódicas, provocando a redução das espécies, ou correntes anódicas, envolvendo a oxidação das espécies.

Perante as demais técnicas de crescimento de filmes finos (pulverização catódica- “sputtering”, evaporação, deposição química em fase de vapor e epitaxia por feixe molecular), a eletrodeposição apresenta diversas vantagens, o que a torna uma técnica muito interessante e promissora na área de fabricação de dispositivos e outras mais. A primeira delas refere-se ao custo de implementação e manutenção. Enquanto que as técnicas acima citadas têm um alto valor de investimento, a eletrodeposição apresenta baixo custo e é de fácil implementação, visto que as deposições podem ser realizadas em condições ambiente (temperatura e pressão). Além disso, podemos citar também o controle de diversos parâmetros da deposição. Como, por exemplo, a composição e espessura dos filmes, a densidade de corrente, o potencial de deposição, a estrutura do substrato e também o *pH* do eletrólito. Este último permite controlar a forma e a estrutura cristalográfica do depósito [28]. Por fim, ainda podemos citar que materiais semicondutores podem ser utilizados como substratos para a deposição, isto alia as vantagens da técnica com a diversas possibilidades tecnológicas que as junções metal-semicondutor oferecem.

2.4.1 Arranjo Experimental

Para o procedimento envolvido na técnica de eletrodeposição é necessário um arranjo experimental relativamente simples. Um esquema representativo pode ser visto na Figura 2.9. É preciso de um substrato sólido condutor ou semicondutor, chamado eletrodo de trabalho (“working electrode”-WE), onde ocorrerá a formação do depósito. Um contra eletrodo (“counter-electrode”-CE) inerte, necessário para se fechar o circuito. Por fim, é necessário um terceiro eletrodo denominado eletrodo de referência (“reference electrode”-RE) cuja função é monitorar o potencial aplicado. O eletrólito é a solução precursora que contém os íons do metal a ser depositado no eletrodo de trabalho. Estes três eletrodos citados acima constituem a célula eletroquímica. Ainda é necessário um aparelho para

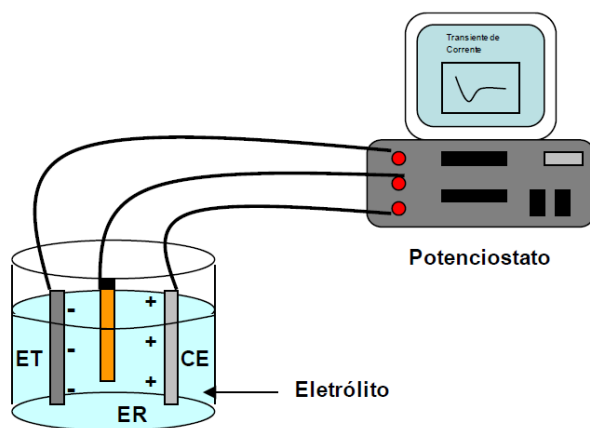


Figura 2.9: Arranjo experimental usado na técnica de eletrodeposição.[26]

controle da corrente ou do potencial aplicado a célula, este é chamado de potenciostato ou galvanostato dependendo do parâmetro que controla. O procedimento é chamado potenciostático quando durante sua realização se mantém constante o potencial aplicado, e denominado galvanostático quando mantém-se a corrente constante.

Eletrodo de Referência

Dentro da célula eletroquímica o eletrodo de referência tem papel fundamental, de forma que é importante uma discussão um pouco mais detalhada sobre ele. Sua principal característica é manter fixo seu potencial durante um procedimento de deposição, independente do eletrólito utilizado. Estes eletrodos possuem alta resistência interna, superior à de voltímetros, de modo que o fluxo de cargas neste terminal é quase nulo.

Há vários tipos de eletrodos de referência cada um com seu potencial de eletrodo específico, mas aqui pretende-se discutir apenas dois; o eletrodo padrão de hidrogênio (NHE – *Normal Hydrogen Electrode*) e o de calomelano saturado.

O eletrodo de hidrogênio é constituído basicamente por um fio de platina em contato com o gás de hidrogênio e com uma solução contendo íons de hidrogênio, como é mostrado na Figura 2.10 .

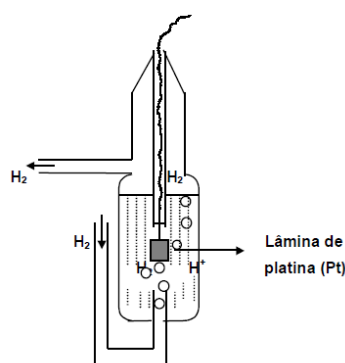


Figura 2.10: Esquema do eletrodo de Hidrogênio.[49]

O potencial de eletrodo para este caso depende da atividade dos íons de hidrogênio, e

da pressão do gás hidrogênio. Para as condições experimentais: pressão parcial de 1 *atm* de hidrogênio e uma concentração de *HCl* (solução fonte de íons H^+) ajustada para dar a atividade dos íons hidrogênio igual a 1 (1, 18 *M HCl* à 25°C), o eletrodo de hidrogênio recebe o nome de eletrodo normal de hidrogênio (NHE) e seu potencial de eletrodo é, por convenção, tomado como zero para todas as temperaturas.

Mesmo apresentando essa característica, na prática não é aconselhável o uso do eletrodo de hidrogênio como RE, isso pois o hidrogênio é um gás inflamável, o que leva a necessidade de eletrodos secundários para desempenhar esse papel. Os mais comuns são os eletrodos de: calomelano saturado, prata/cloreto de prata e o de mercúrio/sulfato de mercúrio mercurioso.

O eletrodo de calomelano saturado consiste de uma interface mercúrio/ cloreto mercurioso (calomel) em contato com uma solução de cloreto de potássio saturada. Para este eletrodo, o potencial de eletrodo depende da concentração do ânion $[Cl^-]$ de um sal pouco solúvel, e este é sempre constante, sendo assim quando usado como eletrodo de referência ele apresenta potencial de eletrodo constante e desempenha adequadamente seu papel. Neste trabalho, foi o eletrodo de calomelano o escolhido para o procedimento de eletrodeposição.

2.4.2 Mecanismos De Eletrodeposição

O processo de crescimento de um filme fino por eletrodeposição envolve reações eletroquímicas, isto é, reações que são motivadas pela passagem de corrente elétrica [7]. Estas reações acontecem na interface entre os eletrodos e o eletrólito, envolvendo sempre a transferência de carga elétrica entres eles. No caso do eletrólito, o transporte de cargas se dá por meio da movimentação dos íons que se encontram dissolvidos no mesmo, e no eletrodo este transporte se dá pelo movimento de elétrons ou buracos, lembrando que o substrato usado pode ser um semicondutor. Dessa forma, estabelece-se uma diferença de potencial na interface eletrodo-eletrólito, que é própria daquela interface e que irá determinar o sentido e a velocidade da reação eletroquímica.

O processo químico envolvido na eletrodeposição pode ser explicado por meio das reações de oxi-redução. Para isso considere as duas reações abaixo:



onde

M^+ é o íon metálico;

M^o é o átomo neutro.

A Equação 2.9 é a reação de redução: o íon metálico recebe um elétron do eletrodo e se torna neutro. Na segunda reação, Equação 2.10, o átomo neutro perde um elétron e fica ionizado. Para o primeiro caso temos correntes catódicas e para o segundo correntes anódicas. O crescimento de camadas por eletrodeposição acontece a partir da reação de redução, pois esta é a responsável pela formação dos depósitos sobre o eletrodo. Sendo assim, a redução acontece na interface entre eletrodo de trabalho e o eletrólito. A oxidação não interessa aqui, pois ela retira material do substrato.

Para que as reações descritas acima aconteçam é necessário que haja íons disponíveis próximos ao eletrodo de trabalho e que também ocorra transferência de carga do interior da solução para a superfície do WE (eletrodo de trabalho). Sendo assim, existe um mecanismo que rege o transporte de carga no eletrólito e este é denominado transporte de massa, que pode ocorrer de três formas distintas[49]:

- 1- Difusão: é movimento das partículas carregadas devido ao gradiente de concentração no eletrólito promovido pela redução dos íons no eletrodo de trabalho.
- 2- Migração: é o movimento devido ao gradiente de campo elétrico, ou seja, a diferença de potencial elétrico, dentro da solução.
- 3- Convecção: é o movimento devido ao gradiente de temperatura ou agitações mecânicas.

Um modelo para o processo de eletrodeposição é mostrado na Figura 2.11 [26]. O processo começa com o transporte dos íons solvatados¹ da solução, através da camada de difusão, para superfície do eletrodo de trabalho. Assim que os íons atingem o WE inicia-se a transferência de elétrons na interface eletrodo-eletrólito, de modo que os íons perdem a camada de solvatação e são adsorvidos na superfície do substrato, formando o que chamamos de adátomos². Eles irão se difundir pela superfície do eletrodo e, como consequência, formarão aglomerados, ou núcleos de crescimento que servirão de sítios para a ancoragem dos próximos adátomos e a consequente formação do depósito.

2.4.3 Eletrodeposição Potenciostática

Como dito anteriormente, a eletrodeposição pode ocorrer por dois métodos distintos: no procedimento potenciostático há um controle sobre o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência e no procedimento galvanostático o controle se dá sobre a corrente que circula pela célula eletroquímica. Neste trabalho, é usado apenas o modo potenciostático, por isso é interessante uma pequena discussão sobre o mesmo. Neste método, a corrente elétrica é o parâmetro variável, e sua evolução pode ser acompanhada em uma curva $I \times t$, chamada transiente de corrente. Essa curva traz informações de

¹Íons solvatados: o íon se encontra cercado de moléculas de água, isso se deve ao fato de haver uma atração eletrostática entre os íons e as moléculas polares do solvente presentes no eletrólito

²Adátomos: elementos com características de átomo que se encontram adsorvidos na superfície, mas que ainda não foram incorporados ao material do eletrodo sólido.

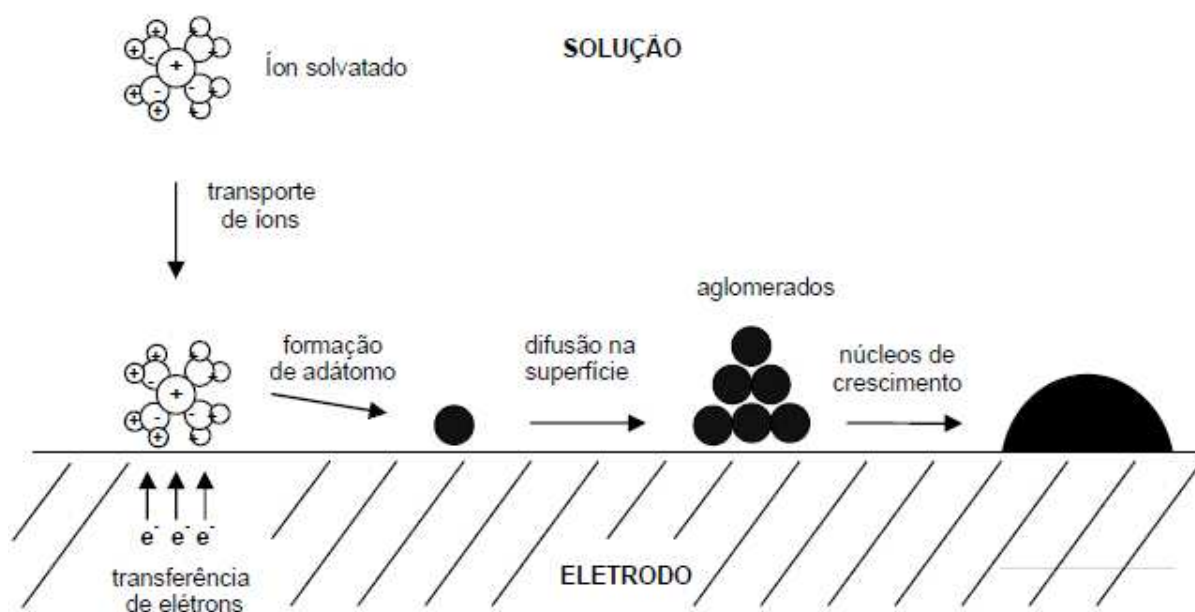


Figura 2.11: *Modelo para o mecanismo de crescimento de depósitos pela técnica de eletrodeposição.*[26]

grande importância sobre o procedimento realizado, tal como a taxa com que as reações acontecem, carga depositada (que está diretamente ligada a espessura do depósito) e os mecanismos de nucleação e crescimento. Uma curva representativa para o transiente de corrente é apresentada na Figura 2.12.

Ao se observar a Figura 2.12, pode-se notar que a corrente elétrica aumenta em módulo, nesse caso a formação dos núcleos de crescimento do depósito aumenta a área eletroativa do substrato, de forma que a taxa de reação é alta. A corrente de deposição aumenta até o ponto em que a maior área eletroativa é alcançada e então observa-se o pico da corrente de deposição (i_m) no tempo (t_m). Após atingido o valor máximo, o módulo da corrente diminui. O que indica a passagem para um regime de competição entre a taxa de reação e o transporte de massa na superfície do eletrodo.

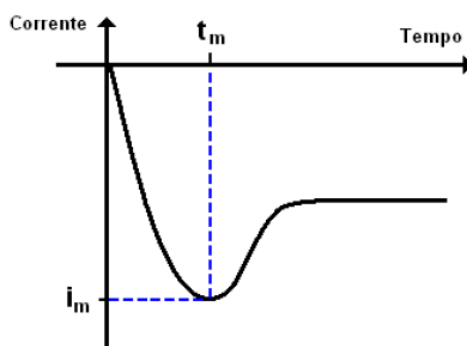


Figura 2.12: *Curva representativa para um transiente de corrente para procedimentos de eletrodeposição potencioestática.*

Isso acontece pois os íons próximos a superfície são consumidos, o que causa um

gradiente de concentração iônica, assim a taxa de reação diminui até atingir um valor que depende do tempo. Esta dependência é descrita pela lei de Cottrell conforme a Equação 2.11].

$$|I| = \frac{nFD^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.11)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação;

F é a constante de Faraday;

D é o coeficiente de difusão;

C^∞ é a concentração das espécies no interior do eletrólito para um tempo muito grande;

t é o tempo.

É durante a fase inicial, de disparo da corrente, que ocorre o recobrimento do substrato e inicia o crescimento das camadas que formam o filme. Esse crescimento é limitado pelo transporte dos íons do eletrólito, o que explica a diminuição gradual da corrente com o tempo.

Informações sobre o regime em que acontece a eletrodeposição podem ser retiradas do transiente de corrente. Para taxas de reação muito elevadas, é instituída uma concentração zero na superfície, sendo assim a difusão de espécies dominará o processo de crescimento da camada, estabelecendo um crescimento sob "regime difusivo". Neste regime, o crescimento é independente do potencial de deposição, como ilustram os transientes da Figura 2.13-(a). Caso a taxa de reação seja relativamente lenta, o estado estacionário é atingido sob controle da taxa de reação, que varia com o potencial do eletrodo, e é conhecido por "regime cinético". Os transientes de corrente observados sob este regime estão ilustrados na Figura 2.13-(b).

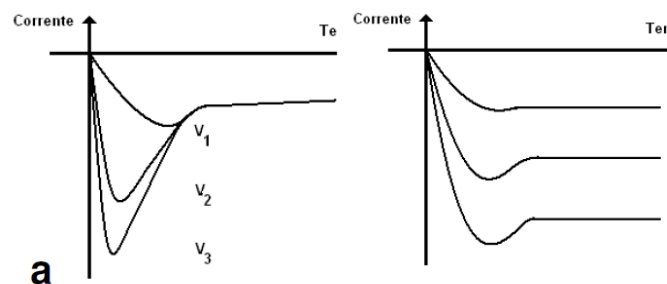


Figura 2.13: *Transientes de corrente para três potenciais de deposição (a) sob regime difusivo e (b) sob regime cinético.*[49]

Por fim, podemos obter a partir dos transientes de corrente a quantidade total de material depositado, basta realizar a integração ponto a ponto da curva da corrente em função do tempo, visto que podemos descrever a quantidade de carga Q , envolvida no processo por

$$Q = \int i(t)dt \quad (2.12)$$

Porém, o valor obtido diverge das condições reais, visto que a reação de redução não é a única a acontecer durante todo o processo, pois podem ocorrer reações paralelas como a evolução de hidrogênio [46].

Através da quantidade de material eletrodepositado, pode-se fazer uma estimativa da espessura do filme, desde que toda a corrente envolvida na deposição seja resultado da reação eletroquímica de formação de depósito ou que se saiba a eficiência do processo de crescimento. A espessura h , da camada depositada é calculada, então, pela Equação 2.13.

$$h = \frac{MQ}{ne\rho AN_A} \quad (2.13)$$

onde:

M é a massa molecular do material;

Q é a carga total envolvida na eletrodeposição;

$(n.e)$ é o número de elétrons envolvidos na reação, multiplicado pela carga elementar do elétron;

ρ é a densidade do material depositado;

A é a área do eletrodo;

N_A é o número de Avogrado.

Podemos obter ainda mais informações sobre o processo de eletrodeposição, porém, para isso é necessário utilizar outra técnica, chamada voltametria. Ela consiste basicamente de uma varredura do potencial aplicado e da corrente elétrica que circula pela célula eletroquímica. Adiante, na Seção 2.4.4, essa técnica será tratada com um pouco mais de detalhes.

2.4.4 Voltametria Cíclica

O procedimento de voltametria cíclica é largamente empregado na produção de filmes finos por eletrodeposição, pois fornece informações preciosas sobre a formação do depósito no substrato e permite conhecer e analisar a boa qualidade do eletrólito.

Durante o processo, um potencial variável é aplicado no eletrodo de trabalho. O procedimento começa em um potencial inicial V_1 , ao longo da medida este valor passa por variações a uma taxa constante, até que atinja um outro valor V_2 . Novamente, é provocada a variação deste potencial até que ele atinja o valor inicial V_1 . A voltametria cíclica, consiste em um procedimento de repetição da variação do potencial entre V_1 e V_2 . Um esquema representativo para um voltamograma, curva obtida durante a voltametria, é mostrado na Figura 2.14.

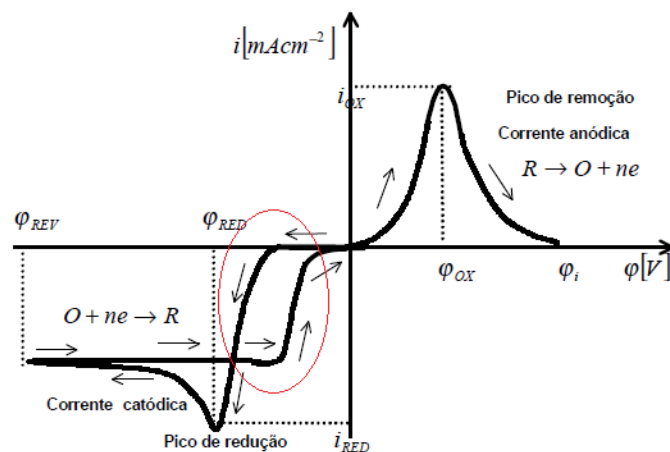


Figura 2.14: Esquema representativo para a primeira varredura de um voltamograma envolvendo as semi-reações de transferência de carga. As setas indicam o sentido da variação do potencial aplicado.

Pode-se observar na Figura 2.14 correntes elétricas positivas e negativas, características do regime anódico e catódico, respectivamente, cada uma relacionada com as devidas semi-reações eletroquímicas. O regime catódico favorece a deposição das espécies, ou seja, formação do depósito sólido, enquanto que o regime anódico favorece a remoção do depósito formado durante o regime de correntes negativas.

É visto também que o pico de redução (φ_{RED}), ponto onde a corrente de deposição atinge valor máximo, separa duas regiões diferentes. A região anterior a ele é controlada pela cinética de reação, e por isso é dito regime cinético. Já a reação posterior é chamada de regime difusivo. Vale ressaltar que a corrente máxima atingida aumenta com a taxa de varredura.

As informações sobre o crescimento do depósito são obtidas a partir dos laços de nucleação, região circulada em vermelho na Figura 2.14. Essa região surge devido a energia de nucleação, necessária para a formação dos núcleos de depósitos. É uma energia extra necessária devido ao fato de o substrato possuir características elétricas diferentes do depósito a ser formado. O laço de nucleação aparece, em geral, na primeira varredura de um voltamograma cíclico, quando a superfície do substrato não possui nenhum depósito. Na varredura de ida, a corrente catódica dispara num potencial mais negativo devido à energia extra necessária para nuclear grãos sobre a superfície do substrato. Na "curva de retorno" a redução ocorre sobre o depósito previamente formado não havendo, portanto, necessidade de nucleação. Conseqüentemente, o processo de redução se estende até valores menores em módulo, do potencial aplicado.

2.4.5 Eletrodeposição do óxido de cobre

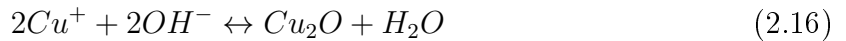
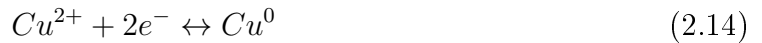
Como dito anteriormente, o óxido de cobre é um óxido semiconductor que possui características muito interessantes. Desta forma a obtenção de filmes finos desse material pela

técnica de eletrodeposição, alia vantagens, que no processo de síntese de um material, são de extrema importância.

O procedimento para obter os eletrodepósitos de Cu_2O começa na preparação do eletrólito. Assim a escolha correta dos reagentes a serem usados, tais como os sais e agentes complexantes necessários, e a concentração usada de cada um, deve ser feita de forma a favorecer as propriedades desejadas para o filme fino. Além disso, a condução dessa solução precursora deve ser alta o suficiente para que todo o potencial aplicado a célula seja empregado no crescimento dos depósitos.

Os reagentes necessários para a preparação do eletrólito são bastante conhecidos na literatura, trata-se do sal sulfato de cobre ($CuSO_4$), ácido láctico ($C_3H_6O_3$) e hidróxido de sódio ($NaOH$) [7, 26, 28] e ainda quando se deseja dopar o material a ser obtido, pode-se adicionar um outro reagente com essa finalidade. Dentro da solução cada uma dessas substâncias tem uma função específica: o sulfato de cobre é necessário para fornecer os íons do metal a ser depositado, o cobre; o ácido láctico tem a função de complexar os íons de cobre, inibindo a formação de precipitados do tipo $Cu(OH)_2$ em ambientes básicos [50]. O hidróxido de sódio é o responsável por controlar o pH e a condutividade da solução.

As reações eletroquímicas envolvidas no processo de eletrodeposição estão descritas nas equações abaixo:



Observando as reações mostradas, nota-se que há possibilidade de dois produtos finais: na Equação 2.14 a redução dos íons Cu^{2+} produz o metal cobre e na reação descrita pela Equação 2.16 o produto final é o de interesse, o óxido de cobre. O que irá favorecer a produção de um ou de outro é o pH do eletrólito, sendo a deposição do óxido de cobre privilegiada em pH básico [7].

A literatura aponta que acima do pH igual a 9 proporciona a deposição do óxido cuproso, podendo ainda ocorrer uma variação da morfologia do depósito para valores nessa faixa. Ainda é observado que para valores menores que 7, é favorecida a deposição do metal cobre, apesar de que alguns autores relataram a obtenção de Cu_2O em pH menor que 7, porém, com características elétricas diferente, no caso, a condução passa a ser mediada por elétrons e não mais por buracos [37]. Para a faixa entre 7 e 9, há relatos de crescimento de multicamadas de cobre/óxido de cobre, dependentes do controle de potencial aplicado ou corrente elétrica [51].

Capítulo 3

Técnicas de Caracterização

Nesse capítulo discutiremos os princípios básicos de funcionamento das técnicas experimentais utilizadas para a caracterização das amostras eletrodepositadas de óxido de cobre. As técnicas utilizadas são: Difração de Raio-X, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Absorção no Uv-Vis, Fotoluminescência e Espectroscopia de Ressonância Paramagnética.

3.1 Difração de Raios - X

A difração de raios-X é uma das técnicas mais utilizadas quando deseja-se estudar as propriedades estruturais de determinado composto, pois é uma técnica não destrutiva e de fácil utilização e também de resultados rápidos e confiáveis. Ela fornece informações sobre a orientação cristalográfica, parâmetro de rede, tipo de célula unitária além de identificar as diferentes fases em que um material pode se apresentar, também permite analisar os tamanhos dos grãos que compõe a amostra em questão.

Para a obtenção de raios-X, elétrons são gerados e acelerados por uma diferença de potencial de $0,1\text{ keV}$ a 1 MeV contra um alvo metálico. Quando atingem o alvo, os elétrons acelerados conseguem arrancar elétrons das camadas internas do átomo metálico, deixando-o ionizado. Um átomo ionizado tende a voltar ao estado de mínima energia e, por isso, um elétron da camada mais externa salta para ocupar esta posição vazia. Este salto é acompanhado da emissão de uma radiação característica, o raio-X. Nos equipamentos convencionais o comprimento de onda dos raios-X corresponde ao decaimento $K_{\alpha 1}$ do Cu ($\lambda = 1,54056\text{ \AA}$).

A técnica de difração de raio-X baseia-se no fenômeno de difração e pode ser explicada para o raio-X da mesma forma que é para a luz visível, visto que ambos são ondas eletromagnéticas, diferindo pelo comprimento de onda. As ondas de raio-X possuem comprimento de onda da ordem de $0,1\text{ nm}$, ou seja, da mesma ordem que os espaços interatômicos, o que leva a considerar os planos cristalinos como uma rede de difração e os átomos como centros de espalhamento, portanto, a interação do feixe de raio-X com a amostra pode gerar interferências construtivas de modo a formar padrões de interferência,

os quais fornecem todas as informações oferecidas pela técnica.

Os cristais possuem um ordenamento periódico, formados por planos cristalográficos paralelos separados por uma distância d . Em 1913 W.L. Bragg propôs um modelo que explicava o fenômeno de difração de raios-X, segundo ele, cada plano atômico deveria refletir specularmente a radiação incidente como mostrado na Figura 3.1, e a interferência construtiva entre os raios refletidos produziria o sinal dos feixes difratados. Mas para isso a diferença de caminho entre raios refletidos em um plano e outro deve ser igual a um número inteiro multiplicado pelo comprimento de onda da radiação incidente[52]. Tudo isso pode ser sintetizado pela lei de Bragg, descrita pela equação

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

onde

n é um número inteiro;

λ é o comprimento da radiação incidente;

d é a distância entre os planos paralelos;

e θ é o ângulo de incidência medido em relação à superfície do material.

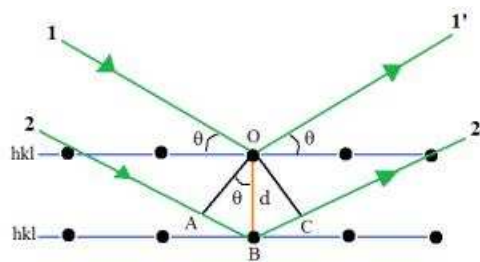


Figura 3.1: *Esquema da difração de raios X nos planos cristalinos de um sólido.*

Os dados obtidos através da difração de raio-X são apresentados em um difratograma que, basicamente, é um gráfico que compreende as posições e intensidades dos picos de difração, ou seja, cada pico corresponde a uma interferência construtiva para determinado ângulo de incidência.

Conhecendo o comprimento de onda da radiação incidente e de posse do ângulo theta (θ) para o qual ocorre interferência construtiva, pode-se determinar, através da Lei de Bragg, a distância(d) entre os planos interatômicos que compõem o cristal. Depois de conhecido o valor de d , ainda é possível obter o parâmetro de rede que caracteriza o material. Se este possuir uma estrutura cúbica, o parâmetro de rede(a) pode ser calculado pela equação 3.2.

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

Aqui, (h, k, l) são os índices de Müller que caracterizam os planos cristalinos.

3.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica amplamente utilizada em diversas áreas de pesquisa, tais como física, química, arqueologia, biologia, dentre outras, pois é extremamente poderosa na caracterização e identificação de materiais. O espectro Raman obtido pela técnica é característico e único de uma espécie química, o que o torna a sua “impressão digital”. A partir dele pode-se extrair informações tais como a composição química e física, estrutura eletrônica e atômica, presença de defeitos, deformações, transferência de carga e assim por diante. Além disso, é uma técnica muito rápida, não destrutiva e não necessita de nenhuma preparação prévia [53].

Essa técnica de espectroscopia baseia-se no espalhamento da luz incidente. Ao incidir sobre a amostra um feixe de radiação laser (luz monocromática), este é espalhado em todas as direções; a grande parte com a mesma frequência, ou seja, mesma energia que o feixe incidente, e uma pequena parte é espalhada com energia diferente deste. No primeiro caso temos o espalhamento elástico, ou espalhamento Rayleigh, e no segundo o espalhamento inelástico, sendo o último aquele que fornece um maior número de informações e que caracteriza o efeito Raman.

Classicamente, o efeito Raman pode ser explicado como uma interação entre o campo elétrico da radiação incidente e as vibrações das moléculas polarizadas de um meio.

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_\lambda \cos(\omega_\lambda t) \quad (3.3)$$

onde α é o tensor polarizabilidade, ele representa a resposta do meio ao campo elétrico $\vec{E}_\lambda \cos(\omega_\lambda t)$ incidente.

A polarizabilidade, por ser função das distâncias interatômicas, depende das vibrações das moléculas, e estas podem ser decompostas em modos normais de vibração de distintas frequências. Cada modo normal espalha inelasticamente a radiação incidente, de forma que um modo pode espalhar a luz com frequências menores e outro com frequências maiores que a incidente. O espalhamento de luz com menor energia que a radiação incidente é chamado de espalhamento inelástico Stokes, e no caso de a energia ser maior, é chamado espelhamento inelástico anti-Stokes.

A Figura 3.2 mostra as possíveis transições eletrônicas e vibracionais para uma molécula qualquer. O processo A corresponde ao espalhamento Rayleigh, o processo B e C correspondem ao espalhamento inelástico Stokes e Anti-Stokes, respectivamente e, por fim, o processo D representa o efeito Raman ressonante, onde a energia da radiação incidente corresponde a energia de gap do material.

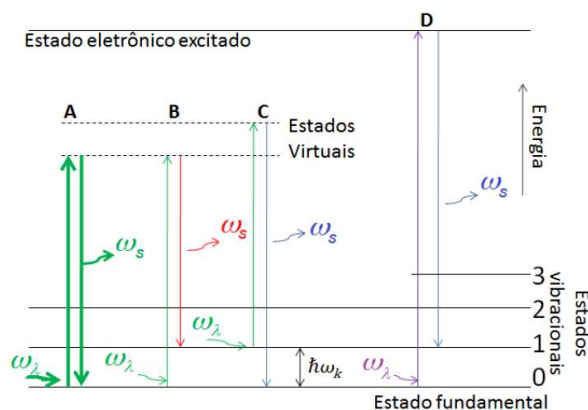


Figura 3.2: *Esquema do processo de espalhamentos, mostrando as transições entre os estados eletrônicos e vibracionais.*[53]

A diferença de energia resultante nos espalhamentos inelásticos é o que fornece todas as informações alcançadas pela técnica, ela corresponde exatamente à energia de vibração das moléculas que compõem a amostra, e é a frequência associada a essa vibração que permite entender como e quais átomos encontram-se ligados.

3.3 Espectroscopia de Absorção UV-vis

A espectroscopia de absorção no UV-Vis (ultravioleta e visível), compõe um conjunto de técnicas de espectroscopia óptica que estudam a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Nesse processo vários fenômenos podem ser observados: a luz incidente ou parte dela, pode ser refletida, espalhada e/ou transmitida, sendo que todos eles podem ocorrer ao mesmo tempo. Além destes podem ocorrer também fenômenos como fluorescência, fosforescência e também a quebra das ligações químicas. Na técnica descrita aqui, interessa-se pela luz transmitida e/ou absorvida, visto que a relação entre as duas quantidades pode ser dada por

$$I_o = I_A + I_T \quad (3.4)$$

onde

I_o é a intensidade do feixe incidente;

I_A é a intensidade do feixe absorvido;

I_T é a intensidade do feixe transmitido.

Note que a intensidade do feixe refletido e espalhado não é levada em consideração, pois quando comparados, os efeitos de absorção se sobrepõem aos de reflexão e espalhamento.

A técnica tem sua origem nas investigações feitas de forma independente por Pierre Bouguer e Johan H. Lambert em meados do século XVIII. Ambos verificaram que a

intensidade da radiação transmitida por um meio é proporcional à intensidade do feixe incidente, e que a mesma decresce de forma exponencial com a espessura da amostra. Em 1852, August Beer também fez sua contribuição ao avanço das pesquisas nessa área. Ele investigou como a concentração no meio absorvente interfere na transmissão da radiação incidente, e concluiu que variar a concentração da amostra e a espessura do meio tem o mesmo efeito, pois em qualquer um dos dois casos o que se faz é aumentar o número de partículas que interagem com a luz incidente. As observações feitas por esses nobres pesquisadores podem ser sintetizadas na conhecida Lei de Lambert- Beer.

$$I_T = I_o 10^{-\alpha c x} \quad (3.5)$$

onde

α é o coeficiente de absorção;

c é a concentração das espécies absorventes;

x é a espessura da amostra, ou o caminho óptico da luz no meio.

Experimentalmente, o que se pode medir de forma direta são os valores da intensidade do feixe incidente e transmitido, ou a razão entre as duas grandezas, a essa razão dá-se o nome de transmitância do material, e a mesma pode ser obtida a partir da equação a baixo.

$$T = \frac{I_T}{I_o} = 10^{-\alpha c x} \quad (3.6)$$

A quantidade de luz transmitida, além de ser expressa em termos da transmitância, pode também ser dada em termos da absorbância, definida como

$$A = -\log T = \alpha c x \quad (3.7)$$

A vantagem em expressar a intensidade da radiação transmitida em termos da absorbância, é que ela se relaciona linearmente com os parâmetros da amostra: concentração, coeficiente de absorção e espessura. Na espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível as absorções acontecem devido as transições eletrônicas, um elétron do meio absorve energia da radiação incidente e é excitado para um nível mais energético, de forma que o processo de absorção depende da estrutura eletrônica do material, e por isso o espectro resultante fornece a diferença de energia entre um estado e outro. Considerando um elétron que se encontre na banda de valência, e que ao ser excitado atinja o primeiro nível da banda de condução, a energia absorvida por ele fornece o gap de óptico do material, capaz auxiliar na identificação e no grau de pureza do mesmo.

Os equipamentos convencionais utilizados nas medidas de absorção, são chamados de espectrofotômetro ou fotômetro, isso depende se ele tem a função de varrer uma gama de comprimentos de ondas ou não. Um fotômetro é constituído por uma fonte de radiação

contínua, um seletor de comprimentos de ondas, um porta-amostras, um detector de radiação e por fim um medidor de corrente.

3.4 Fotoluminescência

A luminescência em materiais sólidos vem sendo estudada desde 1603, quando foi descoberta acidentalmente por Bolognian Vincenzo Cescariolo. E desde 1814, esta área de pesquisa teve uma grande evolução, partindo de instrumentos simples como o espectrômetro de Fraunhofer's e até chegar em instrumentos bem sofisticados como os usados atualmente, baseados em dispositivos de luminescência estimulada (lasers) [62]. A fotoluminescência (PL) se destaca em meio as demais técnicas, pois não altera as principais características do material e ainda pode detectar defeitos pontuais e impurezas em sua estrutura [62]. Além disso, apresenta uma alta sensibilidade, visto que os fótons emitidos pelo material são observados de forma direta. Ela pode ser explicada rapidamente como sendo o processo de emissão espontânea de luz após um material ser exposto a uma excitação óptica.

O processo de excitação óptica nos semicondutores tem como consequência a geração de pares elétron-buraco(exciton), que posteriormente se recombinam emitindo um fóton. Geralmente, o fóton incidente possui energia de maior intensidade que o gap do material, e, assim, os portadores de carga são excitados para níveis mais energéticos da banda de condução, entretanto, afim de atingir um estado de equilíbrio estável, o par elétron-buraco passa por um processo de termalização com a rede cristalina através da emissão de fônons, e assim, atinge a energia mínima desta banda. Após a termalização, o par elétron-buraco ainda possui um tempo de vida antes de atingir o estado de equilíbrio, neste momento ele pode se recombinar emitindo a diferença de energia entre o estado inicial que ocupava e o final, sob a forma de radiação eletromagnética. O elétron e/ou buraco também pode ser capturado por impurezas do cristal e em seguida se recombinar emitindo fótons com menor energia do que o resultante de uma transição direta. Estes fótons podem ser absorvidos pelo próprio cristal, e por isso somente a radiação eletromagnética gerada nas proximidades da região iluminada é que consegue escapar. Um esquema representativo para todo este processo descrito acima pode ser visto na Figura 3.3.

É sabido que há diversas transições energéticas na estrutura de um semicondutor, sendo a transição direta e indireta duas delas. Um fóton, resultado de uma transição direta em que o momento é conservado, tem a seguinte energia [62]

$$h\nu = E_g - E_x \quad (3.8)$$

onde E_g é a energia correspondente ao gap do semicondutor e E_x é a energia de ligação do par elétron-buraco, ou éxciton. Devido aos vários estados excitados que um éxciton pode ter, a emissão de fótons gera um espectro com uma série de picos de emissão estreitos, sendo que cada pico corresponde a fótons com determinada energia.

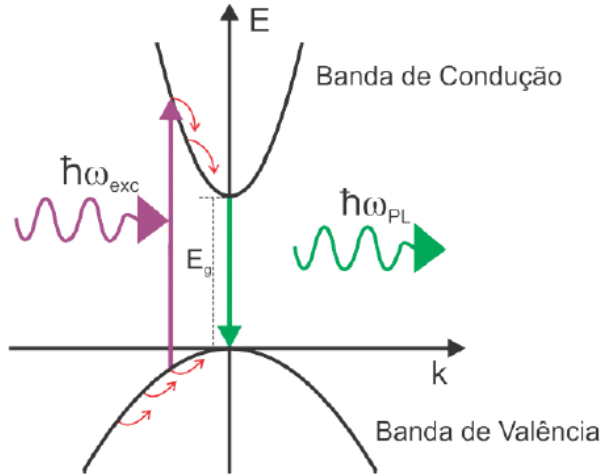


Figura 3.3: *Esquema representativo do processo de fotoluminescência.*[62]

Já nas transições indiretas, devido a presença de impurezas na estrutura do semicondutor, para que haja conservação de momento é necessário além da emissão do fóton, a emissão de um ou mais fônons. Para este caso a energia do fóton emitido é dado por

$$h\nu = E_g - E_x - mE_p \quad (3.9)$$

onde E_p é a energia do fônon e m o número de fônons envolvidos.

3.4.1 Instrumentação Básica

O sistema usado para a caracterização das amostras com fotoluminescência é mostrado na Figura 3.4. A amostra a ser medida é excitada por uma fonte luminosa, no caso um laser de He-Cd de 325 nm , que permite boa resolução espacial e também a determinação da profundidade de penetração, pois esta depende do comprimento de onda da radiação incidente. Outros lasers também são comumente usados, por exemplo, o laser de argônio ($514,5 \text{ nm}$) e He-Ne (6300 nm).

O feixe de luz do laser é desviado pelo sistema óptico e focalizado sobre a amostra. Esta se encontra dentro do criostato, pois há possibilidade de as medidas serem realizadas a baixas temperaturas, da ordem do Hélio líquido, $4,2 \text{ K}$. Nestas medidas garante-se que os portadores de carga estejam em seus níveis fundamentais, o que simplifica as análises de interações entre estados excitados e o fundamental. No espectro pode-se observar que para baixas temperaturas, há um estreitamento dos picos. Outra consequência não perceptível no espectro é a diminuição dos decaimentos que não emitem radiação.

A fotoluminescência emitida pela amostra é coletada por um sistema óptico e focalizada no sistema Spectrometer Spex 500 cuja função é captar o sinal.

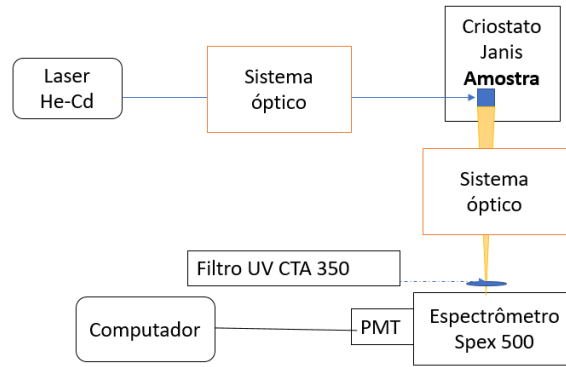


Figura 3.4: *Esquema representativo do sistema usado para a medição de fotoluminescência.*

O resultado final do processo de medição é um gráfico de intensidade da fotoluminescência em função do comprimento de onda ou da energia expressa em elétrons-volts.

3.5 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética

Descoberta em 1945 por Zavoisky, a espectroscopia de ressonância paramagnética (EPR) detecta centros paramagnéticos contidos em uma amostra líquida, sólida ou gasosa, por isso se destaca em diversos ramos de pesquisa, não apenas na área de física da matéria condensada, como também em áreas de química, biofísica, mineralogia, dentre outras. Pode ser aplicada sempre que o material a ser analisado possui elétrons com spin desemparelhado que interagem com o campo magnético externo, como é o caso, por exemplo, dos íons de terras raras e metais de transição, dos radicais livres em líquidos e sólidos, dos defeitos pontuais em sólidos, como os átomos intersticiais e assim por diante [54].

Basicamente, a ressonância paramagnética é uma forma de espectroscopia na qual há uma absorção de radiação, na frequência de micro-ondas, na presença de um campo magnético externo estático, por sistemas que apresentam spin eletrônico desemparelhado, ou seja, não nulo. A técnica de EPR é extremamente poderosa, e algumas de suas aplicações tem grande destaque, pode-se citar a determinação de propriedades estruturais em sistemas complexos, investigação de dinâmica molecular em soluções e sólidos, caracterização de centros redox-ativos em proteínas e estudo de cinética de reações químicas, estudos de fotodegradação, processamento de alimentos [54]. Sendo que neste trabalho, a espectroscopia de ressonância paramagnética foi usada com o intuito de se identificar defeitos paramagnéticos. Isto se deve ao fato de que o espectro de EPR possui informações detalhadas sobre a estrutura eletrônica dos defeitos como sua simetria local, dada pelo arranjo dos átomos ou íons na vizinhança próxima, e a distribuição da densidade de spin [55].

3.5.1 Princípios Básicos

Como visto anteriormente, os materiais que possuem spins desemparelhados são conhecidos como paramagnéticos, e esse spin eletrônico tem a ele associado um momento magnético $\vec{\mu}_s$ dado por

$$\vec{\mu}_s = -g\mu_B \vec{S} \quad (3.10)$$

onde g é o fator giromagnético do elétron e μ_B é o magnéton de Bohr, tal que $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$.

Na presença de um campo magnético externo \vec{B} , considerado aqui como sendo ao longo da direção z , os dipolos magnéticos tendem a se alinhar a esse campo, de forma que há uma interação entre $\vec{\mu}$ e \vec{B} descrita pelo Hamiltoniano

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (3.11)$$

Substituindo a Equação 3.10 na Equação 3.11, e lembrando que o campo externo possui apenas a componente z , temos

$$H = g\mu_B B S_z \quad (3.12)$$

A componente do momento magnético de spin na direção do campo magnético pode ser dada por

$$\mu_z = -g\mu_B m_s \quad (3.13)$$

com $m_s = -S, -S + 1, \dots, S$.

Aqui m_s é o número quântico magnético para o spin do elétron. Logo, a energia de interação entre o campo externo e um dipolo magnético é

$$E = g\mu_B B m_s \quad (3.14)$$

Note que para o elétron, $S = \frac{1}{2}$, logo m_s pode assumir apenas dois valores: $m_s = \frac{-1}{2}$ e $m_s = \frac{1}{2}$, que significa que o spin pode estar alinhado antiparalelo, ou paralelo ao campo, respectivamente. Isso mostra que há um desdobramento nos níveis de energia, sendo

$$E_1 = \frac{1}{2}g\mu_B B \quad (3.15)$$

e

$$E_2 = -\frac{1}{2}g\mu_B B \quad (3.16)$$

Os dois níveis de energia formados são conhecidos como níveis de energia de Zeeman e sua formação é ilustrada na Figura 3.5.

A diferença de energia entre os dois estados é dada por

$$\Delta E = g\mu_B B \quad (3.17)$$

Sendo esta, a energia necessária para a transição entre dois estados do spin eletrônico.

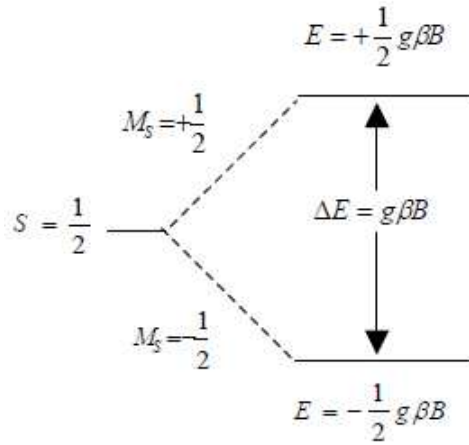


Figura 3.5: *Desdobramento do nível de energia.*

Como visto, o desdobramento dos estados de energia é devido ao campo magnético estático aplicado à amostra. Nessas condições o sistema encontra-se em equilíbrio térmico, com os dois estados ocupados de acordo com a distribuição de Boltzman, porém, quando o sistema é perturbado por um campo oscilante \vec{B}_1 , perpendicular a \vec{B} , ele sai do estado de equilíbrio que se encontrava e pode, dependendo da energia associada a \vec{B}_1 , entrar em ressonância de modo a induzir transições do nível de energia Zeeman mais baixo para o mais alto. A condição necessária para que a ressonância ocorra é: o campo oscilante deve estar associado a uma energia $\hbar\nu$, tal que

$$\hbar\nu = g\mu_B B \quad (3.18)$$

onde

\hbar é a constante de Planck dividida por 2π ;

ν é a frequência do campo oscilante;

B é a intensidade do campo magnético estático para o qual ocorrer a transição.

A equação anterior mostra que a energia associada ao campo oscilante deve ser igual a diferença de energia entre os níveis de Zeeman, sendo essa a condição de ressonância no sistema paramagnético.

Na pratica, geralmente a condição de ressonância é atingida variando-se o campo estático aplicado e mantendo-se o campo oscilante, com frequência da ordem de micro-ondas, constante. Isso acontece porque na realização das medidas, as amostras são colocadas dentro de uma cavidade, cujas dimensões são projetadas de acordo com a frequência do campo oscilante. Entretanto, há espectrômetros em que o campo estático pode ser mantido fixo enquanto varia-se o campo oscilante. A ressonância acontece quando o campo B é tal que satisfaz a Equação 3.18, nesse estado ressonante a amostra absorve radiação

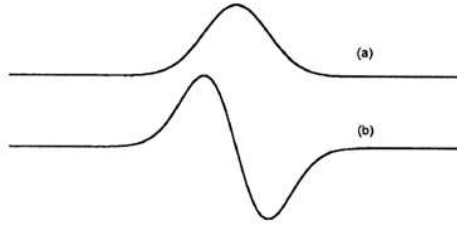


Figura 3.6: *Desdobramento do nível de energia.*

de micro-ondas e a transição ocorre, sendo detectado um sinal referente a absorção ou a sua derivada. Uma ilustração do sinal detectado pode ser vista na Figura 3.6

3.5.2 Hamiltoniano de Spin

Toda a discussão feita acima engloba a mais simples das interações relacionadas ao spin eletrônico, a interação Zeeman. Entretanto, ao considerá-lo imerso em uma estrutura cristalina, as interações sob as quais está sujeito são bastante complexas, sendo assim algumas simplificações são necessárias para que toda a teoria envolvida seja aplicável na análise dos espectros de EPR. Tais simplificações resultam nos conceitos de spin efetivo e Hamiltoniano de spin.

O spin real de uma impureza atômica ou defeito dentro de uma estrutura cristalina é dado por contribuições do momento angular de spin e do momento angular orbital, e a função de onda que descreve este sistema transforma-se de forma muito parecida com o momento angular de spin, pelo menos para fins práticos. Sendo assim, chama-se de spin efetivo da impureza o momento angular de spin. Essa simplificação reduz as complicações referentes ao acoplamento entre o spin, o momento orbital e o campo magnético externo. Seja S^* o spin efetivo da impureza, esta tem então $(2S^* + 1)$ estados degenerados.

Como visto anteriormente, ao aplicar um campo magnético estático sobre a amostra que contem spins desemparelhados, observa-se um desdobramento do estado fundamental da impureza, lembrando que aqui se está considerando a impureza como imersa na rede cristalina, logo a energia do estado fundamental depende dos ângulos entre os eixos cristalinos e da direção do campo magnético. O Hamiltoniano de spin surge com a intenção de descrever este comportamento do spin efetivo.

O Hamiltoniano de spin é mostrado abaixo com seus principais termos:

$$H = H_{EZ} + H_{EF} + H_{IH} + H_{ZN} + H_Q \quad (3.19)$$

onde

$$H_{EZ} = \beta \cdot \vec{S} \cdot \tilde{g} \cdot \vec{B}, \text{ interação eletrônica de Zeeman;}$$

$$H_{EF} = \vec{S} \cdot \tilde{D} \cdot \vec{S}, \text{ interação fina;}$$

$$H_{IH} = \vec{I} \cdot \tilde{A} \cdot \vec{S}, \text{ interação hiperfina;}$$

$H_{ZN} = g_n \beta_n \cdot \vec{I} \cdot \vec{B}$, interação de Zeeman nuclear;

$H_Q = \vec{I} \cdot \tilde{Q} \cdot \vec{I}$, interação de quadrupolo nuclear.

Aqui \tilde{g} , \tilde{D} e \tilde{A} são tensores simétricos no espaço tridimensional, que contém informações sobre a verdadeira função de onda da impureza. A simplificação feita ao se considerar o Hamiltoniano de spin torna-se vantajosa pois permite analisar os espectros de EPR sem carregar as complicações inerentes a verdadeira função de onda [58].

3.5.3 Interação Zeeman Eletrônica

A interação Zeeman eletrônica para uma impureza inserida na rede cristalina de um material se difere daquela relatada para o elétron livre, pois considera a interação spin-órbita. Para o elétron livre o fator g isotrópico é $g_e = 2,002319$.

O desvio provocado no fator g por esta interação é dado por $\Delta g = g - g_e$. Este desvio é abaixado pela influência do campo eletrostático (cristalino) no sítio do defeito. Isso porque o campo cristalino limita o movimento orbital do elétron a certos planos impedindo que se tenha contribuições de outros no momento angular orbital total.

O hamiltoniano que descreve a interação spin-órbita é dada por

$$H_{LS} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (3.20)$$

Onde λ é a constante de acoplamento spin-órbita. A energia entre os níveis que tiveram a degenerescência levantada pelo campo cristalino é dada por

$$\langle p | H_{cc} | p \rangle = \pm \Delta \quad (3.21)$$

onde H_{cc} é o operador relacionado a energia do campo cristalino e os sinais positivo ou negativo estão associados com as cargas (positiva ou negativa) num determinado orbital (p_x, p_y ou p_z , por exemplo). Pode-se então mostrar que o desvio em g pode ser calculado por $g = g_e - \delta g$, onde $\delta g = \frac{\lambda}{\Delta}$. Para uma impureza paramagnética tipo metal de transição, com uma configuração $3d^n$, temos tipicamente $\delta g \approx 10^{-2} \dots K \cdot 10^{-2}$, onde K é uma constante.

Neste caso, $\lambda \approx 10^2 \dots 10^3$, num campo cristalino forte, como aqueles existentes nos cristais iônicos. Dessa forma podemos justificar nosso uso prático do conceito de spin efetivo, devido ao pequeno desvio que será observado no spin verdadeiro de um íon de metal de transição imerso em um campo cristalino.

3.5.4 Interação Fina

Para um valor de spin efetivo maior que $\frac{1}{2}$, o campo cristalino tem grande influência sobre a interação spin-órbita e a interação dipolo-dipolo entre os momentos magnéticos de

spin eletrônicos, e uma nova interação surge como resultado dessa influência: a interação de estrutura fina.

No espectro de EPR, a interação de estrutura fina pode ser observada através de desdobramento das linhas, quando medidas para campo magnético externo zero, porém, apenas valores de energia da ordem das microondas podem ser observadas e discutidas. A complexidade da discussão relacionada a estrutura fina se dá na simetria do defeito, do seu spin e do tamanho da estrutura fina em relação à energia de Zeeman eletrônica.

3.5.5 Interação Hiperfina

O termo $H_{IH} = \vec{I} \cdot \tilde{A} \cdot \vec{S}$ no hamiltoniano de spin surge devido a interação entre o momento magnético do defeito, seja um elétron desemparelhado ou um buraco, e os momentos magnéticos dos núcleos vizinhos.

Esta interação entre o spin eletrônico e o spin nuclear é descrito pelo tensor de interação hiperfino \tilde{A} , sendo que este pode ser decomposto em uma parte isotrópica e outra anisotrópica

$$\tilde{A} = (a\tilde{1} + \tilde{B}) \quad (3.22)$$

O escalar a é o termo de contato de Fermi e \tilde{B} é o tensor hiperfino anisotrópico. O termo de contato de Fermi ou interação hiperfina isotrópica em um núcleo ocupando um sítio localizado numa posição r_l é:

$$a_l = \frac{2}{3} \mu_o g_e \mu_B g_n \mu_n |\psi(r_l)|^2 \quad (3.23)$$

onde $\psi(r)$ é a função de onda do defeito na aproximação de uma partícula. Então, o termo de contato de Fermi descreve a densidade de spins desemparelhados no sítio do núcleo.

Os elementos do tensor anisotrópico são dados por

$$B_{ij} = \frac{\mu_o}{4\pi} g_e \mu_B g_n \mu_n \int \left\{ \frac{3x_i x_j}{r^5} - \frac{\delta_{ij}}{r^3} \right\} |\psi(r)|^2 dV \quad (3.24)$$

Para analisar a estrutura hiperfina e determinar a estrutura do defeito, é importante perceber que todas as constantes hiperfinas são em primeira ordem proporcionais a g_n [58]. Portanto, as constantes hiperfinas de diferentes isótopos do mesmo elemento estariam na razão de seus respectivos valores g_n . Esta é uma ferramenta importante na identificação química de impurezas do espectro de EPR [55].

No espectro de EPR, o número de linhas correspondentes aos desdobramentos da interação entre o spin eletrônico e do núcleo, são dadas de acordo com o numero de núcleos equivalentes, se há n núcleos equivalentes, haverá $(2nI + 1)$ linhas com uma distribuição binomial de intensidades (dadas pelas filas do triângulo de Pascal). Isto é, uma distribuição dada pelos coeficientes do binômio: $(1 + x)^n$ [29].

3.5.6 O espectrômetro de EPR

A Figura 3.7 representa uma ilustração de um sistema para espectroscopia de ressonância paramagnética.

O aparato experimental é composto por:

- Fornecedor de potência;
- Fonte de radiação eletromagnética (fonte de microondas);
- Um eletroímã (gera o campo magnético estático);
- Uma cavidade para amostras;
- E um sistema de coleta de dados.

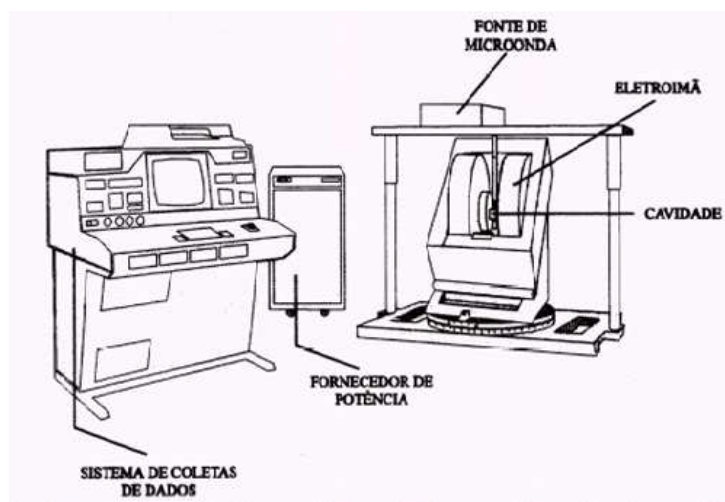


Figura 3.7: Ilustração do sistema usado no Espectrômetro de EPR.

Como visto anteriormente, no experimento de EPR mantém-se a frequência do campo oscilante constante e varia-se o campo magnético estático aplicado, sendo assim, grande parte dos espectrômetros funcionam dessa forma. A micro-onda, é gerada pela fonte de radiação, um gerador de frequência Klystron ou um *solid state Gunn diode* e o campo estático é gerado pelo eletroímã, de forma que os dois campos sejam perpendiculares entre si, varia-se de forma contínua este último até que a condição de ressonância seja satisfeita.

A princípio, qualquer valor de frequência é suficiente para que haja ressonância, porém, existem algumas limitações técnicas que restringem os valores usados. A principal está relacionada com a cavidade ressonante a ser usada. Esta possui dimensões que são estabelecidas de acordo com a frequência do campo oscilante, logo alterar ν implica em alterar as dimensões da cavidade. Para frequências na faixa entre 30 a 40 GHz, ela deve ser da ordem de alguns poucos milímetros. Um outro problema está associado a altas frequências, pois estas exigem um campo magnético também alto, que é de difícil obtenção, pois eletroímãs fornecem um campo da ordem de 25 kG e magnetos supercondutores

podem alcançar valores da ordem de centenas de kG, não superando isso. Dessa forma existem alguns valores padrões de frequência nos quais o espectrômetro opera:

9,5 GHz – banda X

24 GHz - banda K

35 GHz – banda Q

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Crescimento de filmes finos de óxido de cobre dopados com manganês

Os filmes finos de óxido de cobre foram crescidos pela técnica de eletrodeposição, descrita na Seção 2.4. Para tanto, utilizou-se um eletrólito conhecido da literatura, sendo esta uma solução aquosa contendo 0,4 M de sulfato de cobre, 3 M de ácido láctico e 5 M de hidróxido de sódio para manter o pH básico em 9, favorecendo a deposição da fase esperada. Além dos reagentes mencionados acima, ainda foi usado o sulfato de manganês, sal responsável por fornecer os íons dopantes. Como a técnica de eletrodeposição ainda não é muito bem estabelecida para o crescimento de DMS's, há pouquíssimos trabalhos publicados relacionados ao uso de tal técnica para este fim, sendo assim, foi necessária uma busca empírica para determinar a concentração necessária de sulfato de manganês na solução. Três soluções testes foram feitas, com diferentes concentrações de $MnSO_4$. Os valores usados seguem listados abaixo

$$1 - [MnSO_4] = 0,015M$$

$$2 - [MnSO_4] = 0,030M$$

$$3 - [MnSO_4] = 0,045M$$

Porém, apenas a solução contendo a concentração de 0,015 M de sulfato de manganês produziu filmes de boa qualidade, ou seja com boa aderência ao substrato e aparência uniforme. Os depósitos obtidos a partir das concentrações 2 e 3, listadas acima, se mostraram com baixa aderência ao substrato.

Sabe-se das reações 2.14, 2.15 e 2.16 que são necessários elétrons proveniente do eletrodo de trabalho para a redução dos átomos de cobre, ou seja, uma corrente catódica, assim o substrato utilizado para a preparação das amostras foi silício monocristalino do tipo-n de baixa resistividade e com orientação (100), que possui os portadores de carga necessários para a redução na faixa de potencial empregada.

Diversos parâmetros de deposição foram testados; potenciais de deposição, tempo de deposição, agitação mecânica, temperatura e carga eletrodepositada, para chegar aos filmes que apresentaram os melhores resultados.

A voltametria cíclica, experimento eletroquímico realizado nesta dissertação com o objetivo de estudar as reações químicas que ocorrem no eletrólito sob a ação de um potencial elétrico, forneceu a gama de potencias de deposição a ser trabalhado, visto que um dos objetivos deste trabalho é observar se há uma relação do grau de dopagem com o potencial de deposição usado. O voltamograma obtido é mostrado na Figura 4.1, ele consiste em uma varredura de 2,0 a $-2,0$ V, a uma taxa de 10 mV/s.

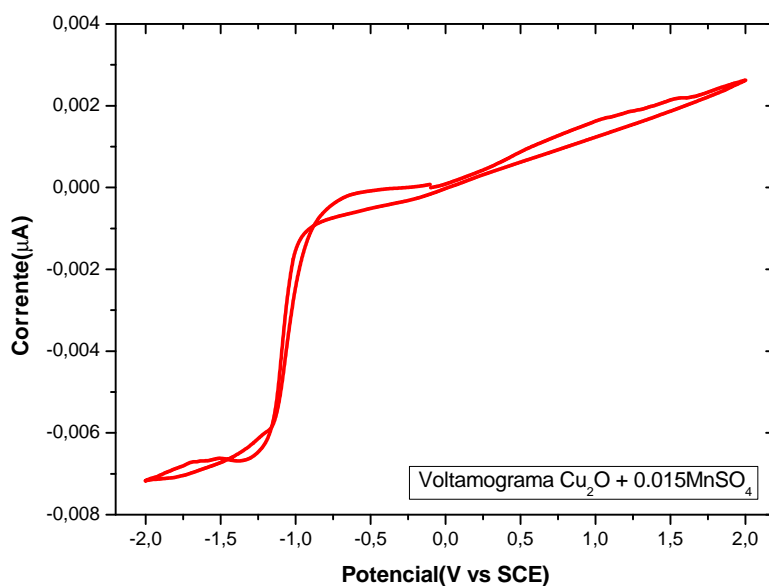


Figura 4.1: Voltamograma com velocidade de varredura de 10 mV/s da solução de óxido de cobre contendo $0,015M$ $MnSO_4$

Podemos observar na curva obtida o aumento abrupto da corrente catódica por volta de $-0,65V$ vs. SCE , isso ocorre devido à redução de íons de cobre, que é mais intensa nessa região. A partir de $-1,15V$ vs. SCE a corrente começa a diminuir, pois a partir desse ponto a reação passa a ser controlada pelo transporte de massa e não mais pela disponibilidade de cargas no eletrodo de trabalho. O pico de redução correspondente a formação do óxido de cobre ocorre por volta de $-0,50$ V, portanto, entre $-0,50$ e $0,75$ V é possível obter depósitos de Cu_2O , porém, é necessário muito cuidado ao crescer filmes em potenciais mais altos, visto que é muito tênue a diferença entre o potencial que fornece o óxido de cobre e aquele que fornece cobre metálico ¹. Sendo assim, os valores de potencial de deposição escolhidos para o crescimento das amostras foram: $-0,50$ V, $-0,60$ V, $-0,65$ V, $-0,70$ V e $-0,75$ V.

¹Nota: o pico de redução para o cobre metálico ocorre por volta de $-0,9$ V

O mesmo procedimento foi adotado para com as demais soluções, porém, os voltamogramas obtidos foram suprimidos aqui, visto que não mostram nenhuma informação nova.

Nas tabelas a seguir, encontram-se os resultados obtidos na tentativa de se obter filmes a partir destas soluções.

Potencial de Deposição(V)	Tempo de deposição(s)			
	200	250	300	7500
-0,50	N	N	N	S
-0,60	N	S*	S	S
-0,70	S	S	S	S
-0,80	S	S	S	S

Tabela 4.1: *Relação de potenciais e tempos de deposição para a solução contendo 0,015M de MnSO₄. N = NÃO ocorreu a deposição; S = SIM, ocorreu a deposição. *Não há uma deposição uniforme, com esse tempo o substrato não fica completamente recoberto.*

Potencial de Deposição(V)	Tempo de deposição(s)			
	200	250	300	7500
-0,50	N	N	S	S
-0,60	N	S*	S	S
-0,70	S	S	S	S
-0,80	S	S	S	S

Tabela 4.2: *Relação de potenciais e tempos de deposição para a solução contendo 0,030M de MnSO₄. N = NÃO ocorreu a deposição; S = SIM, ocorreu a deposição. *Não há uma deposição uniforme, com esse tempo o substrato não fica completamente recoberto.*

Potencial de Deposição(V)	Tempo de deposição(s)			
	200	250	300	7500
-0,50	N	N	N	N
-0,60	N	N	N	N
-0,70	N	N	N	N
-0,80	S*	S*	S*	S*

Tabela 4.3: *Relação de potenciais e tempos de deposição para a solução contendo 0,045M de MnSO₄. N = NÃO ocorreu a deposição; S = SIM, ocorreu a deposição. *Formação de depósitos sem aderência ao substrato.*

Os resultados apresentados foram obtidos para deposições feitas a temperatura ambiente e sem agitação. Nestes testes iniciais, não foram realizadas deposições em potenciais intermediários como -0,65 e -0,75 V, pois buscava-se apenas observar a qualidade dos

depósitos de acordo com a concentração de sulfato de manganês na solução. Procurando por pequenas espessuras, os testes priorizaram tempos pequenos, porém, não se obteve resultado satisfatório para estes e no caso da amostra depositada a $-0,50 V$, o recobrimento total do substrato aconteceu apenas para o tempo de $7500s$ usando a solução contendo $0,015 M$ de $MnSO_4$ (1). Alguns testes foram realizados sob agitação mecânica, a fim de observar se nessas condições seria possível a formação de depósitos para os tempos de 200 e $250 s$, porém, os filmes obtidos apresentaram rachaduras em suas estruturas. Em todos os filmes depositados no potencial de $-0,80 V$ observou-se uma coloração acobreada, característica de depósitos de cobre metálico, e diferente dos demais que apresentavam coloração escura, próxima ao preto. Por isso, este potencial foi desconsiderado para as demais amostras.

Avaliando as tabelas mostradas acima, e a partir das observações feitas a respeito das soluções após o preparo, chegou-se à conclusão de que os filmes de melhor qualidade foram aqueles obtidos a partir da solução 1.

O controle do tempo de deposição é de extrema importância, de acordo com a Equação 2.15, a espessura do depósito é diretamente proporcional à quantidade de carga eletrodepositada, sendo assim, quanto maior o tempo de deposição, maior a quantidade de carga e, conseqüentemente, mais espesso o filme se torna. A fim de obter amostras com a mesma espessura, seria necessário um longo processo de experimentos para determinar os diferentes valores de tempo para cada potencial, que fornecesse a mesma espessura em todos os filmes. Sendo assim, o controle do crescimento feito diretamente pela carga eletrodepositada é mais eficiente e rápido, quando comparado ao controle pelo tempo de deposição, além de possibilitar a obtenção de depósitos com cargas, e portanto, espessura pré-estabelecida.

A Equação 2.15 fornece a espessura do filme obtido, considerando um processo de deposição tenha eficiência máxima, 100% . Entretanto, R. G. Delatorre [7] em seus trabalhos, comparou resultados obtidos através de medidas de Retroespalhamento Rutherford (RBS) com os valores obtidos pelo cálculo usando a Equação 2.15 e concluiu que para cada $1 mC$ de carga eletrodepositada formam-se $7 nm$ de Cu_2O com eficiência de 90% .

Carga (mC)	Espessura (nm)
-10	70
-20	140
-30	210
-60	420
-100	700
-200	1400
-300	2100
-600	4200

Tabela 4.4: *Espessuras relacionadas à carga eletrodepositada, obtida por RBS.*[7]

Esta eficiência reduzida poderia ser explicada pela evolução de hidrogênio que ocorre simultaneamente com a reação principal, porém, o ambiente em que essas reações ocorrem é básico, o pH do eletrólito é mantido em 9, e assim há pouca quantidade de gás hidrogênio. Neste caso, a eficiência menor que 100% é associada a falta de homogeneidade da área depositada, devido a uma maior taxa de deposição na região das bordas do que nas regiões centrais [7]. As informações obtidas por R.G. Delatorre estão apresentadas na Tabela 4.4.

Como o interesse deste trabalho é obter filmes finos com pequena espessura, realizou-se teste com os valores de carga entre -10 e -100 mC , porém, a menor quantidade de carga que forneceu depósitos de boa qualidade em todos os potenciais utilizados foi -80 mC , que resultaria em espessuras entre 420 e 700 nm . Resultados de perfilometria mostraram que para estes filmes, a espessura é, em média, 400 nm .

A temperatura foi o último parâmetro a ser alterado na deposição dos filmes de óxido de cobre. A principal consequência do aumento da temperatura do eletrólito está na variação da sua condutividade: ao aumentar a temperatura, aumenta-se a mobilidade dos íons dentro da solução, logo há um acréscimo no fluxo de cargas, melhorando a condutividade. Isso, pois ela afeta o transporte de massa no interior do eletrólito, visto que a convecção depende das diferenças de temperatura entre as diversas regiões da solução. Em consequência, aumenta-se a concentração dos íons na camada de difusão, próxima ao eletrodo de trabalho. Sendo assim, dois lotes de amostras foram depositados, um à temperatura ambiente, e outro à temperatura de 60°C como sugere a referência [64]. O procedimento para o aquecimento consistiu em envolver em um banho de glicerina todo o eletrólito, pois assim, todo o processo ocorre de forma mais homogênea.

Nas Figuras 4.2 e 4.3 são apresentados os transientes de corrente para a deposição potencioestática de cada um dos filmes crescidos à temperatura ambiente, e na temperatura de 60°C , respectivamente. Os filmes foram depositados nos seguintes potenciais: $-0,60$, $-0,65$, $-0,70$ e $-0,75\text{ V}$. É possível observar que independente da temperatura de crescimento, todas as curvas seguem um comportamento padrão: apresentam correntes iniciais elevadas, pois é nesta etapa que ocorre o processo de nucleação e, portanto, há um aumento da área eletroativa. Para tempos maiores observa-se a saturação da corrente de deposição, pois a área eletroativa diminui devido a formação dos grãos, resultando numa transferência de carga constante. Para este caso onde há uma baixa taxa de consumo dos íons, o regime de saturação é controlado pela taxa de reação, dependente do potencial elétrico aplicado. Como era de se esperar, a corrente máxima atingida na deposição aumenta de acordo com o potencial aplicado à célula. E quando se compara estes valores para a solução à temperatura ambiente e à temperatura de 60°C , nota-se que há um ligeiro aumento da corrente catódica, resultado da melhor condutividade do eletrólito.

Muitas vezes, na deposição de filmes finos, procedimentos pós-deposição são necessários para melhorar a qualidade dos depósitos obtidos, sendo assim, o tratamento térmico pode ser um destes procedimentos. Ele pode ser definido como o aquecimento ou resfriamento controlado dos metais, feito com a finalidade de alterar suas propriedades físicas e

mecânicas, sem alterar a forma do produto final. Tem a capacidade de alterar a cristalinidade do material e um dos meios mais práticos para transformar uma estrutura amorfa em cristalina.

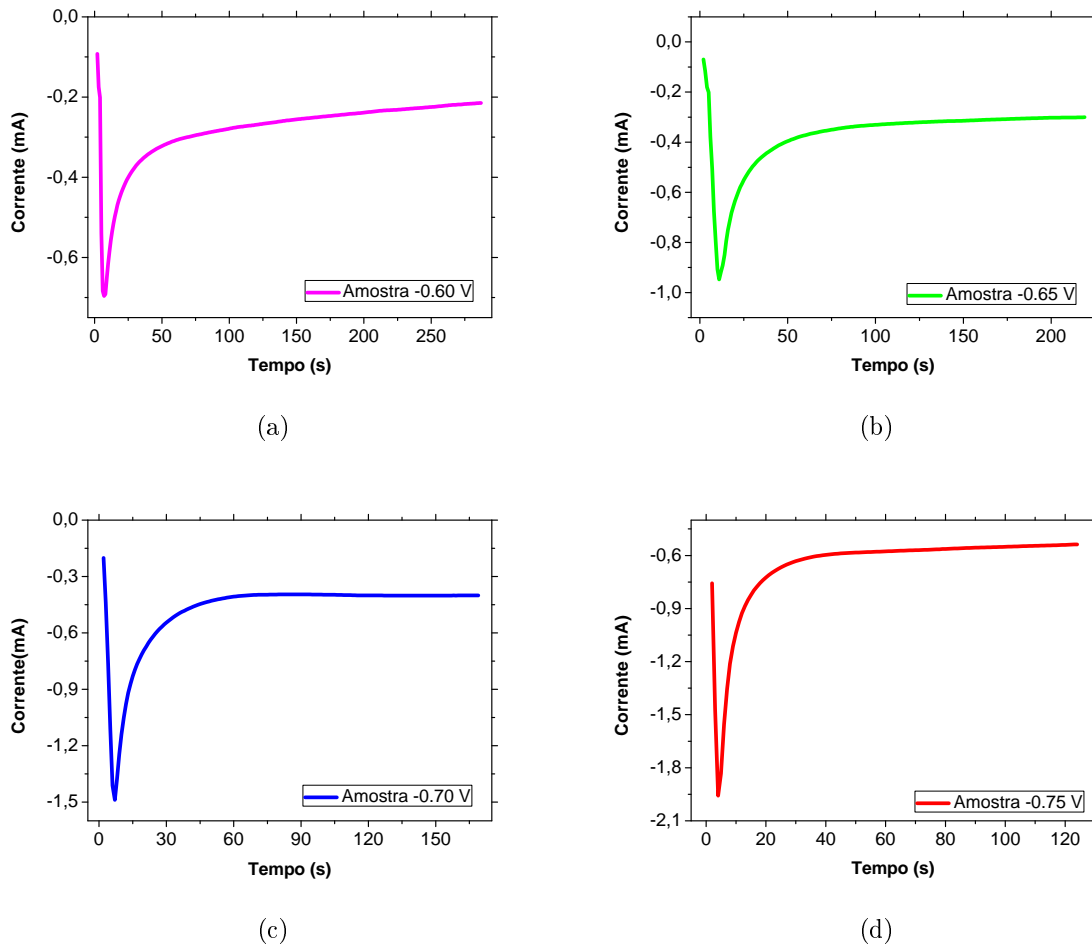


Figura 4.2: *Transientes de corrente para as amostras obtidas com potenciais de a) $-0,60$ V, b) $-0,65$ V, c) $-0,70$ V e d) $-0,75$ V à temperatura ambiente.*

O óxido de cobre já possui, antes do tratamento, uma cristalinidade incompleta. Portanto, realizamos o tratamento térmico com o intuito de aumentar a cristalinidade das amostras e comparar as propriedades pós e ante- tratamento.

O procedimento foi feito usando o forno tubular $1300^{\circ}C$ horizontal com CLP da Fortelab. Este forno consiste em um sistema fechado, com controle totalmente digital. Sendo assim, as amostras foram inseridas na cavidade que leva ao interior do forno, de modo que ficaram posicionadas o mais próximo do centro deste, onde a variação de temperatura ocorre de forma mais uniforme. O procedimento de aquecimento do forno se deu em forma de rampa, com uma taxa de aquecimento de $12,5^{\circ}C/s$, até atingir a temperatura de $400^{\circ}C$, temperatura mínima na qual a literatura diz haver influência sobre a estrutura do óxido de cobre [65]. As amostras permaneceram sob essa temperatura por uma hora e logo após passaram por um processo de resfriamento lento (aproximadamente 12 horas) até a temperatura ambiente.

Este último processo não pode ser controlado pelo forno. Aqui é importante ressaltar que taxas de aquecimento muito baixas e longos períodos de exposição das amostras à altas temperaturas pode danificar sua estrutura de forma a causar rachadura. O procedimento para o tratamento térmico utilizado neste trabalho foi feito em dois ambientes, inicialmente em vácuo, e depois em condições ambiente, ou seja, com grande quantidade de oxigênio. Resultados de raios-X, mostrados na próxima seção, mostram as consequências deste procedimento pós-deposição.

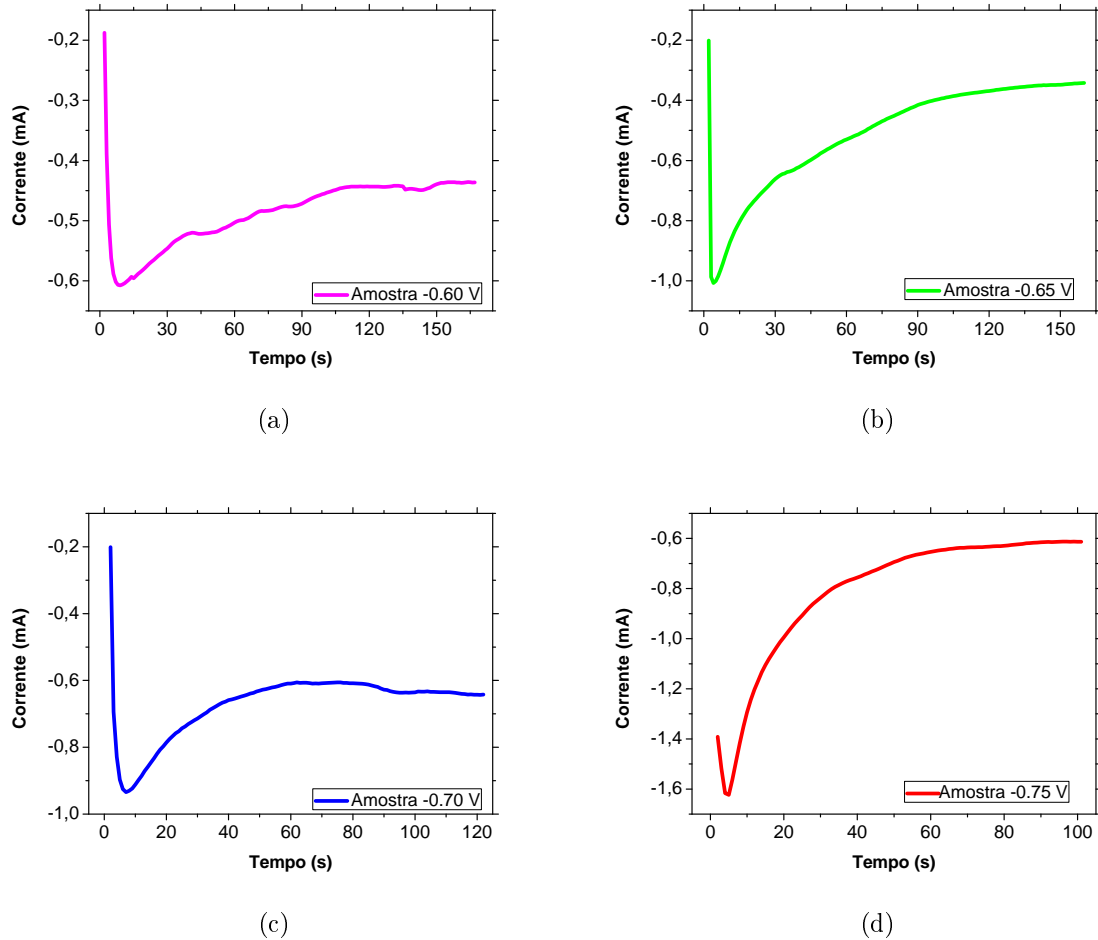


Figura 4.3: *Transientes de corrente para as amostras obtidas com potenciais de a) $-0,60$ V, b) $-0,65$ V, c) $-0,70$ V e d) $-0,75$ V à temperatura de 60 °C.*

4.2 Difração de Raios-X

A fim de estudar a estrutura cristalina do material depositado, foram feitas medidas de difração de raios-X, usando a configuração $\theta-2\theta$, com ângulo rasante, de forma a detectar a contribuição apenas do depósito, sem interferência do substrato. Os difratogramas obtidos podem ser vistos nas figuras que seguem na seção. As medidas foram realizadas nas amostras crescidas na temperatura ambiente e na temperatura de 60°C , todas inicialmente sem tratamento térmico. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 4.4 e 4.5.

Ao comparar os difratogramas obtidos com aquele mostrado na Figura 4.6, o qual

pertence a base cristalográfica *Crystmet - ICSD* número 246903, pode-se identificar os picos de difração característicos do óxido de cobre na fase Cu_2O presente em todas as amostras, resultado este, que confirma a possibilidade de se obter óxido de cobre em todos os potenciais de deposição pré-determinados.

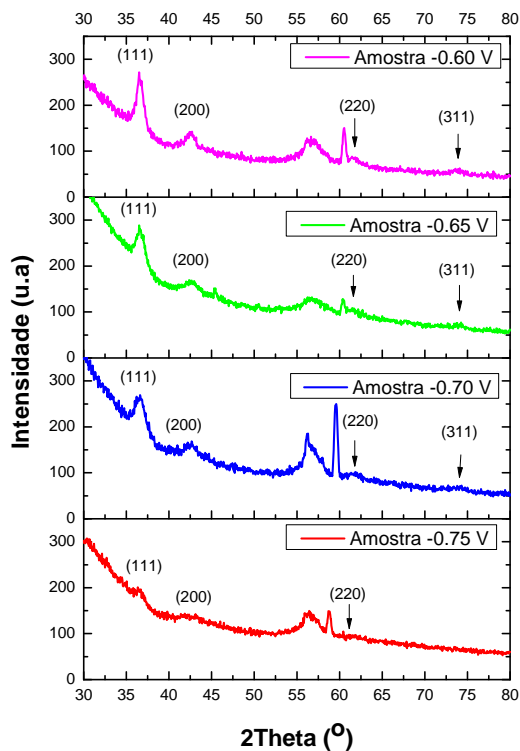


Figura 4.4: Difratogramas das amostras $-0,60$, $-0,65$, $-0,70$, $-0,75$ V crescidas à temperatura ambiente, sem tratamento térmico, característicos da fase Cu_2O .

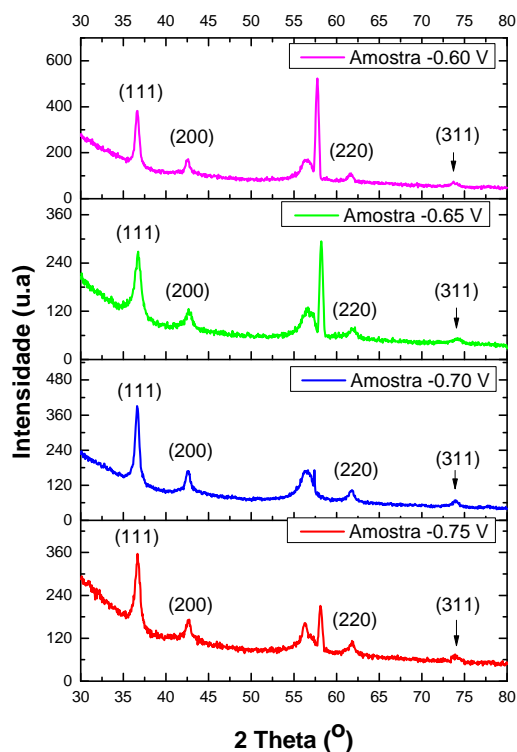


Figura 4.5: Difratomogramas das amostras $-0,60$, $-0,65$, $-0,70$, $-0,75$ V crescidas à temperatura de 60°C , sem tratamento térmico, característicos da fase Cu_2O .

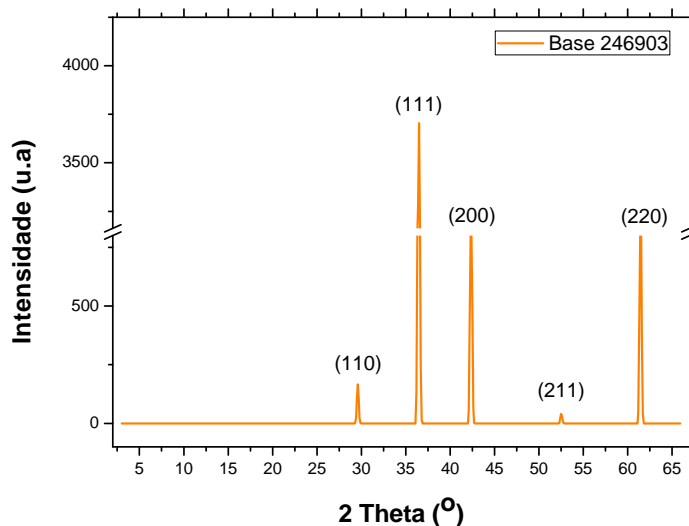


Figura 4.6: Difratomograma para o Cu_2O , retirado da Base 246903.

Através destes resultados, vê-se que as amostras são policristalinas, apresentando diversos picos de difração correspondentes a diferentes planos cristalinos, os quais são indicados pelos seus respectivos índices de Müller nos dados mostrados. Porém, pode-se observar que o crescimento dos depósitos se dá na direção preferencial (111) em $2\theta = 36,6^{\circ}$ que fornece um parâmetro de rede igual a $4,26\text{\AA}$. Esta direção preferencial está relacionada

com os parâmetros da eletrodeposição. Sabe-se que o pH da solução e o substrato utilizado influenciam na orientação de crescimento. O eletrólito utilizado para a deposição dos filmes analisados teve seu pH ajustado em 9 e o substrato de silício era monocristalino com orientação (100). Ambos contribuem para um crescimento preferencial na direção (100) [28], porém, não é o que se observa nos dados obtidos pela difração de raios-X. Esta divergência pode estar associada a forma como o processo de deposição é controlado, termodinamicamente ou controle cinético. Sendo que as duas formas podem ocorrer em uma mesma deposição, dependendo da espessura do depósito. Inicialmente o processo é termodinamicamente controlado e após certa espessura a influência do eletrólito sobre o crescimento do Cu_2O é maior do que a do substrato, fazendo com que o processo passe a ser cinético. Sendo assim, a forma como se deu o controle da deposição pode ter definido a direção (111) como sendo a preferencial para o crescimento dos depósitos.

Em uma simples comparação entres os espectros obtidos com aquele fornecido pela base, é notável um pequeno deslocamento de todos os picos para a direita. O pico (111), por exemplo, na literatura está associado a $2\theta = 36,46^\circ$ e nos resultados acima a $2\theta = 36,6^\circ$, o que resulta em um deslocamento de $0,14^\circ$. Como todos os demais picos sofreram um deslocamento dessa mesma ordem, pode-se concluir que ele está relacionado a óptica do sistema de difração usado para realizar as medidas e não a uma possível alteração no parâmetro de rede do material.

Nota-se também ao comparar os resultados para as amostras crescidas à diferentes temperaturas, que aquelas depositadas a partir da solução aquecida apresentam uma maior cristalinidade, visto que apresentam picos de difração com maior intensidade.

Com o objetivo de obter melhorias estruturais nos filmes depositados, estes passaram por um processo de tratamento térmico, descrito na seção "*Preparação das amostras*". A análise cristalográfica destas amostras após o tratamento térmico encontra-se nos difratogramas exibidos nas Figuras 4.8 e 4.9.

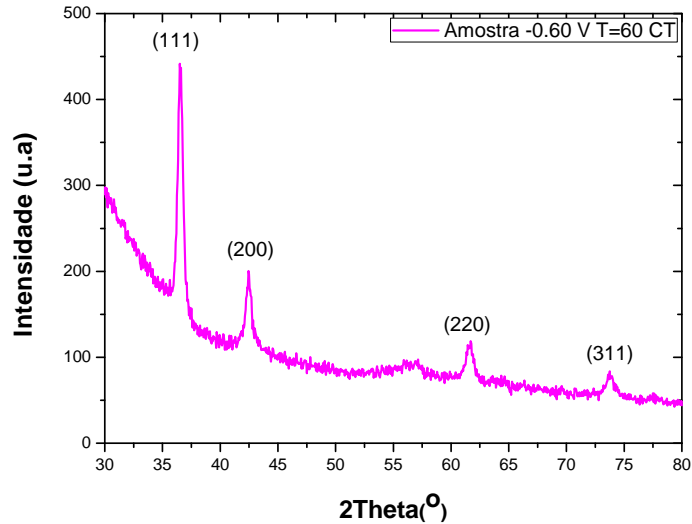


Figura 4.7: *Difratograma da amostra $-0,60 V$ crescida à temperatura de $60^{\circ}C$ após o tratamento térmico que apresenta picos de difração característicos da fase Cu_2O .*

O difratograma mostrado na figura acima, mostra o resultado da difração de raios-X para a amostra depositada sob o potencial de $-0,60 V$ à temperatura de $60^{\circ}C$ após o tratamento térmico feito a vácuo. Nesta amostra pós-tratamento são identificados os picos de difração correspondentes ao óxido de cobre do tipo I. O ambiente a vácuo é o responsável por não haver alterações na fase do material depositado, pois neste caso não há átomos de oxigênio disponíveis para promover a oxidação do depósito. Como consequência do tratamento, ainda pode-se observar que a intensidade de todos os picos de difração sofreu um considerável aumento, o que sugere uma melhora na cristalinidade do material. Aqui está representado o resultado obtido para uma única amostra, porém, o mesmo ocorre para as demais, $-0,65$, $-0,70$ e $-0,75 V$, desde que o tratamento ocorra sob as mesmas condições.

As Figuras 4.8 e 4.9 exibem os resultados da difração de raios-X para as amostras crescidas na temperatura ambiente e à $60^{\circ}C$, respectivamente, após o tratamento térmico. Através de uma rápida comparação com o difratograma obtido a partir da base de dados, Figura 4.6, fica claro que o material que compõe os filmes não é mais o mesmo. Isso ocorre, pois, o tratamento térmico recebido por estas amostras se deu em ambiente aberto, sob condições de temperatura e pressão ambiente, e, conseqüentemente, com grande disponibilidade de oxigênio, responsável por provocar a oxidação de certos materiais.

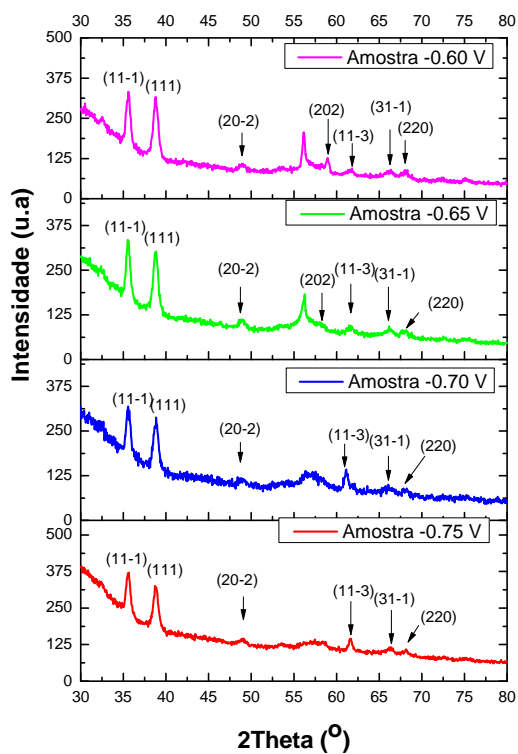


Figura 4.8: Difratomogramas das amostras $-0,60$, $-0,65$, $-0,70$, $-0,75$ V crescidas à temperatura ambiente, com tratamento térmico, característicos da fase CuO.

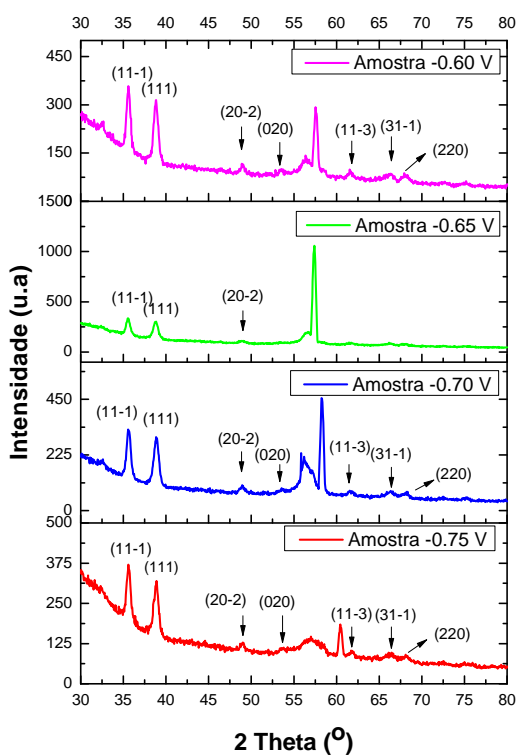


Figura 4.9: Difratomogramas das amostras $-0,60$, $-0,65$, $-0,70$, $-0,75$ V crescidas à temperatura de 60°C , com tratamento térmico, característicos da fase CuO.

Como já mencionado, na revisão de literatura deste trabalho, o óxido de cobre exibe duas fases mais comuns, o Cu_2O , detectado nas amostras antes do tratamento, e o CuO , sendo que a transição entre as duas fases se dá pela oxidação da primeira, respectivamente. Logo, isto leva a prever que durante o período em que as amostras permaneceram no forno, elas passaram por uma transição de fase, e o material presente nos filmes após o tratamento térmico é o óxido de cobre do tipo II (CuO). Tal previsão pode ser confirmada ao identificarmos os picos de difração obtidos. Observa-se os picos associados aos planos (11-1), (111), (20-2), (020), (202), (11-3), (31-1), (220) correspondente aos seguintes ângulos de difração 2θ , respectivamente: 35, 60, 38, 80, 49, 00, 53, 60, 58, 95, 61, 65, 66, 35 e 68, 05°. Os quais estão de acordo com os dados fornecidos pela base de dados ICSD número 31059. Novamente existe uma ligeira diferença de 0,04° entre os dados obtidos e aqueles da literatura, mas que estão relacionados aos ajustes do conjunto óptico do sistema.

Após o tratamento térmico, ao comparar os resultados das amostras crescidas à temperatura ambiente e aquelas crescidas à temperatura de 60°C, não é possível notar diferenças significativas. A intensidade dos picos de difração não tem alterações mensuráveis. Um detalhe deve ser observado a respeito da amostra crescida sob o potencial $-0,65 V$ à temperatura de 60°C, no difratograma correspondente a ela, encontram-se identificados apenas os picos (11-1), (111), (22-2), os demais que são de menor intensidade, estão suprimidos pelo pico de alta intensidade localizado em 57,4°.

Nota-se em todos os difratogramas analisados, a presença de dois picos localizados em entre 56 e 60°. Estes picos de difração podem estar associados ao Mn_5O_8 , que apresenta difração de raios-X em toda essa região [71]. Ainda pode-se observar que estes picos se tornam menos intensos após o tratamento térmico, o que indica que a quantidade deste material presente nos depósitos é pequena.

4.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma poderosa técnica para identificação de materiais, pois é sensível àqueles que se encontram até mesmo em fases amorfas. O espectro obtido é único, visto que cada banda pertencente a ele, está associado a um modo de vibração característico das moléculas que compõe o material.

As medidas feitas nas diferentes amostras, foram realizadas sob as mesmas condições: o laser utilizado possuía comprimento de onda igual a 514 nm, e potência utilizada foi 10%, e todos os experimentos ocorreram em condições de pressão e temperatura ambiente e na região espectral compreendida entre 100 e 900 cm^{-1} . Esta região foi escolhida visto que em experimentos que abrangeram uma região maior compreendida entre 75 e 1200 cm^{-1} , nenhum sinal foi detectado acima de 900 cm^{-1} . A título de exemplo, a Figura 4.10 mostra o espectro obtido para amostra crescida sob o potencial de $-0,65 V$, a temperatura de 60°C após o tratamento térmico. Acima de 900 cm^{-1} , observa-se apenas uma fluorescência do material depositado que não fornece, nesta técnica, informações significativas sobre o

material em estudo.

O óxido de cobre do tipo I (Cu_2O) possui uma estrutura cúbica, de grupo espacial O_h^4 , com duas moléculas por célula unitária. As considerações de simetria habituais preveem seis fônons ópticos atribuídos as simetrias a seguir [61]:

$$\tau_y = A_{2u} + E_u + 2T_{1u} + T_{2u} + T_{2g} \quad (4.1)$$

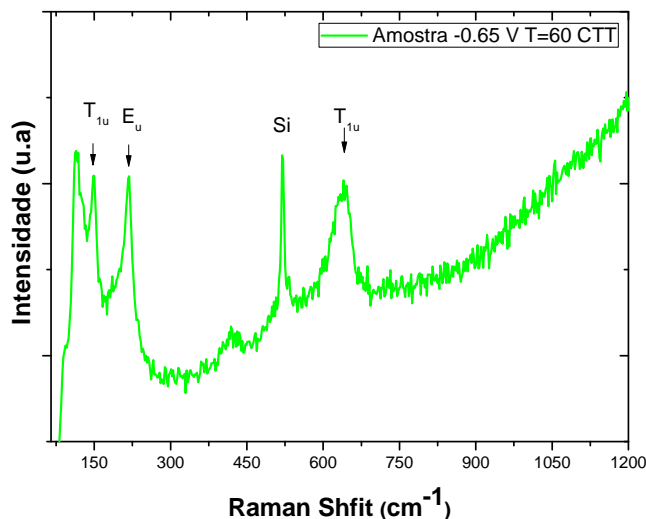


Figura 4.10: *Espectro Raman entre 70 e 1200 cm^{-1} obtido para amostra crescida sob o potencial de $-0,65 V$, a temperatura de $60^\circ C$, após o tratamento térmico.*

As Figuras 4.11 e 4.12 mostram os espectros Raman obtidos para os depósitos de óxido de cobre sintetizados em diferentes potenciais de deposição. Pela análise dos espectros mostrados nestas figuras, é possível identificar três picos principais característicos da fase Cu_2O , e estes estão presentes em todas as amostras, independente do potencial de deposição utilizado e da temperatura do eletrólito. Eles estão localizados em torno de 150, 218 e 640 cm^{-1} , sendo que o segundo e último estão um pouco deslocados dos valores encontrados na literatura, 220 e 630 cm^{-1} [66], respectivamente. Sabe-se que a força de ligação e a geometria do sistema tem efeito sobre a posição da banda, sendo assim, este deslocamento pode estar associado a mudança nas forças de ligação após a dopagem, entretanto está ainda precisa ser confirmada.

As bandas identificadas podem ser atribuídas aos modos de simetria observadas para a fase Cu_2O : as bandas localizadas em 150 e 640 cm^{-1} correspondem a simetria T_{1u} , e são dois modos ativos ao infravermelho, já a banda em 218 cm^{-1} é atribuída a um modo de vibração harmônico E_u . O princípio de exclusão mútua opera para a atividade em infravermelho e Raman de vibrações devido à simetria de inversão, sendo assim, picos ativos em infravermelho não são ativos a Raman, visto que não obedecem às regras de seleção. Entretanto, o aparecimento de bandas proibidas, resulta da violação das regras

de seleção para os fônons em relação ao vetor de onda, causado pela ressonância entre estes e outros éxcitons.

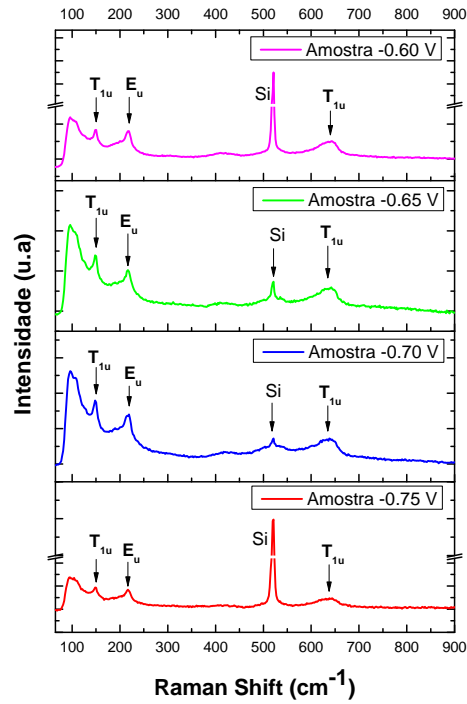


Figura 4.11: *Espectro Raman para as amostras $-0,60$, $-0,65$, $-0,70$ e $-0,75$ V depositadas à temperatura de ambiente sem tratamento térmico.*

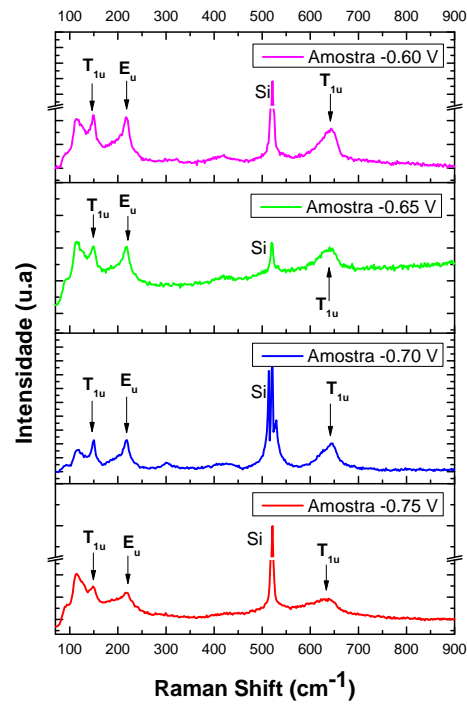


Figura 4.12: *Espectro Raman para as amostras $-0,60$, $-0,65$, $-0,70$ e $-0,75$ V depositadas à temperatura de 60°C sem tratamento térmico.*

Esta quebra nas regras de seleção aponta para imperfeições na rede cristalina do material. Sabe-se que o óxido de cobre tem em sua estrutura cristalina defeitos de oxigênio e cobre (átomos intersticiais e vacâncias), logo estes defeitos podem contribuir para ativar os modos inativos a Raman. Ainda pode-se observar na Figura 4.12, que a amostra crescida no potencial de $-0,70\text{ V}$ apresenta uma banda pouco intensa em 300 cm^{-1} , esta pode ser associado a fase CuO do óxido de cobre, como será mostrado a seguir. Além disso, todas as amostras apresentam, independente da temperatura de crescimento, apresentam uma banda em torno de 420 cm^{-1} , que na literatura é relacionado a um processo de multifônon.

Como as amostras passaram por um processo de tratamento térmico, novas medidas foram realizadas, usando as mesmas condições descritas anteriormente. Os espectros obtidos são mostrados nas Figuras 4.13 e 4.14.

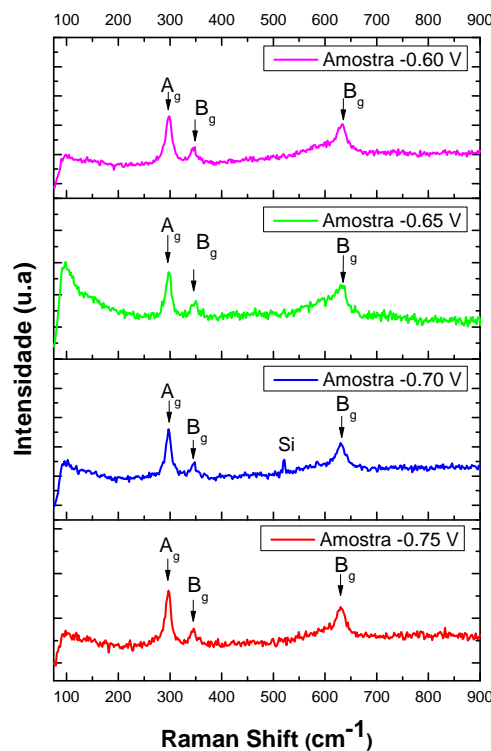


Figura 4.13: *Espectro Raman para as amostras $-0,60$, $-0,65$, $-0,70$ e $-0,75\text{ V}$ depositadas à temperatura ambiente após o tratamento térmico.*

Como já mencionado, o tratamento térmico afeta a composição do óxido de cobre, sendo que quando ocorre em vácuo não se observa alterações na fase do material. O espectro Raman apresentando na Figura 4.10 para a amostra depositada em $-0,65\text{ V}$ exemplifica este processo. Após o tratamento as bandas identificadas correspondem ao óxido de cobre do tipo I, entretanto, se o procedimento ocorre em forno aberto, em condições de pressão ambiente, não se observa mais o mesmo comportamento. Os espectros mostrados nas Figuras 4.13 e 4.14 não exibem os mesmos picos que as Figuras 4.11 e 4.12, fato que inicialmente já deixa explícito a alteração no material que compõe as amostras.

Para estes depósitos, o espectro Raman exibe três e/ou quatro picos localizados em torno 297, 345, 521 e 630 cm^{-1} . A banda localizada em 520 cm^{-1} não aparece em todos os espectros, porém, é devida ao substrato de silício utilizado [67]. Este pico é observado nas amostras independente do tratamento térmico. As demais bandas observadas estão associadas aos modos vibracionais do óxido de cobre do tipo II.

O CuO é um óxido semicondutor com estrutura monoclinica que pertence ao grupo espacial C_{2h}^6 e possui quatro átomos por célula unitária. Segundo a teoria de grupos, o CuO apresenta nove modos de vibração óptica [67], tais que

$$3A_u + 3B_u + A_g + 2B_g \quad (4.2)$$

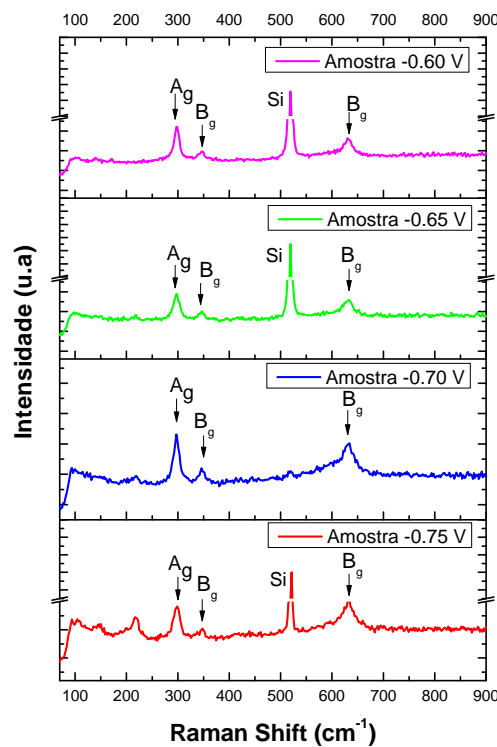


Figura 4.14: *Espectro Raman para as amostras $-0,60$, $-0,65$, $-0,70$ e $-0,75$ V depositadas à temperatura de $60^\circ C$ após o tratamento térmico.*

Entre estes modos de vibração, apenas três são ativos a Raman, são eles $A_g + 2B_g$, os demais são ativos a infravermelho ($3A_u + 3B_u$) e, portanto, não atendem as regras de seleção. Os modos ativos a Raman são consequência das vibrações dos átomos de oxigênio, sendo os átomos de cobre estacionários na estrutura cristalina do CuO [67]. A simetria A_g é atribuída a banda localizada em 297 cm^{-1} , enquanto que B_g é atribuída as duas bandas restantes, 345 e 630 cm^{-1} . Os espectros obtidos após o tratamento térmico são mais uma evidência que comprovam a transição de fase do material depositado nas devidas condições ambiente.

Ao analisar os espectros Raman de todas amostras não foi observado nenhum modo de

vibração estranho ao material que compõe os depósitos e que possa pertencer ao Mn_5O_8 . Entretanto, a técnica Raman, é superficial e pode, neste caso, não detectar a presença deste composto. O qual deve crescer na forma de pequenos grãos e distribuídos de modo não uniforme através dos filmes. O que leva considerar que ele não estava presente nas regiões analisadas durante a medida.

4.4 Espectroscopia de Absorção UV-Vis

Afim de determinar o gap de energia das amostras de óxido de cobre, cujo gap é dito direto, dopadas com manganês, realizou-se medidas de absorção na região do ultravioleta e visível. Essas foram realizadas em colaboração com o Laboratório de Espectroscopia Ótica do Instituto de Física da Universidade De Brasília. Os dados coletados durante o experimento necessitam ser tratados para se encontrar a energia do gap do material. Para isso, faz-se a extrapolação da reta descrita pela Equação 4.3, até a interseção com o eixo x em $E_g = h\nu$, energia corresponde ao fóton incidente.

$$(\alpha h\nu)^2 = (h\nu - E_g) \quad (4.3)$$

Onde α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, e ν é a frequência da radiação incidente. Sendo assim, o gráfico α^2 versus $h\nu$, fornece a energia de gap quando α^2 for zero.

As figuras abaixo mostram os resultados obtidos e estão organizadas sempre comparando amostras crescidas no mesmo potencial e à mesma temperatura, antes e depois do tratamento térmico. Como mencionado anteriormente o óxido de cobre do tipo I, Cu_2O apresenta energia de gap da ordem de 2,1 eV, enquanto o CuO possui gap entre 1,2 – 1,8 eV, sendo assim, para as amostras antes do tratamento térmico, espera-se valores próximos a 2,1 eV, entretanto depois do tratamento térmico o valor da energia de gap dependerá se o material sofreu ou não mudança de fase durante todo o processo de recozimento.

Os espectros de absorção obtidos não mostram claramente as regiões de absorção, que seriam de grande inclinação, ou seja, uma queda brusca de α^2 , sendo assim tem-se uma estimativa do valor de gap e em certas amostras não foi possível obter ao menos esta estimativa. Valores diferentes do esperado podem ser explicados pela absorção dos defeitos presentes no material, lembrando que o óxido de cobre pode estar dopado ou com a presença de fases de óxido de manganês, que podem alterar levemente o valor da energia de gap destes filmes. Vale ressaltar também que as propriedades ópticas de um material depende fortemente das propriedades físicas do filme, o qual ele compõe, e estas são diretamente afetadas pelas condições de deposição e tratamento pós-deposição.

Em todas as amostras analisadas, é possível perceber que há um decaimento brusco próximo a 1 eV. Em alguns espectros eles estão identificados com suas respectivas energias, em outros não. A absorção que ocorre nessa região é devida ao gap do substrato de silício utilizado, e ocorre em torno de 1,14 eV. A título de exemplo, estas absorções

encontram-se identificadas nas Figuras 4.15 (b), 4.16 (b), 4.17 (a), entre outras.

Na Figura 4.15, estão apresentados os resultados obtidos para as amostras depositadas no potencial de $-0,60\text{ V}$, à temperatura ambiente sem (a) e com tratamento térmico (b). Esperava-se encontrar um gap próximo a $2,1\text{ eV}$ para a amostra, antes do tratamento, visto que de acordo com os resultados de Difração de Raios-X e Espectroscopia Raman, nesta etapa o óxido se encontra na fase Cu_2O , entretanto, os valores estimados a partir da análise dos dados forneceu $1,26\text{ eV}$ e $1,66\text{ eV}$. O mesmo ocorreu para amostra após o tratamento térmico, esperava-se um gap no intervalo entre $1,2$ a $1,8\text{ eV}$, porém, o valor estimado foi de $2,83\text{ eV}$.

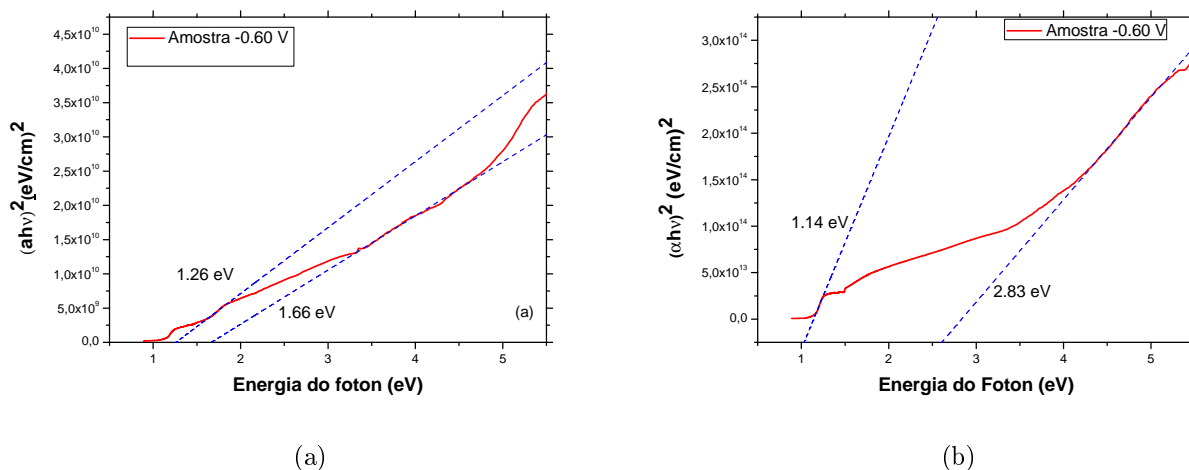


Figura 4.15: *Espectro de absorção para a amostra $-0,60\text{ V}$, crescida sob a temperatura ambiente a) sem tratamento térmico na fase Cu_2O e b) com tratamento térmico, na fase CuO .*

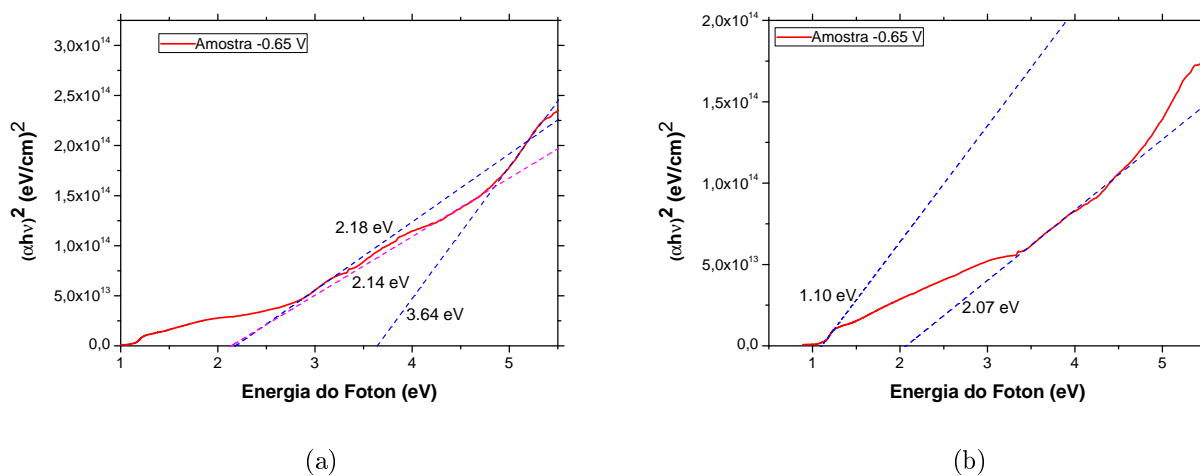


Figura 4.16: *Espectro de absorção para a amostra $-0,65\text{ V}$, crescida sob a temperatura ambiente a) sem tratamento térmico na fase Cu_2O e b) com tratamento térmico, na fase CuO .*

Para cinco amostras sem tratamento térmico foi possível identificar valores de energia para o gap do material próximos ao esperado. Estas amostras são: $-0,65$ e $-0,75$ V crescidas à temperatura ambiente e $-0,60$, $-0,65$, $-0,75$ V crescidas à temperatura de $60^{\circ}C$. Como dito, para estas amostras a energia de gap encontrada é próxima a $2,1$ eV, entretanto, estão deslocadas para mais ou para menos deste valor, sendo que as possíveis causas de tal deslocamento foram comentadas no texto acima. O mesmo ocorre para as amostras após o tratamento térmico. Aquelas que apresentam valores próximo ao gap do *CuO* são: $-0,70$ crescida à temperatura ambiente, $-0,60$ e $-0,65$ V, ambas crescidas à temperatura de $60^{\circ}C$. Os valores de energia do gap para estas amostras podem ser vistos nas respectivas figuras que apresentam o espectro obtido.

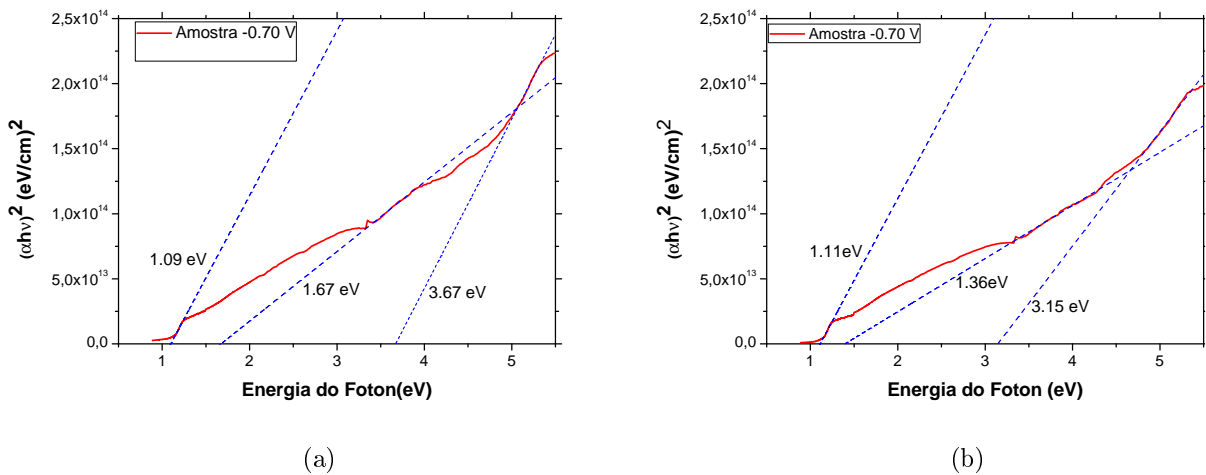


Figura 4.17: Espectro de absorção para a amostra $-0,70$ V, crescida sob a temperatura ambiente a) sem tratamento térmico na fase Cu_2O e b) com tratamento térmico, na fase CuO .

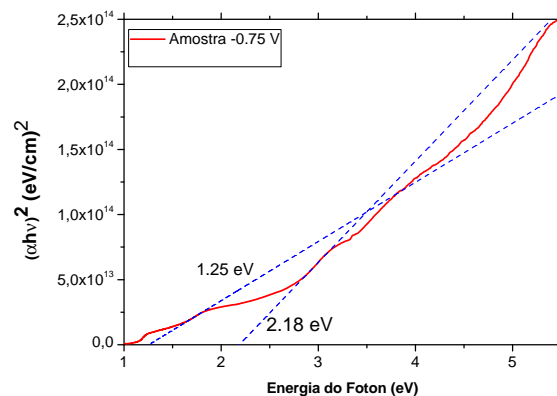


Figura 4.18: Espectro de absorção para a amostra $-0,75$ V, crescida sob a temperatura ambiente a) sem tratamento térmico na fase Cu_2O .

Para as amostras: $-0,75$ V crescida à temperatura ambiente, $-0,70$ e $-0,75$ V cresci-

das à temperatura de 60°C não foi possível detectar regiões de absorção, o que impossibilitou estimar o valor do gap para elas, portanto os espectros de absorção correspondentes a estas amostras foram suprimidos.

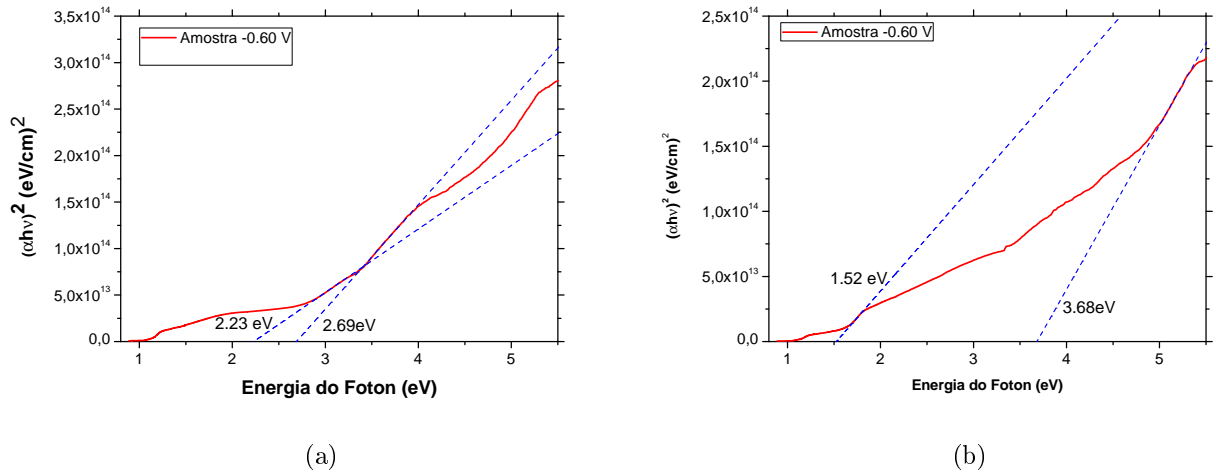


Figura 4.19: Espectro de absorção para a amostra $-0,60\text{ V}$, crescida sob a temperatura de 60°C a) sem tratamento térmico na fase Cu_2O e b) com tratamento térmico, na fase CuO .

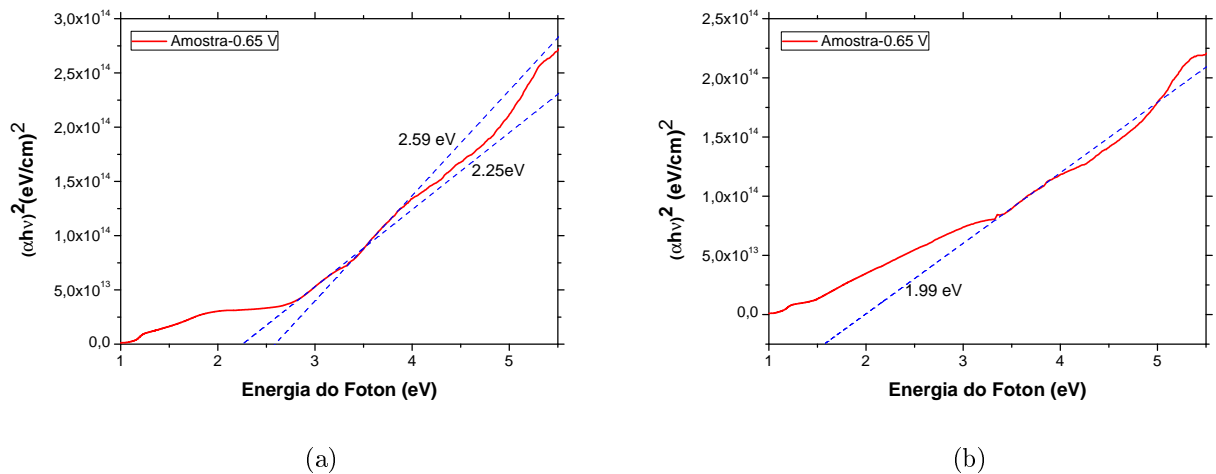


Figura 4.20: Espectro de absorção para a amostra $-0,65\text{ V}$, crescida sob a temperatura de 60°C a) sem tratamento térmico na fase Cu_2O e b) com tratamento térmico, na fase CuO .

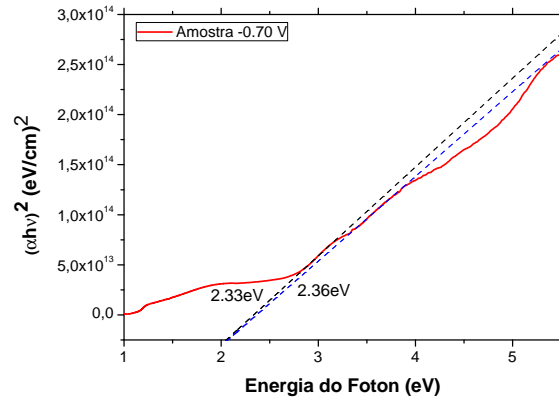


Figura 4.21: *Espectro de absorção para a amostra $-0,70 V$, crescida sob a temperatura de $60^{\circ}C$ a) sem tratamento térmico na fase Cu_2O .*

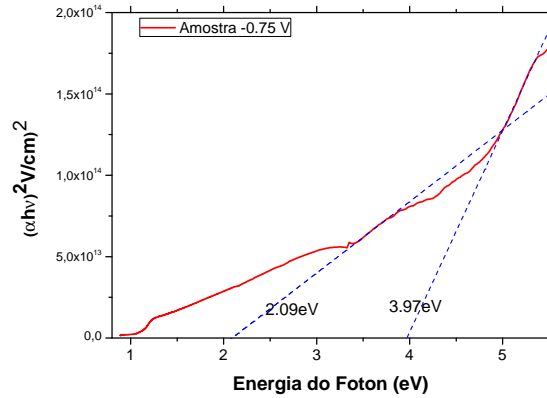


Figura 4.22: *Espectro de absorção para a amostra $-0,75 V$, crescida sob a temperatura de $60^{\circ}C$ a) sem tratamento térmico na fase Cu_2O .*

4.5 Fotoluminescência

A fim de estudar as propriedades ópticas dos depósitos de óxido de cobre, foram feitas medidas de fotoluminescência à temperatura ambiente de todas as amostras depositadas e também medidas variando-se a temperatura para a amostra crescida no potencial de $-0,65V$. As medidas foram realizadas utilizando um laser $He-Cd$ (325 nm) com potência de 24 mW e tomadas no intervalo de 350 a 900 nm .

A Figura 4.23 apresenta os espectros de fotoluminescência para as amostras crescidas a temperatura ambiente, antes do tratamento térmico. Para a realização destas medidas viu-se a necessidade da preparação de uma amostra não dopada com manganês, para posterior comparação entre os espectros obtidos. Pode-se observar no espectro da amostra sem dopagem um pico muito intenso e largo compreendido entre 400 e 700 nm . As emissões nessa região são esperadas para o Cu_2O , pois são devidas às transições excitôni-

cas dos diferentes subníveis da banda de condução para a banda de valência. Neste pico em especial observa-se uma assimetria, na região de menor energia a curva apresenta um comportamento exponencial indicando efeitos de confinamento quântico nas transições excitônicas. Neste caso a recombinação não ocorre para o estado fundamental inicial na banda de valência e sim para um estado de menor energia em um poço de potencial criado por alguma imperfeição na estrutura do material.

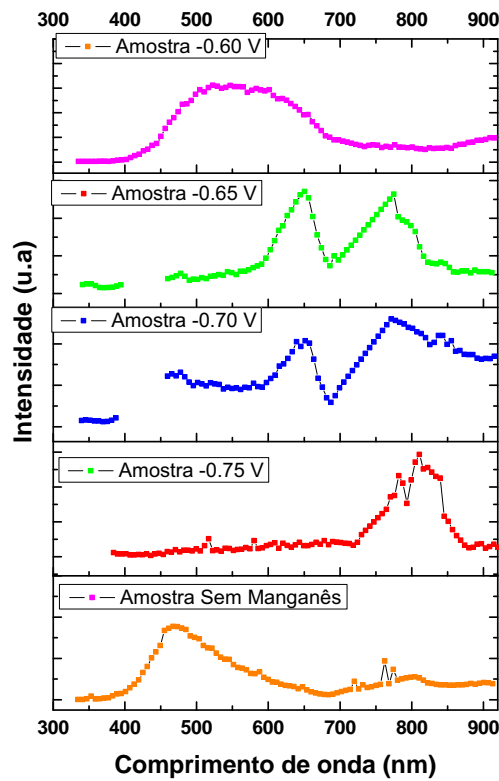


Figura 4.23: *Espectro de fotoluminescência para as amostras crescidas à temperatura ambiente e sem tratamento térmico.*

A amostra crescida no potencial de $-0,60 V$ e dopada com manganês apresenta um pico largo localizado entre 450 e $700 nm$, de menor intensidade que aquele visto na amostra sem manganês, mas que também está relacionado as transições excitônicas do óxido de cobre. As demais amostras não apresentam picos nesta região com estas características.

As amostras depositadas em $-0,65$ e $-0,70 V$ apresentam um pico bem definido em $650 nm$, pode-se notar que ele não aparece para a amostra não dopada, sendo assim, ele poderia indicar a incorporação do manganês na estrutura do óxido de cobre, o que altera os mecanismos de recombinação excitônica [11]. Entretanto, o óxido de cobre também possui uma série de emissões excitônicas nesta região entre 600 e $700 nm$ [69], devido ao gap. Note que, para este comprimento de onda, a energia do fóton associada é muito próxima do valor esperado para o gap do material e àquele obtido através do espectro de absorção na Figura 4.16(a). Tal emissão não ocorreu para as amostras dopadas, crescidas no potencial de $-0,60 V$ e $-0,70 V$. Estas amostras ainda apresentam emissões localizadas na região

entre 700 e 900 nm , elas também podem ser vistas na amostra sem manganês, e mais estreitas e menos intensas na amostra $-0,75 V$, entretanto, não é observada na amostra crescida sob o potencial de $-0,60 V$. Elas estão relacionadas com os éxcitons referentes as vacâncias de oxigênio (V_o) e interstícios de Cu^{2+} , comprovados por EPR, na estrutura do material. A presença de V_o na estrutura do óxido de cobre, está relacionado com as condições de crescimento pobre em oxigênio.

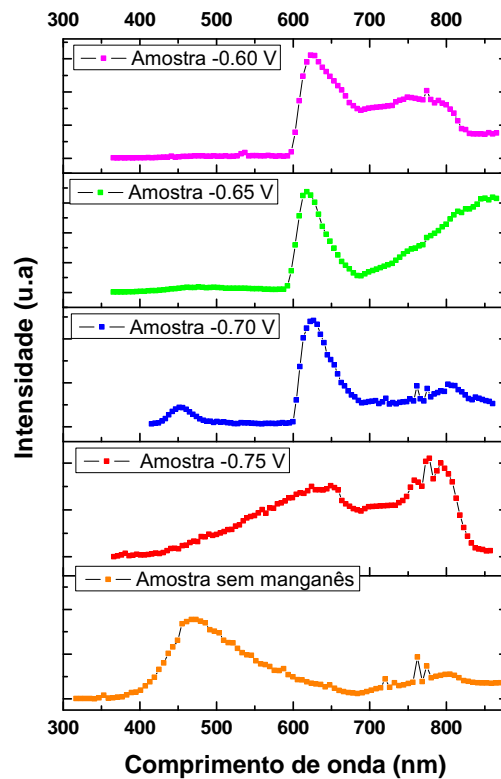


Figura 4.24: *Espectro de fotoluminescência para as amostras crescidas à temperatura de 60 °C e sem tratamento térmico.*

Os espectros de PL para as amostras crescidas à temperatura de $60^{\circ}C$, sem tratamento térmico podem ser vistos na Figura 4.24. Nota-se uma semelhança entre os espectros obtidos para estas amostras e aqueles obtidos para as amostras crescidas a temperatura ambiente. Em ambos, a amostra de óxido de cobre sem manganês apresenta emissão de mesma intensidade devido as transições excitônicas sob efeito de confinamento quântico.

Novamente as amostras dopadas com manganês apresentam picos de emissão excitônica que não são observados para a amostra intrínseca, eles são bem definidos e apresentam-se mais intensos, entretanto, encontram-se deslocados em comparação aos resultados analisados anteriormente, localizados agora na posição $628 nm$. Este aumento na intensidade sugere uma melhoria na qualidade do cristal, como já havia sido discutido perante aos resultados de Raios-X. Outro detalhe que demonstra a melhoria na cristalinidade é o pico apresentando pela amostra $-0,60 V$ nesta posição. Ela, quando depositada à temperatura ambiente, não apresentava este comportamento. As emissões devido as

vacâncias de oxigênio se mantiveram inalteradas.

Após analisados os espectros de fotoluminescência para as amostras crescidas em diferentes potenciais e temperaturas, porém, antes do tratamento térmico, é interessante observar que as bandas de PL coincidem com as energias observadas nos espectros de absorção Uv-Vis. A emissão observada entre 700 e 900 nm centralizada em torno de 770 nm, por exemplo, corresponde a absorção em 1,67 eV mostrada na Figura 4.17(a) para a amostra depositada no potencial de $-0,70$ V.

Medidas de fotoluminescência também foram realizadas para as amostras após o tratamento térmico. Os resultados obtidos para as amostras crescidas à temperatura ambiente e temperatura de $60^{\circ}C$ após o tratamento térmico podem ser vistos nas Figuras 4.25 e 4.26, respectivamente.

Os espectros obtidos para as amostras crescidas à temperatura ambiente, Figura 4.25, após o tratamento térmico são distintos daqueles obtidos anteriormente. Apenas a amostra $-0,60$ V apresenta a emissão localizada entre 600 e 650 nm, mais precisamente em 604 nm. Para as demais, nenhuma emissão é notada nesta região. Ela ainda apresenta outra emissão compreendida na região entre 720 e 900 nm com características que indicam confinamento quântico. Já para amostra $-0,65$ V se observa emissões bem definidas em 795 e 837 nm, ambas relacionadas as vacâncias de oxigênio. As amostras $-0,70$ e $-0,75$ V, entretanto, não apresentam emissões bem definidas.

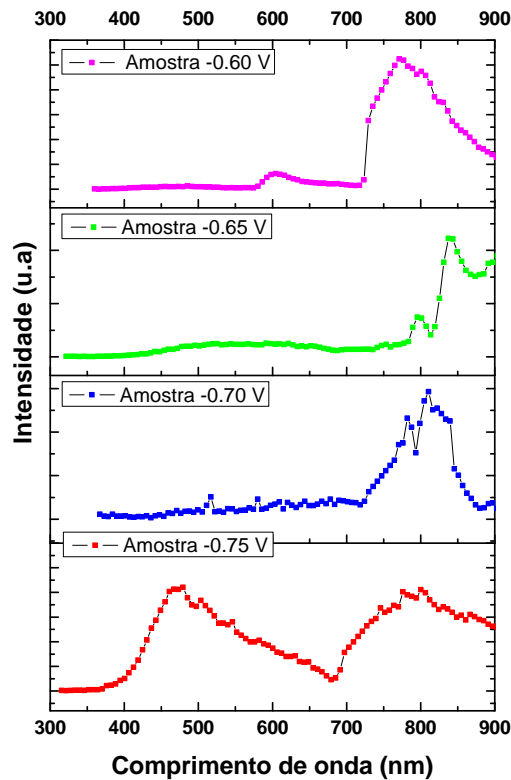


Figura 4.25: *Espectro de fotoluminescência para as amostras crescidas à temperatura ambiente e com tratamento térmico.*

As emissões exibidas nos espectros da Figura 4.26 referem-se as diferentes amostras crescidas à temperatura de $60^{\circ}C$ com tratamento térmico. Observa-se que a amostra sem a dopagem com manganês não apresenta nenhuma emissão na região compreendida pela medida. Além dela, a amostra $-0,75 V$, também não exhibe emissões significativas nesta região. As demais amostras, $-0,60$, $-0,65$ e $-0,70 V$ mostram picos com a mesma forma na região entre 400 e $500 nm$ e que se alongam até $700 nm$, entretanto, deslocados uns dos outros e com intensidades distintas. Eles estão localizados em 500 , 490 e $455 nm$, respectivamente. Comparando estes resultados com aqueles obtidos para as amostras sem tratamento térmico, nota-se que as emissões ocorrem em regiões bastante distintas, de fato, este era um resultado esperado e coerente com os demais, visto que a análise dos difratogramas de Raios-X e os espectros Raman, mostraram fases diferentes para os depósitos após o tratamento térmico. Sendo assim, as emissões mostradas nessa figura são referentes ao CuO e devidas aos defeitos e impurezas presentes na rede cristalina do óxido de cobre do tipo II [70]. Estas amostras ainda apresentam emissões na região entre 700 e $900 nm$.

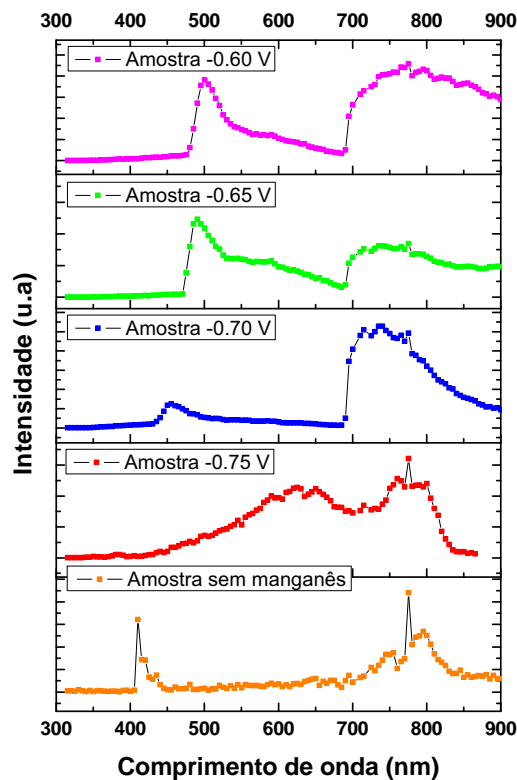


Figura 4.26: *Espectro de fotoluminescência para as amostras crescidas à temperatura de $60^{\circ}C$ e com tratamento térmico.*

Por fim, uma última consideração deve ser feita a respeito dos espectros obtidos. Estes apresentam, para algumas amostras, pequenas emissões na região de baixos comprimentos de onda. É possível observar este comportamento nas amostras crescida sem manganês, sem e com tratamento térmico. E também em algumas que foram dopadas. Pode-se

citar a amostra crescida no potencial de $-0,65\text{ V}$ à temperatura ambiente e sem tratamento térmico, as amostras $-0,65$ e $-0,70\text{ V}$ crescidas sob a temperatura de 60°C sem tratamento térmico e também aquelas que passaram por tratamento térmico: $-0,75\text{ V}$ depositada sob temperatura ambiente e $-0,70\text{ V}$ à temperatura de 60°C . Todas apresentam uma emissão em torno de 450nm que pode ser atribuída a pequenos nanocristais de Cu_2O formados ao longo do processo de crescimento dos filmes.

As imagens de AFM, apresentadas na Figura 4.27, mostram que morfologicamente, as amostras são constituídas por grandes grãos, com diâmetro da ordem de $5\ \mu\text{m}$, entretanto, eles são formados durante a deposição pela sobreposição de grãos muito pequenos, o que pode justificar a emissão na região de 450 nm .

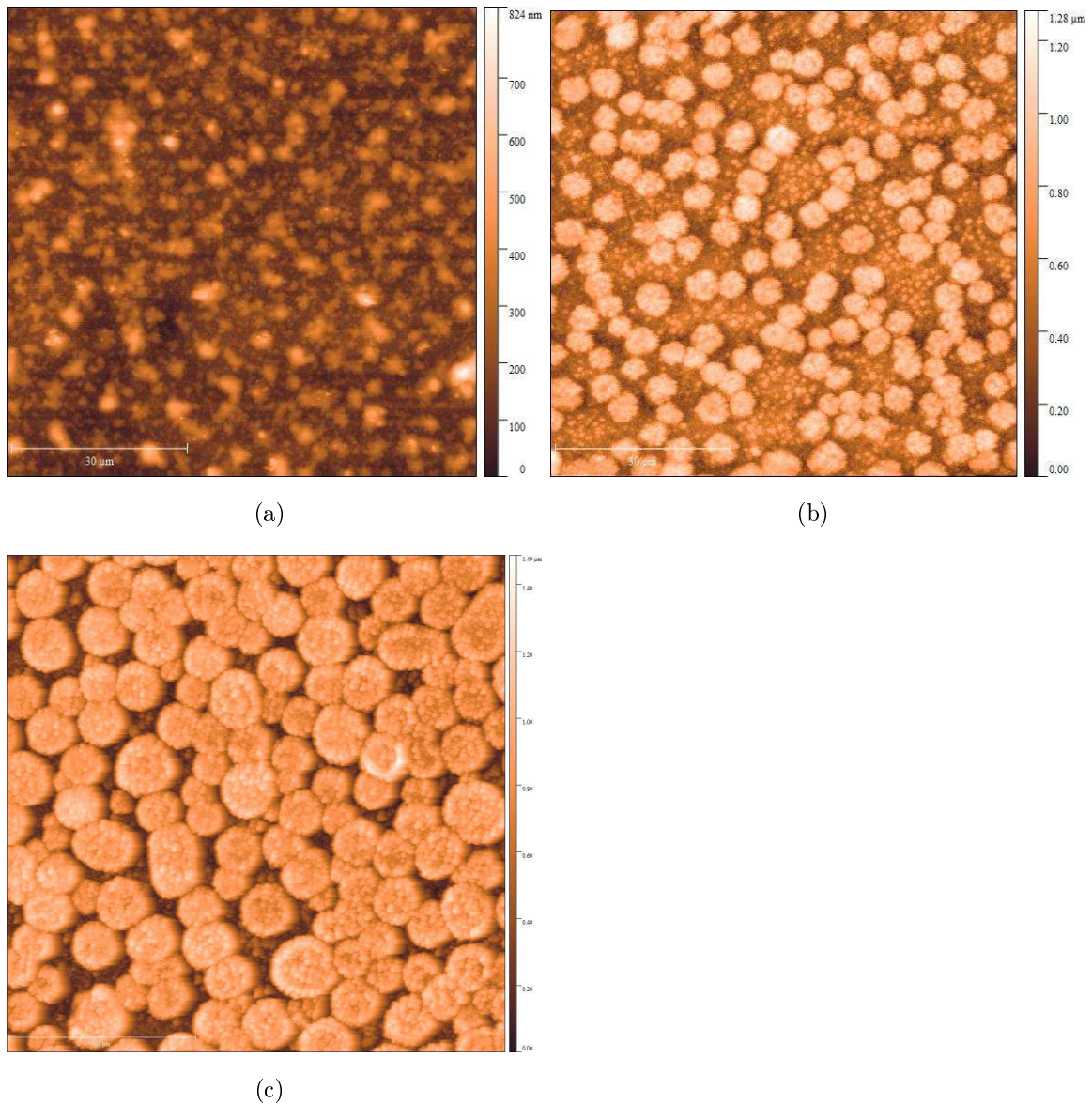


Figura 4.27: Imagens de AFM para as amostras depositadas nos potenciais de a) $-0,60\text{V}$ sob a temperatura de 60°C e sem tratamento térmico, b) $-0,60\text{V}$ sob a temperatura de 60°C e com tratamento térmico e c) $-0,75\text{V}$ sob a temperatura de 60°C e com tratamento térmico.

Ainda sobre as imagens de AFM, pode-se observar a nítida diferença na qualidade morfológica das amostras. Após o tratamento térmico nota-se grãos bem definidos e de tamanho uniforme, enquanto que antes de tratamento térmico, isto não é observado. Aqui não foram apresentadas imagens para todas as amostras depositadas, entretanto, elas possuem um comportamento similar a aquele apresentado pelas amostras mostradas na Figura 4.27, independente da temperatura de crescimento.

Como pode ser visto, a amostra $-0,65 V$ apresenta emissões distintas da amostra não dopada com manganês independente da temperatura de crescimento, o que pode ser um indício da incorporação dos íons de Mn na estrutura do óxido de cobre. Sendo assim, medidas de fotoluminescência em função da temperatura, na região entre 10 e 300 K , foram realizadas para estas amostras. As Figuras 4.28 e 4.29 mostram os espectros obtidos para tais medidas.

Ao observar os espectros, percebe-se que ambos apresentam um comportamento semelhante na região do amarelo, entretanto a emissões para cada amostra encontram-se deslocadas umas das outras. Para a amostra crescida à temperatura ambiente nota-se um pico localizado em torno de $620 nm$, enquanto que para a amostra crescida à $60^{\circ}C$, ele se encontra localizado em $585 nm$. Nos dois espectros também é possível observar uma variação da intensidade PL em função da temperatura.

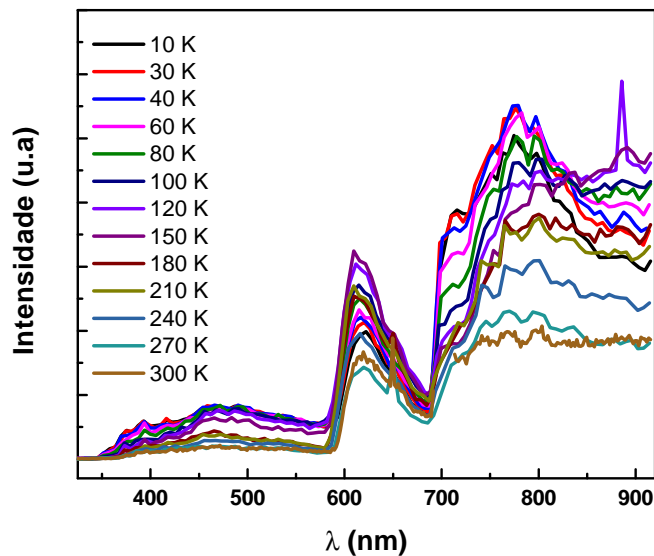


Figura 4.28: *Espectro de fotoluminescência em função da temperatura para a amostras crescidas sob o potencial $-0,65 V$, à temperatura ambiente.*

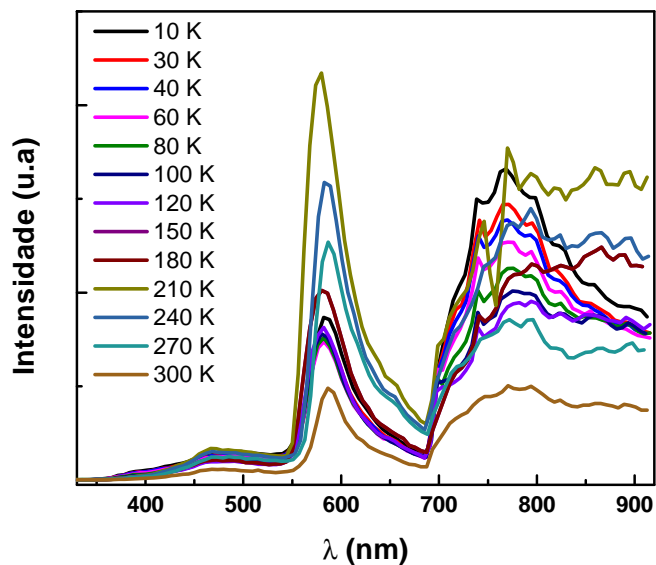


Figura 4.29: *Espectro de fotoluminescência em função da temperatura para a amostras crescidas sob o potencial $-0,65 V$, à temperatura de $60^{\circ}C$.*

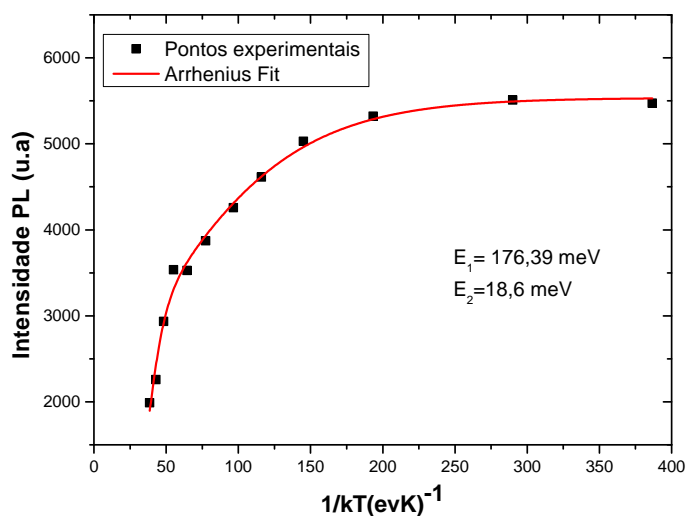


Figura 4.30: *Intensidade PL em função da temperatura, considerando o pico localizado na região entre 700 e $900 nm$ da amostra depositada em $-0,65 V$ em temperatura ambiente.*

A Figura 4.30 apresenta a relação entre a intensidade PL do pico localizado entre 700 e $900 nm$ e a temperatura. Pode-se observar que há uma redução na intensidade do pico de emissão com o aumento da temperatura.

Segundo Krustok [73], a dependência da intensidade das bandas de PL com a temperatura é modulada com duas energias de ativação, e pode ser expressada por

$$I(T) = \frac{I_o}{1 + A_1 \exp\left(\frac{-E_1}{K_B T}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-E_2}{K_B T}\right)} \quad (4.4)$$

onde

I_o é a intensidade PL a $0 K$;

A_1 e A_2 são constantes que descrevem a captura de portadores;

E_1 e E_2 são diferentes energias de ativação, em que E_1 predomina na região de baixa temperatura, $T < 60 K$, e E_2 em regiões de temperaturas mais altas, $T > 60 K$;

K_B é a constante de Boltzmann e

T é a temperatura.

A baixa temperatura, a redução na intensidade PL com o aumento da temperatura, resulta de seções transversais de captura dos transportadores de carga nos centros de recombinação dependentes da temperatura.

Os dados experimentais mostrados na Figura 4.30 foram ajustados segundo a Equação 4.4, e então, foram encontrados os seguintes valores para as energias de ativação: $E_1 = 176,39 meV$ e $E_2 = 18,6 meV$. Tais valores remetem a defeitos presentes na estrutura do material. Para as demais bandas de absorção, as devidas intensidades não se relacionam com a temperatura como previsto pela Equação 4.4 e por isso seus respectivos gráficos foram suprimidos deste texto.

4.6 Espectroscopia De Ressonância Paramagnética

Com o intuito de verificar a dopagem dos filmes finos eletrodepositados, medidas de EPR foram realizadas nas dependências do Instituto de Física da Universidade De Brasília. A técnica de EPR é extremamente sensível a centros paramagnéticos, íons com elétrons desemparelhados, por exemplo, de forma que permite avaliar a presença dos íons de manganês nos depósitos.

As medidas foram realizadas em condições ambiente em um espectrômetro da Bruker EMX Plus, utilizando tubos de quartzo. Elas foram realizadas em frequências características da banda - X e da banda - Q. Os parâmetros de EPR utilizados foram potência de microondas de $100 mW$ e frequência de modulação de campo de $100 KHz$.

Os espectros obtidos encontram-se nas figuras apresentadas nesta seção. Dentre todas as amostras depositadas apenas cinco apresentaram sinal de EPR, são elas:

Amostra $-0,60 V$, crescida à temperatura ambiente, sem tratamento térmico (Figura 4.15);

Amostra $-0,70 V$, crescida à temperatura ambiente, sem tratamento térmico (Figura 4.16);

Amostra $-0,65 V$, crescida à temperatura de $60^\circ C$, sem tratamento térmico (Figura

4.17);

Amostra $-0,70\text{ V}$, crescida à temperatura de 60°C , sem tratamento térmico (Figura 4.18);

Amostra $-0,65\text{ V}$, crescida à temperatura de 60°C , com tratamento térmico (Figura 4.19).

As Figuras 4.31 e 4.32 mostram os espectros para as amostras $-0,60\text{ V}$ e $-0,70\text{ V}$ crescidas a temperatura ambiente e sem tratamento térmico. Para estas amostras as medidas foram feitas na banda-Q, com frequência característica de 35 GHz . Devido a maior frequência do campo oscilante, observa-se que a ressonância ocorre para valores de campo mais altos, entre 11000 e 12000 G .

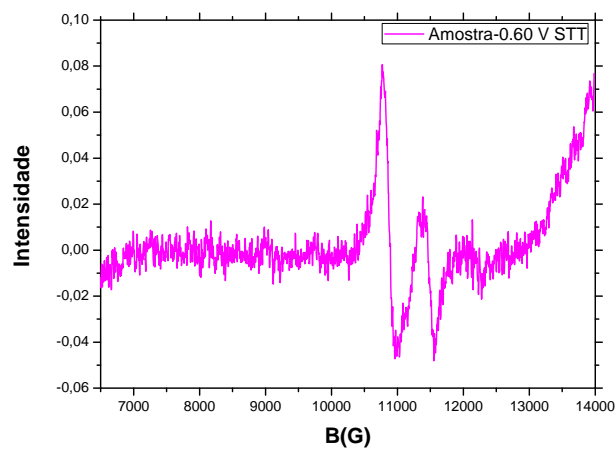


Figura 4.31: *Espectro de EPR para a amostra $-0,60\text{ V}$, crescida à temperatura ambiente, sem tratamento térmico. Medida realizada na banda-Q.*

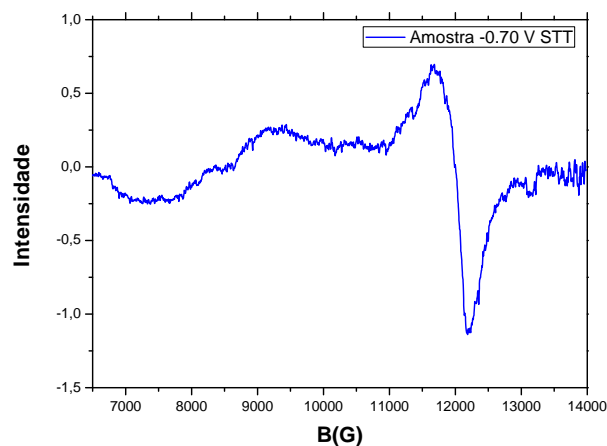


Figura 4.32: *Espectro de EPR para a amostra $-0,70\text{ V}$, crescida à temperatura ambiente, sem tratamento térmico. Medida realizada na banda-Q.*

Nas Figuras 4.33 e 4.34, estão representados os espectros obtidos para as amostras

$-0,65\text{ V}$ e $-0,70\text{ V}$ crescidas a temperatura de 60°C e sem tratamento térmico. Eles foram obtidos em medidas realizadas com frequência de $9,5\text{ GHz}$, onde o campo magnético estático detectado para a condição de ressonância foi de aproximadamente 3400 G .

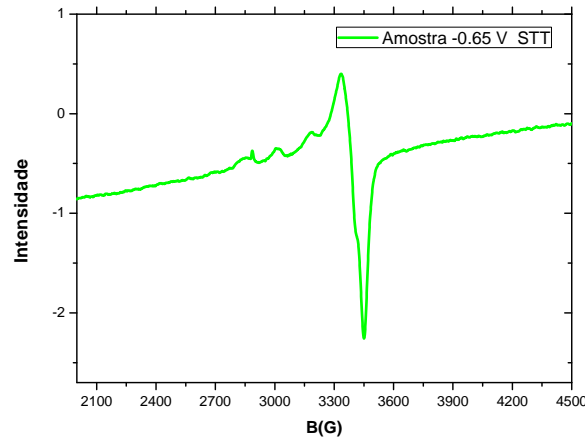


Figura 4.33: *Espectro de EPR para a amostra $-0,65\text{ V}$, crescida à temperatura de 60°C , sem tratamento térmico. Medida realizada na banda-X.*

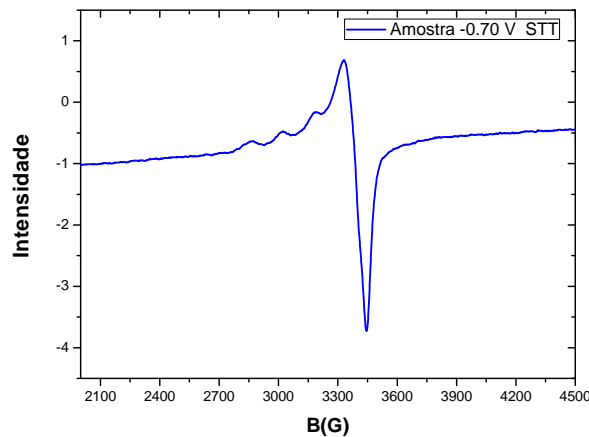


Figura 4.34: *Espectro de EPR para a amostra $-0,70\text{ V}$, crescida à temperatura de 60°C , sem tratamento térmico. Medida realizada na banda-X.*

Como dito na seção 3.4, onde a teoria envolvida na espectroscopia de ressonância paramagnética é discutida, a condição para que haja ressonância é dada por

$$h\nu = g\mu_B B \quad (4.5)$$

Para um elétron livre o valor de g_o é $2,00232$. Porém, para um elétron imerso em um cristal, o valor medido de g mostrará um desvio em relação a g_o , provocado pelo efeito do campo cristalino e a interação spin-órbita. Muitas vezes o valor do fator g fornece um

meio de identificação da espécie paramagnética e permite conhecer o estado fundamental do íon no sistema. Entretanto, para uma análise qualitativa, o valor do campo estático de ressonância também pode ser usado para tal identificação, visto que está relacionado ao fator g do íon através da equação 4.5.

Comparando os valores do campo magnético de ressonância obtidos para todas as amostras com resultados da literatura [68], vê-se que os picos de ressonância apresentados nos espectros são característicos do íon de cobre Cu^{2+} e não dos íons de manganês, como se esperava.

Os átomos intersticiais de cobre são um dos defeitos previstos para a estrutura do óxido de cobre, entretanto, apresentam alta energia de formação [7] de forma que não são abundantes. A maior concentração de defeitos na estrutura deste material é devido as vacâncias de cobre, que geram os portadores de carga aceitadores e o torna um semicondutor do tipo-p. Entretanto, durante o processo de crescimento das amostras, foram utilizados potenciais elevados em relação ao potencial de redução do óxido de cobre ($-0,50V$) e próximos ao potencial de redução do cobre metálico, sendo assim, apesar de o material apresentar a fase Cu_2O , a quantidade de íons de Cu^{2+} presente na amostra aumenta com o potencial de deposição. Quanto maior o potencial utilizado, maior a quantidade de íons de cobre presente na estrutura cristalina. Isto pode ser observado nos espectros, basta notar que quanto mais elevado o módulo do potencial utilizado na deposição, mais intensos são os picos de ressonância. Esta relação também se mostra válida para a temperatura de crescimento, picos mais intensos e bem definidos são apresentados pelas amostras depositadas sob a temperatura de $60^{\circ}C$.

Na Figura 4.32 e mais claramente nas Figuras 4.33 e 4.34 é notável outras bandas além do sinal de maior intensidade. Estas bandas referem-se a estrutura hiperfina do íon de cobre Cu^{2+} . Elas surgem devido aos íons de cobre intersticiais isolados, enquanto que a banda mais intensa é resultado da interação entre os íons Cu^{2+} vizinhos [72].

A Figura 4.35 mostra o espectro de EPR obtido para a amostra depositada no potencial de $-0,65 V$ à temperatura de $60^{\circ}C$ após o tratamento térmico. Nota-se que o pico de ressonância não é bem definido como para as amostras sem tratamento térmico, e ainda é menos intenso que as demais. Isto ocorre pois, o tratamento térmico influencia na estrutura cristalina do óxido de cobre, melhorando sua cristalinidade e reduzindo os defeitos, em consequência, reduzindo a concentração de íons Cu^{2+} presentes no material. Tal fato explicaria porque as amostras, após o tratamento térmico, não apresentam sinal de EPR.

Ainda, com o intuito de verificar se a dopagem com íons de manganês foi eficiente, foram feitas medidas da magnetização em função do campo aplicado e da temperatura para as primeiras amostras a apresentarem sinal de EPR: $-0,60 V$ e $-0,70 V$ crescidas a temperatura ambiente e sem tratamento térmico. Entretanto, as curvas de histerese obtidas não apresentaram resultados relevantes e por isso não foram apresentadas aqui. O resultado obtido para a magnetização em função da temperatura é mostrado na figura

abaixo.

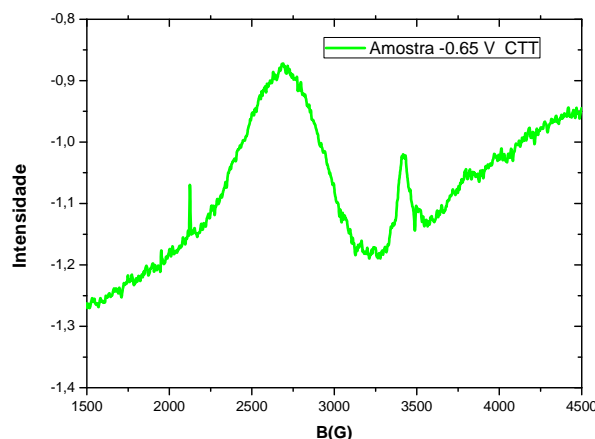


Figura 4.35: *Espectro de EPR para a amostra $-0,65 V$, crescida à temperatura de $60^{\circ}C$, com tratamento térmico. Medida realizada na banda-X.*

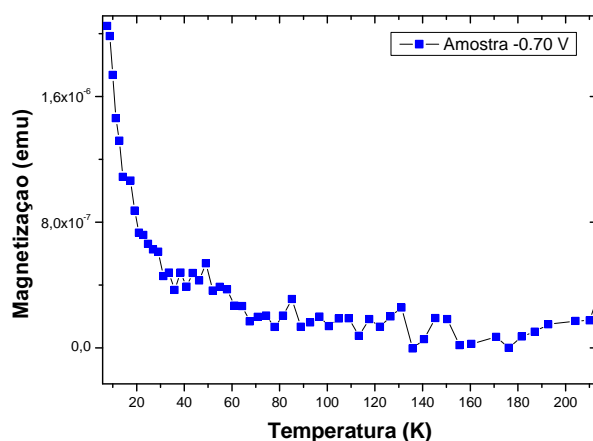


Figura 4.36: *Curva da magnetização em função da temperatura para a amostra $-0,70 V$, crescida em temperatura ambiente e sem tratamento térmico.*

A curva exibida na Figura 4.36 apresenta o resultado para a amostra $-0,70 V$ desconsiderando a contribuição diamagnética do silício. Apenas esta amostra apresentou magnetização diferente de zero para baixos valores de temperatura. Nota-se que a magnetização do material diminui com o acréscimo da temperatura até não apresentar mais ordenamento magnético efetivo, que ocorre a partir de $50K$, entretanto, observa-se uma magnetização mínima devido ao campo magnético aplicado ao longo da medida.

Tal comportamento poderia provar a existência dos íons magnéticos de manganês na estrutura do material, já que o óxido de cobre não possui ordenamento magnético em sua forma intrínseca, entretanto, novas medidas não puderam ser realizadas para averiguar

a reprodutibilidade deste resultado. Sendo assim, não se pode afirmar que a dopagem ocorreu de forma eficaz.

Capítulo 5

Considerações Finais e Perspectivas

A eletrodeposição se mostrou um processo eficiente para a obtenção de depósitos de óxido de cobre de boa qualidade em diferentes condições de deposição. Foi possível obter filmes eletrodepositados deste composto mesmo quando a deposição ocorreu em potenciais distintos daquele considerado o mais eficiente para a redução do óxido de cobre e próximo ao potencial de redução do cobre metálico. E ainda, a técnica possibilitou o crescimento do material em diferentes temperaturas, sem a necessidade de um aparato experimental de difícil manuseio.

Durante o processo de preparação das amostras, viu-se a importância das concentrações utilizadas no eletrólito e como elas influenciaram as propriedades dos depósitos, principalmente a aderência destes sobre o substrato de silício. Chegou-se ao resultado de que a melhor concentração de sulfato de manganês a ser utilizada seria $0,015 M$, tal valor permitiu obter filmes com boas propriedades físicas.

As variações nos parâmetros de deposição influenciaram os resultados das medidas de caracterização, pôde-se observar pelos transientes de corrente a elevação da corrente de deposição com o potencial utilizado e a temperatura do eletrólito. Percebeu-se, através da difratometria de raios-X, uma melhoria na cristalinidade dos depósitos crescidos à temperatura de $60^{\circ}C$. Além disso, foi possível observar que filmes crescidos a potenciais mais negativos, próximo ao potencial de redução do cobre metálico não apresentaram sinal de EPR, o que sugere a redução dos defeitos de cobre intersticial, Cu^{2+} , na estrutura dos depósitos. Além destes filmes, aqueles que passaram por tratamento térmico, a temperatura de $400^{\circ}C$, também não apresentaram sinal, o que pode estar relacionado com a diminuição de defeitos e melhoria da cristalinidade, através do tratamento. Perante aos resultados obtidos, todos os potenciais de deposição utilizados para a deposição das amostras proporcionaram a obtenção de depósitos de boa qualidade, entretanto, aquelas crescidas sob o potencial de $-0,75 V$ não apresentaram sinal de EPR, absorção e fotoluminescência. Dessa forma, poderiam ser descartadas para uma possível continuidade deste trabalho.

O estudo dos difratogramas de raios-X e espectros Raman mostrou que, em termos de qualidade cristalina, as amostras crescidas a partir do eletrólito aquecido em $60^{\circ}C$ e com tratamento térmico podem ser consideradas de melhor qualidade, quando comparadas as

demais. Além disso, a análise destes resultados permitiu concluir que a fase Cu_2O predomina durante o crescimento do depósito, e que este, apesar de policristalino, cresce na direção preferencial (111). Os resultados da difratometria ainda permitem concluir que ao passar por tratamento térmico em condições de temperatura e pressão ambiente, há uma mudança na fase do óxido, apresentando agora o composto CuO . Os resultados mostram que para o tratamento feito a vácuo, tal mudança não acontece. Este fato é extremamente interessante, visto que mostra que a transição entre as duas fases do material é simples e rápida, fornecendo para o mesmo processo de crescimento, depósitos de materiais que apresentam propriedades distintas e que o torna de grande aplicação na pesquisa de novos dispositivos. Além disso, a partir dos resultados da difração de raios-X, viu-se que durante o processo de crescimento, há formação do composto Mn_5O_8 , entretanto, de acordo com a redução da intensidade dos picos de difração, ele se encontra em baixa concentração no depósito formado. Os espectros Raman confirmam os resultados obtidos pela difração de raios-X, além de mostrar que o composto Mn_5O_8 não está uniformemente distribuído ao longo do filme, visto que nenhuma banda dos espectros obtidos estava associada a ele. Além disso, detectou-se que mesmo a fase Cu_2O sendo predominante nos depósitos antes do tratamento térmico, a fase CuO se faz presente em pequena proporção.

A respeito da dopagem do óxido de cobre com manganês, não foi possível obter resultados conclusivos para afirmar que ela ocorreu efetivamente. Os espectros de EPR obtidos apontaram para a presença de íons de cobre Cu^{2+} nos depósitos e não identificou a presença de íons dopantes. Os resultados ainda mostraram que amostras depositadas em potenciais mais negativos e com tratamento térmico devem conter menor quantidade de íons Cu^{2+} , visto que elas não apresentaram sinal de EPR. Além disso, pode-se notar que as amostras $-0,60$ e $-0,75$ V apresentam um sinal bem definido e sem ruídos, o que confirma sua qualidade cristalográfica.

A curva da magnetização em função da temperatura e os espectros de fotoluminescência fornecem um indício de que houve uma mudança na estrutura do material, afinal os resultados das amostras dopadas diferem daqueles obtidos para as amostras não dopadas, entretanto, seriam necessárias medidas adicionais da magnetização para confirmar tal comportamento. Ainda assim, a amostra crescida no potencial de -0.70 V apresenta indícios de que houve a incorporação de átomos de manganês em sua estrutura.

Por fim, após a análise de todos os resultados, vê-se que para um próximo momento seria interessante a realização de novas medidas da magnetização em função da temperatura, além de medidas da magnetização em função do campo externo aplicado, visto que neste primeiro momento não foram obtidos resultados conclusivos sobre tal comportamento. Além disso, é de grande importância que medidas elétricas sejam realizadas, visto que boas propriedades elétricas são pré-requisitos essenciais na aplicação em dispositivos. Ainda, tem-se o desejo de estabelecer uma relação ente a concentração dos íons de manganês e o potencial de deposição utilizado. E também propor uma aplicação dos filmes obtidos em dispositivos baseados em materiais semicondutores magnéticos diluídos.

Referências Bibliográficas

- [1] N. Sanchez, S. Gallego, and M. C. Munoz, “*Magnetic states at the oxygen surfaces of ZnO and Co-doped ZnO*”, Physical Review Letters, vol.101, no. 6, pp. -, Aug 8, 2008.
- [2] D. P. Joseph, T. P. David, S. P. Raja et al., “*Phase stabilization and characterization of nanocrystalline Fe-doped Cu₂O*”, Materials Characterization, vol. 59, no. 8, pp. 1137-1139, Aug, 2008.
- [3] M.R. Johan, M.S. Mohd Suan, N.L. Hawari, H.A. Ching, Int. J. Electrochem. Sci. 6 6094(2011).
- [4] X. F. Han, K. H. Han, and M. Tao, “*n-Type Cu₂O by Electrochemical Doping with Cl*”, Electrochemical and Solid State Letters, vol. 12, no.4, pp. H89-H91, 2009.
- [5] M. Hara, T. Kondo, M. Komoda et al., “*Cu₂O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation*”, Chemical Communications, no. 3, pp. 357-358, 1998.
- [6] S. T. Shishiyanu, T. S. Shishiyanu, and O. I. Lupan, “*Novel NO₂ gas sensor based on cuprous oxide thin films*”, Sensors 62 and Actuators B-Chemical, vol. 113, no. 1, pp. 468-476, 2006.
- [7] R. G. Delatorre, M. L. Munford, R. Zandonay et al., “*p-type metal-base transistor*”, Applied Physics Letters, vol. 88, no. 23, pp. -, Jun 5, 2006.
- [8] A.A. Ogwu, E. Bouquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan, F. Placido, J. Acta Mater. 53, 5151–5159, 2005.
- [9] M. Wei, N. Braddon, D. Zhi et al., “*Room temperature ferromagnetism in bulk Mn-doped Cu₂O*”, Applied Physics Letters, vol. 86, no. 7, pp. Feb 14, 2005.
- [10] S. N. Kale, S. B. Ogale, S. R. Shinde et al., “*Magnetism in cobalt-doped Cu₂O thin films without and with Al, V, or Zn codopants*”, Applied Physics Letters, vol. 82, no. 13, pp. 2100-2102, Mar 31, 2003.
- [11] Y. L. Liu, S. Harrington, K. A. Yates et al., “*Epitaxial, ferromagnetic Cu_{2x}Mn_xO films on (001) Si by near-room-temperature electrodeposition*”, Applied Physics Letters, vol. 87, no. 22, pp. -, Nov 28, 2005.

- [12] J. Antony, Y. Qiang, M. Faheem et al., “*Ferromagnetic semiconductor nanoclusters: Co-doped Cu₂O*”, Applied Physics Letters, vol. 90, no. 1, pp. -, Jan 1, 2007.
- [13] L. Q. Pan, H. Zhu, C. F. Fan et al., “*Mn-doped Cu₂O thin films grown by rf magnetron sputtering*”, Journal of Applied Physics, vol. 97, no.10, pp. -, May 15, 2005.
- [14] Y. F. Tian, J. J. Antony, R. Souza et al., “*Zeeman Splitting-Induced Positive Magnetoresistance in Co-Doped ZnO and Co-Doped Cu₂O Ferromagnetic Nanoparticles*”, Ieee Transactions on Magnetics, vol. 44, no.11, pp. 2712-2714, Nov, 2008.
- [15] S. Ishizuka, and K. Akimoto, “*Control of the growth orientation and electrical properties of polycrystalline Cu₂O thin films by group-IV elements doping*”, Applied Physics Letters, vol. 85, no. 21, pp. 4920-4922, Nov 22, 2004.
- [16] Y. P. Zhang, L. Q. Pan, H. Zhu et al., “*Fabrication and characterization of Mn-doped Cu₂O thin films grown by RF magnetron sputtering*”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 320, no. 23, pp. 3303-3306, Dec, 2008.
- [17] N. Kikuchi, K. Tonooka, and E. Kusano, “*Mechanisms of carrier generation and transport in Ni-doped Cu₂O*”, Vacuum, vol. 80, no. 7, pp. 756-760, May 31, 2006.
- [18] M. Ivill, M. E. Overberg, C. R. Abernathy et al., “*Properties of Mndoped Cu₂O semiconducting thin films grown by pulsed-laser deposition*”, Solid-State Electronics, vol. 47, no. 12, pp. 2215-2220, Dec, 2003.
- [19] A. K. Pradhan, K. Zhang, S. Mohanty et al., “*High-temperature ferromagnetism in pulsed-laser deposited epitaxial (Zn,Mn)O thin films: Effects of substrate temperature*”, Applied Physics Letters, vol. 86, no. 15, pp. -, Apr 11, 2005.
- [20] M. Sieberer, J. Redinger, and P. Mohn, “*Electronic and magnetic structure of cuprous oxide Cu₂O doped with Mn, Fe, Co, and Ni: A densityfunctional theory study*” Physical Review B, vol. 75, no. 3, pp. -, Jan, 2007.
- [21] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao et al., “*Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-63 doped ZnO*”, Nature Materials, vol. 2, no. 10, pp. 673-677, Oct, 2003.
- [22] L. C. Olsen, R. C. Bohara, M. W. Urie, Applied Physics Letters 34 47-49 (1979).
- [23] Vieira, P.V.C. “*Deposição e caracterização de filmes de óxido de cobre por spray pirólise*”, Universidade Federal de Sergipe, 2014.
- [24] Valladares, L.S et al. “*Crystallization and electrical resistivity of Cu₂O and CuO obtained by thermaloxidation of Cu thin films on SiO₂ Si substrates*”. [S.I]: Thin Solid Films, v.520, 2012. 6368-74 p.

- [25] Ramos, M.C., "*Estudo das propriedades estruturais e da dinâmica de nucleação do óxido de cobre nanoestruturado produzido por mecanossíntese*", Universidade Federal do Amazonas, 2014.
- [26] Stenger, V., "*Rugosidade Superficial de Camadas Eletrodepositadas de Óxido de Cobre*", Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.
- [27] L. Wang , M. Tao, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 248-250 (2007).
- [28] Brandt, I.S., "*Propriedades relacionadas às vacâncias de Cu em filmes eletrodepositados de Cu₂O e emissão de pares pósitron-elétron correlacionados de superfícies.*", Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.
- [29] C. Kittel, "*Introdução à Física do Estado Sólido*", 8a ed., Rio de Janeiro: John Wiley e Sons, Inc, 2006.
- [30] W.D, C., "*Materials Science and Engineering An Introduction*". Seventh Edition, ed. J.W.S. Inc (2007). xi, xii, 14, 15, 18, 20, 21
- [31] H. Ibach, and H. Lüth, "*Solid-State Physics*", 2a ed., Berlim: Springer, 1995.
- [32] H. OHNO, *Science* 281 (1998) 951. xii, 22, 29
- [33] J. K. Furdyna, *Journal of Applied Physics* 64(4) R29-R64 (1988). xiii, xiv, 22, 23, 32, 33, 35, 36, 55.
- [34] H. Munekata, et al: *Phys.Rev. Lett.* 63,1849,1989
- [35] H. Ohno, et al; *Appl. Phys. Lett*, 69, 363, 1996.
- [36] T. Dietl, et al; *Phys. Rev. B* 55, R3347 , 1997.
- [37] K.Wang, R, et al; *AIP Conf. Proc.* 772, 333, 2005.
- [38] A. H. Macdonald, et al; *Nature Materials*, 2005.
- [39] B. I. Shklovskii, A. L. Efros., "*Electronic Properties of Doped Semiconductors*", Springer-Verlag, 1984.
- [40] N. F. Mott, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1(1), 1-17, 1968.
- [41] J. Singleton, "*Band theory and electronic properties of solids*", Oxford ; New York: Oxford University Press, 2001.
- [42] J. P. Han, M. R. Shen, W. W. Cao et al., "*Hopping conduction in Mndoped ZnO*", *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 1, pp. 67-69, Jan 6, 2003.
- [43] Tumelero, M. A., "*Desenvolvimento de um sistema de transporte de carga em função da temperatura em semicondutores*", Universidade Federal De Santa Catarina, 2010.

- [44] M. L. Peres, "*Localização de Anderson e Transição Metal-Isolante em Filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$* ", Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo / SP, 2008.
- [45] C. Zener, Phys. Rev. B 81, 1950.
- [46] Pasa, A.A.,Munford, M.L. "*Electrodeposition*".
- [47] A. A. Pasa, W. Schwarzacher, Physica Status Solidi A ,173, 73, 1999.
- [48] M. L. Munford, F. Maroun, R. Cortes, P. Allongue, A. A. Pasa, Surface Science 537, 95, 2003.
- [49] Schervenski, A.Q., "*Ligas Metálicas de Cu-Ni Eletrodepositadas em Silício*", Unversidade de Santa Catarina, 2000.
- [50] S. Leopold, "*In – situ Studies of Spontaneous Potential Oscillations during Electrochemical Deposition of Copper and Cuprous Oxide*". Tese, University of Uppsala, Suécia, 2003
- [51] J. A. Switzer, B. M. Maune, E. R. Raub, E. W. Bohannon, Journal of Physical Chemistry B 103, 395-398, 1999.
- [52] Warren, B. E., "*X-Ray Diffraction*". s.l.: Courier Dover Publications, 1969.
- [53] Guimarães, L.M., "*Perfis de espalhamento Raman ressonante em estruturas unidimensionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmente enriquecidos*", Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.
- [54] Ribeiro, R.R., "*Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica de onda contínua e pulsada em polio(o-metoxianilina)*",Universidade de São Paulo, 2002.
- [55] Guedes K.J., TD, "*Estudos de Terras Raras e Urânio em Fluoretos por meio de Ressonância Paramagnética Eletrônica*". Julho/2000.
- [56] Bathista e Silva, A.L.B., "*Determinação da estrutura Hiperfina do Marcador Spin 16-PC e do Cr^{3+}* ". Instituto de Física de São Paulo, acesso em 10/01/2017.
- [57] Donosco, J.P e Barberis, G.E., "*Descrição quântica de espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica*", Revista Brasileira de Ensino de Física", vol. 19, no.1, março, 1997.
- [58] J.-M. Spaeth, J.R. Niklas, R.H. Bartram, "*Structural Analysis of Point Defects in Solids*", Springer Series in Solid-State Sciences 43, 1992.
- [59] Isaías Ferreira da Silva, "*Espectroscopia De Fotoluminescência*", Notas de aula, 2000.
- [60] J. I. Pankove, "*Optical Processes in Semiconductors*", Prentice-Hall, 1971.

- [61] D. Powell, A. Compaan, J.R. Macdonald, R.A. Forman, J. Phys. Rev.B 12 20–25, 1975.
- [62] F.S Covre, "*Estudo das propriedades ópticas de filmes finos e poços quânticos de GaAsPN/GaPN*", Universidade Federal de São Carlos, 2016.
- [63] Iryna Markevich, Tetyana Stara, Larysa Khomenkova, Volodymyr Kushnirenko, Lyudmyla Borkovska, "*Photoluminescence engineering in polycrystalline ZnO and ZnO-based compounds*", AIMS Materials Science, 508-524, 2016.
- [64] Y. L. Liu, S. Harrington, K. A. Yates, M. Wei, M. G. Blamire, J. L. MacManus-Driscoll, and Y. C. Liu, "*Epitaxial, ferromagnetic $Cu_{2-x}Mn_xO$ films on (001) Si by near room temperature electrodeposition*", Applied Physics Letters 87, 222108, 2005.
- [65] Funda Aksoy Akgul, Guvenc Akgul, Nurcan Yildirim, Husnu Emrah Unalan, Rasit Turan, "*Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films*", Materials Chemistry and Physics, Volume 147, Issue 3, 987–995, 2014.
- [66] Anshu Singhal, "*Copper(I) Oxide Nanocrystals – One Step Synthesis, Characterization, Formation Mechanism, and Photocatalytic Properties.*", European Journal of Inorganic Chemistry, 2013.
- [67] K. Siraj, "*Microstructural and optical properties of dysprosium doped copper oxide thin films fabricated by pulsed laser deposition technique*", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Volume 27, 8197–8205, 2016.
- [68] M. Purnimaa, Avula Edukondalua,b, K. Siva Kumara,b, Syed Rahmana, "*EPR and Optical Absorption Studies of Cu^{2+} in Boro-Arsenate Glasses*", Materials. Research, vol.20 no.1 São Carlos, 2016.
- [69] Kajari Das, Shailesh N. Sharma, Mahesh Kumar, and S. K. De, "*Luminescence properties of the solvothermally synthesized blue light emitting Mn doped Cu_2O nanoparticles*", Journal of Applied Physics, 2010.
- [70] Xinhong Zhao, Peng Wang, Zaoxue Yan, Naifei Ren, "*Room temperature photoluminescence properties of CuO nanowire arrays*", Optical Materials, Volume 42, 544–547, 2015.
- [71] Matthias Augustin, "*Manganese oxide phases and morphologies: A study on calcination temperature and atmospheric dependence.*" Beilstein J. Nanotechnol, 6, 47–59, 2015.
- [72] Anderson J. Pereira, Joaquim P. Gomes, Guilherme F. Lenz, Ricardo Schneider, Juliano Alexandre Chaker, Paulo Eduardo Narciso de Souza, and Jorlandio Francisco Felix, "*Facile Shape-Controlled Fabrication of Copper Nanostructures on*

Borophosphate Glasses: Synthesis, Characterization, and Their Highly Sensitive Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Properties". J. Phys. Chem. C, 120 (22), pp 12265–12272, 2016.

- [73] Jüri Krustok, Heikki Collan, Kari Hjelt "*Does the low-temperature Arrhenius plot of the photoluminescence intensity in CdTe point towards an erroneous activation energy?*", J. Appl. Phys., Vol. 81, No. 3, 1997.