

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

CARLIANA MELLO SOUZA

**ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO CUPROSO SOBRE
ELETRODOS DE OURO**

Bagé

2021

CARLIANA MELLO SOUZA

**ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO CUPROSO SOBRE
ELETRODOS DE OURO**

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

Orientador: Prof. Dr. André Gundel

Bagé

2021

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

S729e Souza, Carliana Mello

Eletrodeposição de filmes finos de óxido cuproso sobre
eletrodos de ouro / Carliana Mello Souza.

83 p.

Dissertação(Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2021.

"Orientação: André Gündel".

1. Eletrodeposição. 2. Óxido cuproso. 3. Filmes finos de
Cu₂O. 4. Filmes finos. I. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Pampa

CARLIANA MELLO SOUZA

ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO CUPROSO SOBRE CDTRODOS DE OURO

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

Dissertação defendida e aprovada em: 30 de Abril de 2021.

Banca examinadora:

Prof. Dr. André Gundel
Orientador
UNIPAMPA

Prof. Dr. Rafael Domingues Della Pace
UFSM

Prof. Dr. Allan Seeber
UNIPAMPA



Assinado eletronicamente por **ANDRE GUNDEL, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 02/05/2021, às 16:10, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ALLAN SEEBER, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 03/05/2021, às 17:50, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0515629** e o código CRC **6FD363A3**.

Dedico este Trabalho àqueles que mais amo no mundo:

Meus pais, Vera e Ivalmir, pessoas simples que não tiveram oportunidade de estudar, mas que não mediram esforços para que vitórias como esta se tornassem possíveis.

Minhas irmãs, Darliana que é meu maior exemplo nessa vida, e Luciane minha super apoiadora.

Francisco, meu amor e grande incentivador, incondicionalmente sempre ao meu lado em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

À **Universidade Federal do Pampa** (Unipampa), pela formação e por toda infraestrutura disponibilizada. Considero-me privilegiada, pois em meio a uma pandemia e com um governo que incentiva o negacionismo à ciência, critica e desvaloriza as universidades públicas, tive a honra de frequentar um curso de pós-graduação em uma universidade pública, com ensino gratuito e de qualidade, e por meio deste Trabalho poderei contribuir para a pesquisa científica no país.

Ao Prof. Dr. **André Gündel**, por ter me recebido como sua aluna de mestrado. Por toda a orientação, apoio, paciência e o imenso aprendizado. Obrigada pela confiança e por toda infraestrutura proporcionada.

Ao **Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais** (PPCEM) pela possibilidade de execução deste Trabalho.

A todos os **professores** do PPCEM e aos **professores** participantes da banca examinadora de qualificação por suas importantes contribuições. Agradeço em especial ao Prof. Dr. **Wladimir Hernandez Flores**, pela sua colaboração na obtenção de resultados do Trabalho, e ao Prof. Dr. **Alexandre Ferreira Gálio**, por seu apoio frente à Coordenação do curso e pelas sugestões como membro da comissão examinadora de qualificação.

Ao **Leonardo Ribeiro** e à Técnica de Laboratório **Adriane Hirdes** pelo auxílio na execução da parte experimental da pesquisa.

Agradeço também aos **colegas de curso** da primeira turma do PPCEM, aos **colegas de trabalho** da Coordenadoria de Infraestrutura da Unipampa e aos meus **familiares** e **amigos** que me auxiliaram de forma direta ou indireta durante o curso e o desenvolvimento deste Trabalho.

RESUMO

Com a crescente demanda energética mundial, e com o altíssimo potencial de utilização da energia solar para suprir essa demanda, a procura por um material que seja de baixo custo e eficiente na conversão de energia do sol, tem sido o foco de interesse de muitas pesquisas. O óxido cuproso (Cu_2O) é um material abundante, não tóxico e que tem sido amplamente considerado para o uso em células solares, pois pode cumprir os pré-requisitos de custo e eficiência buscados. Neste Trabalho, foram produzidos filmes finos de Cu_2O , por meio da técnica de eletrodeposição, que consiste no crescimento de determinado material, sobre um substrato sólido, através de reações eletroquímicas. Para eletrodeposição dos filmes, empregou-se o método potenciostático com três eletrodos. O substrato utilizado foi ouro, com orientação cristalográfica (111), adquirido a partir de discos compactos graváveis de fácil obtenção e acessíveis economicamente. Os parâmetros de síntese e deposição foram definidos com base em relatos já publicados e experimentos realizados em laboratório, sendo depositadas amostras com diferentes potenciais de deposição em eletrólitos de pHs próximos a 9, 10 e 12. Na caracterização dos filmes produzidos, foram realizadas investigações da morfologia das camadas, por meio de imagens de microscopia de força atômica, da estrutura cristalina, mediante a técnica de difratometria de raios X, e para identificação do tipo de semicondutor formado e avaliação da estabilidade fotoeletroquímica, realizaram-se medidas fotoeletroquímicas. Os resultados obtidos para as caracterizações de microscopia de força atômica e difrações de raios X, mostraram a formação de filmes finos de Cu_2O de boa qualidade, uniformes e com boa aderência ao substrato, com provável formação de grãos octaédricos e em transição para cúbicos, com orientação preferencial dos cristais nas direções (111) e (200), dependentes do pH e potencial de eletrodeposição utilizado. As medidas fotoeletroquímicas revelaram a presença predominante de portadores de carga do tipo-p e, considerando os parâmetros utilizados, a maior parte dos semicondutores produzidos demonstrou ser estável fotoeletroquimicamente. Dessa maneira, é possível considerar os filmes de Cu_2O produzidos, para o uso como camadas de absorção de energia em células solares formadas pela junção de semicondutores do tipo p-n.

Palavras-chave: Eletrodeposição. Óxido cuproso. Filmes de Cu_2O . Filmes finos.

ABSTRACT

With the growing global energy demand, and with the extremely high potential of using solar energy to supply this demand, the search for a material that is low cost and efficient in converting solar energy, has been the focus of interest for many researches. Cuprous oxide (Cu_2O) is an abundant, non-toxic material that has been widely considered for use in solar cells, as it can meet the cost and efficiency prerequisites sought. In this work, thin films of Cu_2O were produced, using the electrodeposition technique, which consists of the growth of a certain material, on a solid substrate, through electrochemical reactions. For electrodeposition of the films, the potentiostatic method with three electrodes was used. The substrate used was gold, with crystallographic orientation (111), acquired from easily obtainable and economically accessible recordable compact discs. The parameters of synthesis and deposition were defined based on reports already published and experiments carried out in the laboratory, with samples deposited with different deposition potentials in electrolytes of pHs close to 9, 10 and 12. In the characterization of the produced films, investigations of the morphology of the layers, using atomic force microscopy images, of the crystalline structure, using the X-ray diffractometry technique, and to identify the type of semiconductor formed and evaluate the photoelectrochemical stability, photoelectrochemical measurements were performed. The results obtained for the characterization of atomic force microscopy and X-ray diffractions, showed the formation of Cu_2O thin films with good quality, uniform and with good adhesion to the substrate, with probable formation of octahedral and in transition to cubic grains, with preferential orientation of the crystals in the directions (111) and (200), depending on the pH and electrodeposition potential used. The photoelectrochemical measurements revealed the predominant presence of p-type load carriers and, considering the parameters used, most of the semiconductors produced proved to be photoelectrochemical stable. In this way, it is possible to consider Cu_2O films produced, for use as energy absorption layers in solar cells formed by the junction of semiconductors of the p-n type.

Keywords: Electrodeposition. Cuprous oxide. Cu_2O films. Thin films.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (a) Estrutura cristalina cúbica e (b) estrutura cristalina monoclinica	19
Figura 2 - (a) Representação da célula unitária e (b) estrutura cristalina do Cu_2O	20
Figura 3 - Esquema de célula eletroquímica com três eletrodos acoplada a um potenciostato	23
Figura 4 - Transientes de corrente para filmes de Cu_2O depositados em diferentes potenciais	24
Figura 5 - Voltametria cíclica, onde Ox representa a espécie oxidada, Red a espécie reduzida e n_e^- o número de elétrons envolvidos	26
Figura 6 - Variação na relação de picos, com alteração da concentração de Cu_2SO_4 no eletrólito, para potenciais de - 0,3, - 0,5 e - 0,6 V	29
Figura 7 - Relação entre os grãos da estrutura cristalina e a orientação de crescimento do Cu_2O	29
Figura 8 - Número de publicações sobre Cu_2O no período 2011-2020, de acordo com a plataforma <i>Science Direct</i>	31
Figura 9 - Constituição do CD-R.....	35
Figura 10 - Esquema da metodologia do trabalho.....	37
Figura 11 - Esquema de preparação de CDtrodos	38
Figura 12 - Esquema de preparação das soluções eletrolíticas.....	39
Figura 13 - Esquema dos componentes necessários para o aparato experimental de eletrodeposição	40
Figura 14 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Cobre-Água a 25°C.....	42
Figura 15 - Esquema de difração de raios X em rede cristalina	45
Figura 16 - Difratômetro de raios X, Rigaku - Última IV	46
Figura 17 - Representação do funcionamento de um microscópio de força atômica.....	47

Figura 18 - Microscópio de força atômica Agilent, modelo 5500	48
Figura 19 - Aparato experimental utilizado para medidas fotoeletroquímicas	49
Figura 20 - Representação dos pulsos gerados para acionamento da lâmpada	49
Figura 21 - Voltametrias cíclicas típicas com velocidade de varredura de 20 mV/s e soluções de pHs ~ 9, ~ 10 e ~ 12.....	52
Figura 22 - Transientes de corrente na eletrodeposição de filmes de Cu ₂ O em diferentes pHs	54
Figura 23 - Estimativa de espessuras calculadas para os filmes de Cu ₂ O.....	56
Figura 24 - Difrátogramas de raios X para os filmes produzidos em diferentes potenciais e pHs	57
Figura 25 - Relação entre as intensidades dos picos (111) e (200) em função do potencial de deposição	59
Figura 26 - Imagem de AFM da superfície do CDtrodo. (a) Imagem bidimensional e (b) Imagem tridimensional	61
Figura 27 - Imagem de AFM de amostra de Cu ₂ O eletrodepositado sobre as trilhas do substrato	61
Figura 28 - Imagens de AFM bidimensionais (à esquerda) e tridimensionais (à direita) da superfície de filmes de Cu ₂ O eletrodepositados em eletrólito com pH ~ 9.....	63
Figura 29 - Imagens de AFM bidimensionais (à esquerda) e tridimensionais (à direita) da superfície de filmes de Cu ₂ O eletrodepositados em eletrólito com pH ~ 10.....	64
Figura 30 - Imagem de AFM bidimensional (à esquerda) e tridimensional (à direita) da superfície de filme de Cu ₂ O eletrodepositados em potencial de - 0,30 V e eletrólito de pH ~ 12	65
Figura 31 - Rugosidades quadráticas médias (RMS) dos filmes de Cu ₂ O eletrodepositados .	66
Figura 32 - Medidas de corrente fotoeletroquímica para os filmes de Cu ₂ O eletrodepositados	68
Figura 33 - Medidas de corrente fotoeletroquímica para filmes depositados em pH ~ 9	69

Figura 34 - Medidas de corrente fotoeletroquímica para filmes depositados em pH ~ 10	70
Figura 35 - Medidas de corrente fotoeletroquímica para filmes depositados em pH ~ 12	71
Figura 36 - Difractogramas de raios X antes e após medidas fotoeletroquímicas	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros utilizados na eletrodeposição de filmes finos de Cu_2O	53
Tabela 2 - Picos de difração e orientações cristalográficas do Au e Cu_2O	58
Tabela 3 - Tamanhos de cristalitos para amostras depositadas em - 0,24 V e diferentes pHs	60
Tabela 4 - Estabilidade fotoeletroquímica dos filmes de Cu_2O eletrodepositados.....	73
Tabela 5 - Preservação estrutural das amostras a partir da relação entre intensidades dos picos de DRX.....	76

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

- Å** - Ångström
- AFM** - Atomic Force Microscope
- Au** - Ouro
- AZO** - Óxido de Zinco dopado com alumínio
- CE** - Contraeletrodo
- CD-R** - Compact Disc - Recordable
- Cu** - Cobre
- Cu₂O** - Óxido cuproso
- CuO** - Óxido cúprico
- CV** - Cyclic Voltammetry
- DC** - Direct Current
- DFT** - Density Functional Theory
- DRX** - Difractometria de Raios X
- ER** - Eletrodo de Referência
- ET** - Eletrodo de Trabalho
- eV** - Elétron-volt
- FTO** - Índium tin oxide
- ITO** - Fluorine-doped tin oxide
- mA** - Miliampere
- mV** - Milivolt
- nm** - Nanômetros
- PET** - Polietileno tereftalato
- PEC** - Photoelectrochemical
- pH** - Potencial Hidrogeniônico
- RF** - Radio Frequency
- RMS** - Root mean square roughness
- SCE** - Saturated Calomelan Electrode

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. Objetivos	17
1.1.1. Objetivo Geral	17
1.1.2. Objetivos Específicos	17
1.2. Organização do Trabalho	17
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1. Óxidos de Cobre	19
2.1.1. Propriedades do Cu₂O	20
2.2. Eletrodeposição	22
2.3. Voltametria Cíclica	24
2.4. Espessura de camadas eletrodepositadas	26
2.5. Filmes finos de Cu₂O por eletrodeposição	27
2.5.1. Cu₂O do tipo-p	31
2.5.3. Substratos para eletrodeposição do Cu₂O	34
2.5.3.1. Eletrodos de ouro de discos compactos graváveis	35
3. METODOLOGIA	37
3.1. Produção de filmes finos de Cu₂O	38
3.1.1. Preparação do substrato	38
3.1.2. Preparação das soluções eletrolíticas	39
3.1.3. Célula Eletroquímica	40
3.1.4. Voltametrias Cíclicas	41
3.1.5. Eletrodeposição dos filmes de Cu₂O	43

3.1.6. Cálculo estimativo de espessuras.....	43
3.2. Técnicas de caracterização	44
3.2.1. Difratomias de raios X.....	44
3.2.2. Microscopia de força atômica.....	46
3.2.3. Medidas fotoeletroquímicas.....	48
4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	51
4.1. Voltametrias cíclicas.....	51
4.2. Transientes de corrente na deposição.....	53
4.3. Cálculo das espessuras	55
4.4. Caracterização estrutural, morfológica e fotoeletroquímica dos filmes finos de Cu ₂ O	56
4.4.1. Difratomias de raios X.....	56
4.4.2. Microscopias de Força Atômica	60
4.4.3. Medidas fotoeletroquímicas.....	67
4.4.3.1. Estabilidade fotoeletroquímica.....	72
4.4.3.2. Avaliação da preservação das amostras após análises fotoeletroquímicas	75
5. CONCLUSÃO.....	77
REFERÊNCIAS.....	79

1. INTRODUÇÃO

A quantidade de radiação solar que atinge a superfície terrestre diariamente é altamente superior às necessidades atuais de energia da população, e pode facilmente atender à crescente demanda energética mundial. Contudo, os custos de conversão da energia solar devem se tornar competitivos em relação aos custos da energia gerada por fontes não renováveis, predominantes no mercado. Para tal, dispositivos de conversão e aproveitamento de radiação do sol, os chamados sistemas fotovoltaicos, devem ser fabricados da forma mais barata possível, o que exige o uso de matérias-primas abundantes e processos de fabricação simples e acessíveis.

Dentro deste contexto, estão os óxidos de cobre, uma vez que possuem grande potencial para conversão de energia solar, além de constituintes de baixo custo, abundantes e não tóxicos (HSSI *et al.*, 2019). As duas formas estáveis de óxido de cobre correspondem ao óxido cuproso (Cu_2O) e óxido cúprico (CuO), sendo que o Cu_2O , na forma de filmes finos, é o material de interesse deste trabalho.

A literatura descreve o óxido cuproso como um material naturalmente semicondutor do tipo-p, com alto coeficiente de absorção e *gap* de energia direta de aproximadamente 2 eV (BRANDT *et al.*, 2017). Essas propriedades o tornam um candidato bastante promissor para a composição de células solares de baixo custo, bem como de células fotoeletroquímicas que viabilizam a produção de hidrogênio gasoso. Diversos estudos nestas áreas são relatados nos últimos anos, como os de Hussain *et al.* (2018), Yang, Pritzker e Li (2019) e Hssi *et al.* (2019).

Para a síntese de filmes de Cu_2O , muitas técnicas são geralmente usadas, como processo sol-gel, eletrodeposição, oxidação anódica, evaporação térmica, *sputtering* e outras. Entre essas, a eletrodeposição é um dos métodos de crescimento de filmes mais populares, devido a sua simplicidade e custos reduzidos, quando comparada a outros métodos. Além disso, permite o controle da estrutura do cristal, da morfologia da superfície e da espessura dos filmes, por meio do ajuste dos parâmetros de eletrodeposição (GANESAN *et al.*, 2019).

A produção e a caracterização de filmes finos de Cu_2O por eletrodeposição são os propósitos desta pesquisa. O processo foi realizado com a utilização de substratos obtidos a partir de discos compactos graváveis, acessíveis economicamente, os quais possuem uma camada de ouro ou prata em sua composição. Esses substratos se denominam CDtrodos, e no presente relato foram constituídos por uma camada de ouro. As espessuras dos filmes produzidos foram calculadas através da equação de Faraday e as propriedades estruturais

analisadas por meio da técnica de difratometria de raios X. Já as características morfológicas, foram estudadas por meio de microscopias de força atômica, e a estabilidade fotoeletroquímica e a condutividade investigadas através de medidas fotoeletroquímicas.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho consiste em sintetizar e caracterizar filmes finos de óxido cuproso (Cu_2O) sobre substratos de ouro, de fácil obtenção e acessíveis economicamente, denominados CDtrodos, para possíveis aplicações em células solares.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Definir e otimizar parâmetros de eletrodeposição (temperatura, tempo, pH e potencial), para obtenção de filmes de boa qualidade, uniformes e com boa aderência ao substrato;
- Eletrodepositar filmes finos de Cu_2O sobre CDtrodos de ouro, utilizando diferentes parâmetros de pH e potencial de deposição;
- Realizar medidas de difratometria de raios X, para verificação das estruturas cristalinas criadas;
- Caracterizar morfologicamente os filmes eletrodepositados pela técnica de microscopia de força atômica, para análise superficial da estrutura dos grãos formados;
- Avaliar a estabilidade fotoeletroquímica e identificar o tipo de condutividade nos filmes, por meio de medidas de corrente fotoeletroquímica.

1.2. Organização do Trabalho

Com base nos objetivos, organizou-se o presente Trabalho em 5 capítulos, cada um com um tópico específico.

O Capítulo 1 é composto por uma introdução, onde é apresentado o assunto a ser abordado na dissertação. Nele, também são descritos o objetivo principal e objetivos específicos da pesquisa.

O Capítulo 2 é reservado para a revisão bibliográfica, a qual constitui o referencial teórico que norteou o desenvolvimento do trabalho. Conceitos e importância do estudo do Cu_2O e eletrodeposição de filmes de Cu_2O são definidos. Também é visto sobre substratos de deposição e eletrodos construídos a partir de discos compactos graváveis.

Ao longo do Capítulo 3, é descrita a metodologia desenvolvida para execução do estudo, apresentando-se os procedimentos de produção e técnicas de caracterização dos filmes de Cu_2O .

O Capítulo 4 é dedicado à apresentação e análise dos resultados obtidos para os processos de eletrodeposição e caracterização propostos.

Na sequência, o Capítulo 5 mostra as principais conclusões relativas ao desenvolvimento e finalização da Pesquisa.

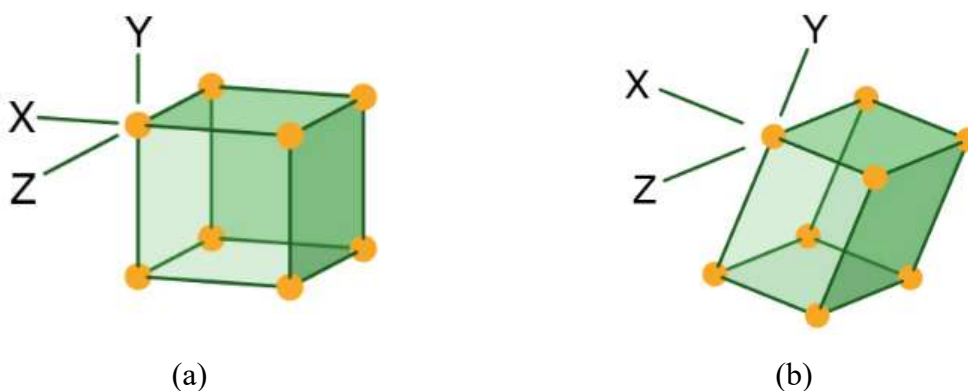
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Óxidos de Cobre

O cobre, elemento químico representado na tabela periódica pelo símbolo Cu, pode ser encontrado em ligas metálicas, óxidos, hidróxidos e complexos, sendo utilizado em diversas aplicações, que vão desde a agricultura até a indústria elétrica, devido as suas boas propriedades térmicas e elétricas (VIEIRA, 2014).

O Cu na forma metálica possui estado de oxidação 0 (Cu^0), porém, pode ser encontrado nos estados +1, +2 e +3. Os estados de oxidação mais comuns são +1 e +2. Esses, ocorrem em duas composições químicas principais: óxido de cobre I ou óxido cuproso (Cu_2O), que possui estrutura cristalina tipo cúbica e óxido de cobre II ou óxido cúprico (CuO), que possui estrutura cristalina tipo monoclinica (VALLADARES *et al.*, 2012). As estruturas cristalinas dos tipos cúbica e monoclinica são apresentadas na Figura 1.

Figura 1 - (a) Estrutura cristalina cúbica e (b) estrutura cristalina monoclinica



Fonte: Enciclopédia Britannica (2018)

Tanto o CuO como o Cu_2O são amplamente investigados na literatura devido a suas propriedades estruturais, óticas e elétricas; sobretudo quando se trata da fabricação de filmes finos (VIEIRA, 2014). No entanto, as propriedades do material, incluindo a concentração e mobilidade do portador de carga, dependem fortemente da técnica e das condições de síntese utilizadas (YANG, 2017).

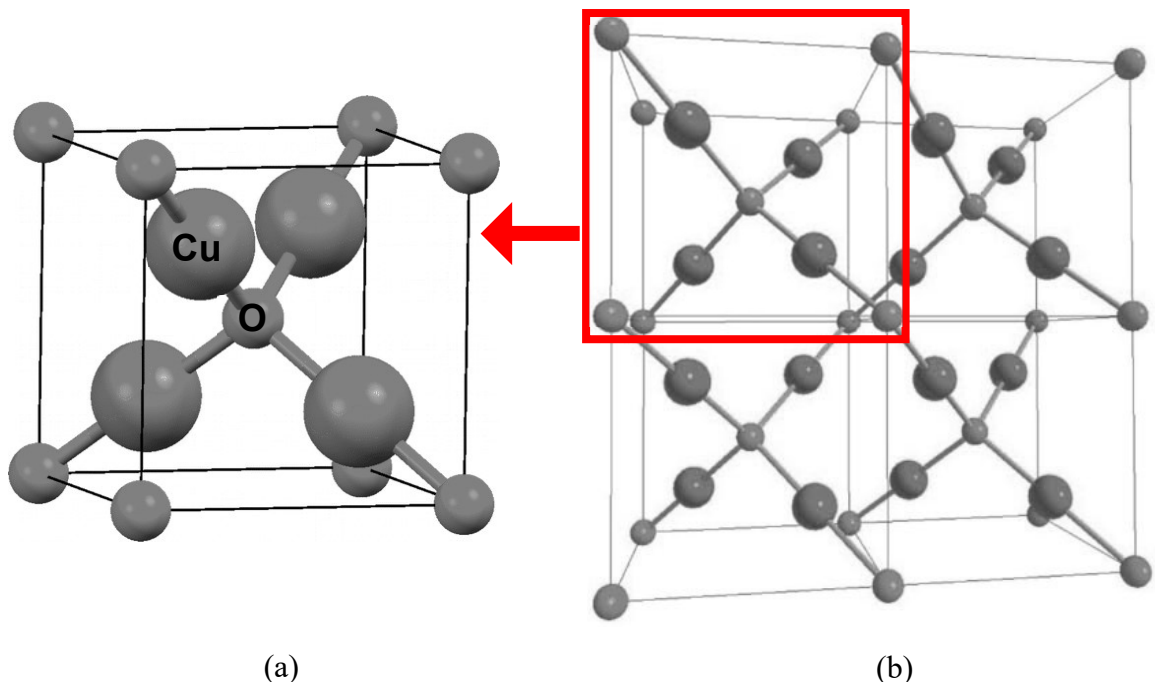
A bibliografia relata diferentes técnicas para fabricação de filmes de óxidos de cobre, dentre elas evaporação térmica, evaporação reativa ativada, crescimento epitaxial por feixe molecular, processo sol-gel, eletrodeposição e *sputtering*.

A abordagem principal deste Trabalho é a produção de filmes finos de Cu_2O eletrodepositados. Portanto, a revisão de literatura tem maior enfoque na descrição de características do óxido cuproso e no método de eletrodeposição.

2.1.1. Propriedades do Cu_2O

O Cu_2O é um óxido metálico com sistema cristalino de Bravais cúbico e parâmetro de rede equivalente a 4,2696 Å. Sua estrutura cristalina pertence ao grupo espacial $Pn3m$ (224), que incorpora uma simetria octaédrica completa (RESENDE, 2017). A Figura 2 retrata a célula unitária de Cu_2O (a), assim como sua rede cristalina (b), onde os átomos de oxigênio (O) são representados pelas esferas menores e os átomos de cobre (Cu) representados pelas esferas maiores.

Figura 2 - (a) Representação da célula unitária e (b) estrutura cristalina do Cu_2O



Fonte: Adaptado de Wick e Tilley (2015) e Meyer *et al.* (2012)

Os átomos de O ocupam o centro e as diagonais da célula unitária cúbica. Cada uma dessas diagonais é coordenada tetragonalmente com quatro átomos de Cu, que por sua vez são linearmente coordenados com dois átomos de O (WICK; TILLEY, 2015). As distâncias entre os átomos vizinhos são curtas, sendo $d_{\text{Cu-O}} = 1,84 \text{ \AA}$, $d_{\text{O-O}} = 3,68 \text{ \AA}$ e $d_{\text{Cu-Cu}}$ é $3,02 \text{ \AA}$ (BRANDT *et al.*, 2017). Essa estrutura cria um óxido de cor castanha-avermelhada, com uma densidade entre $5,749$ e $6,14 \text{ g.cm}^{-3}$ e massa molar de $143,14 \text{ g.mol}^{-1}$ (KHOO, 2019; MEYER *et al.*, 2012).

A configuração eletrônica do Cu_2O é formada pelos orbitais $3d^{10} 4s^0$ e origina um estado de oxidação +1 para o íon de cobre, o que confere ao óxido cuproso propriedades de um semicondutor do tipo-p, com *gap* de energia direto em torno de 2 eV e alto coeficiente de absorção óptica, de aproximadamente 10^5 cm^{-1} . Além disso, o Cu_2O é um material com elementos constituintes abundantes e de baixo custo, não tóxico e que apresenta grande potencial em diversas aplicações (RESENDE, 2017; TRAN *et al.*, 2018).

Na década de 1920, quase um século depois da descoberta do efeito fotovoltaico, o Cu_2O foi um dos primeiros materiais a serem utilizados na fabricação de células solares (WICK; TILLEY, 2015). Desde então, as possibilidades de aplicação do Cu_2O aumentaram e abrangeram, por exemplo, além de dispositivos fotovoltaicos, dispositivos fotoeletroquímicos, fotocatalisadores, memórias e dispositivos ópticos não lineares. Mais recentemente, com o advento da spintrônica, o Cu_2O tem sido estudado em transistores de base metálica (BRANDT *et al.*, 2017).

Os métodos utilizados para preparação do Cu_2O são vários, cada um com suas próprias vantagens e desvantagens. É importante que a técnica escolhida seja a mais adequada para o dispositivo que se pretende obter (AL-JAWHARI, 2015).

Quando se trata da preparação de Cu_2O na forma de filmes, condição estudada neste Trabalho, a maioria dos dispositivos de alto desempenho utilizam métodos a vácuo, que aumentam consideravelmente os custos de produção em larga escala. Por outro lado, a técnica de eletrodeposição requer custos de processamento mais baixos, além disso, permite a fabricação de filmes de elevada pureza, sendo bastante conhecida e estudada para síntese de filmes finos de Cu_2O (YANG, 2017).

2.2. Eletrodeposição

A eletrodeposição é definida como um processo eletroquímico que consiste na transferência de átomos carregados eletricamente para a superfície de um substrato, por meio de uma corrente elétrica. Sua descoberta é atribuída a Luigi V. Brugnatelli, que em 1805 eletrodepositou ouro na superfície de um substrato metálico, através de uma solução que continha ouro dissolvido e utilizando uma bateria (PASA; MUNFORD, 2006).

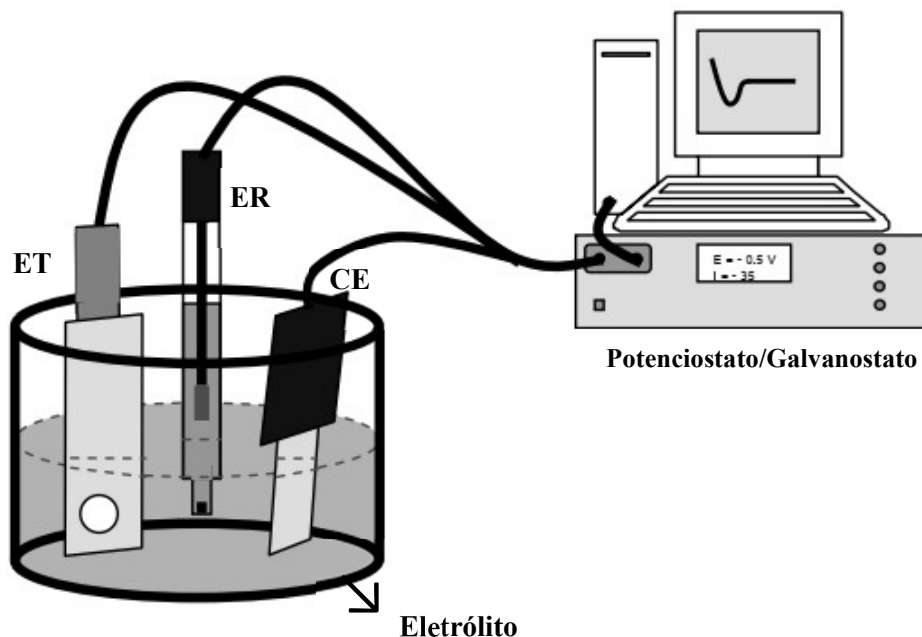
Após descoberto, o método foi inicialmente empregado na produção de revestimentos metálicos, porém, com o advento de dispositivos eletrônicos formados por estruturas nanométricas, a eletrodeposição se tornou uma ótima alternativa para a fabricação dessas estruturas, se destacando na obtenção de multicamadas magnéticas e na deposição sobre semicondutores (BRANDT, 2013).

A técnica de eletrodeposição possui baixos custos de processamento, sendo essa sua maior vantagem em relação a outros métodos de produção de filmes. Além disso, é ambientalmente sustentável, demanda baixas temperaturas, proporciona altas taxas de deposição, controle de espessura e morfologia, assim como permite a produção de filmes uniformes, com a utilização de equipamentos relativamente baratos e em vários substratos com formas complexas (LAIDOUDI *et al.*, 2019; NANDY *et al.*, 2013).

O aparato que constitui a técnica é conhecido como célula eletroquímica. Uma célula eletroquímica é composta por, pelo menos, dois eletrodos e por um eletrólito ou solução eletrolítica. Os eletrodos têm a função de servir como superfície de acúmulo e de transferência de cargas. O eletrólito, por outra parte, funciona como a principal fonte fornecedora destes íons, além de servir também como meio através do qual os íons se movimentam de um eletrodo para o outro, na forma de corrente elétrica (ARAÚJO JR., 2015).

A Figura 3 apresenta o esquema de uma célula eletroquímica com três eletrodos e controle de potencial e corrente por meio de um equipamento denominado potenciostato/galvanostato. Os eletrodos representados são: eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER) e contraeletrodo (CE).

Figura 3 - Esquema de célula eletroquímica com três eletrodos acoplada a um potenciostato



Fonte: Adaptado de Stenger (2008)

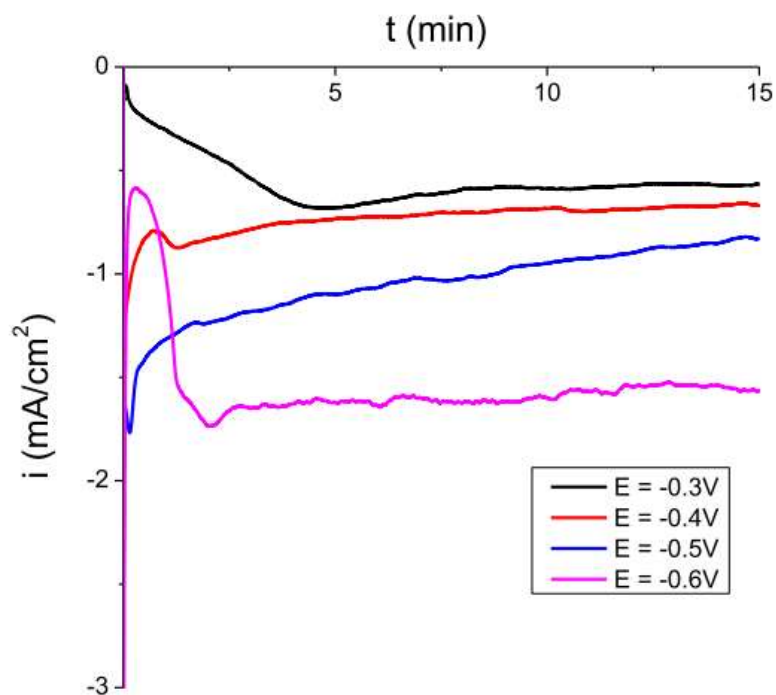
O eletrodo que suporta a amostra que receberá deposição é o ET, o qual é ligado ao polo negativo do potenciostato, também chamado de cátodo. O eletrodo ligado ao potencial positivo do aparelho é o CE. Esse eletrodo é o ânodo, é inerte e geralmente de platina. O potencial elétrico imposto pelo potenciostato entre o ET e o CE é monitorado pelo terceiro eletrodo, o ER. O monitoramento ocorre medindo o potencial entre o ET e o ER (INNOCENTE, 2017).

O controle entre os eletrodos de trabalho e de referência é realizado pelo potenciostato/galvanostato, aparelho eletrônico que mantém constante a diferença de potencial entre o ET e o CE. Este artifício é utilizado quando se deseja realizar um processo de eletrodeposição potenciostático, ou seja, com potencial constante em relação ao tempo. Se o caso for de eletrodeposição sob corrente constante, galvanostático, a função do equipamento será apenas de aplicar a corrente desejada entre o ET e o CE e medir o potencial entre o ET e o ER em função do tempo (STENGER, 2008).

Neste Trabalho, a técnica eletroquímica utilizada será a potenciostática. Assim sendo, conforme o relato de Pelegrini (2010), informações sobre as reações envolvidas, carga depositada e mecanismos de nucleação e crescimento, podem ser precisamente obtidas por meio

de gráficos denominados de transientes de corrente, que mostram a evolução da corrente em função do tempo de crescimento do filme. A Figura 4 mostra, como exemplo, transientes de corrente obtidos para filmes de Cu_2O eletrodepositados durante 15 minutos, em diferentes potenciais e um mesmo eletrólito.

Figura 4 - Transientes de corrente para filmes de Cu_2O depositados em diferentes potenciais



Fonte: Yang (2017)

De acordo com os transientes da Figura 4, inicialmente as densidades de corrente decrescem para um valor mínimo, e em seguida sobem para um pequeno pico, de onde se direcionam para valores de estado estacionário (YANG, 2017).

2.3. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (CV, do inglês *Cyclic Voltammetry*) é uma técnica eletroquímica alternativa, que permite o acompanhamento de possíveis reações eletroquímicas que ocorrem no eletrodo de trabalho, e ainda, a identificação dos potenciais elétricos onde elas ocorrem. A técnica envolve o monitoramento da corrente eletroquímica que flui na célula, mediante

varredura no potencial elétrico. O adjetivo cíclico se refere ao potencial que é varrido em ambas as direções (GÜNDEL, 2002; PELEGRINI, 2010).

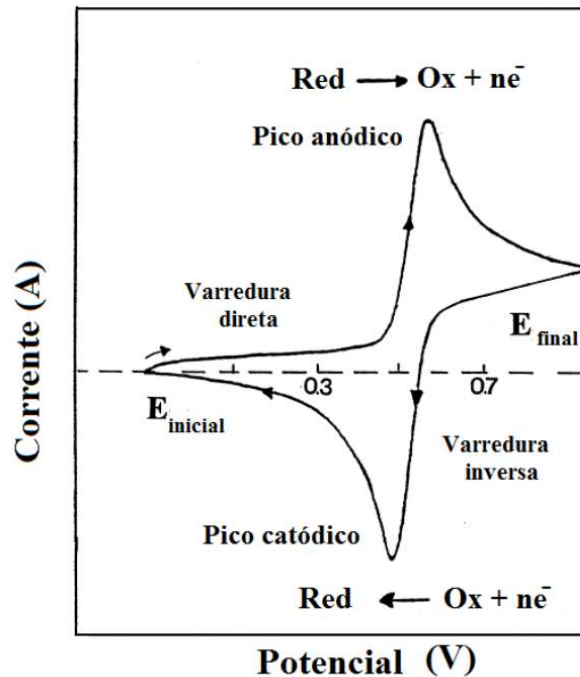
Medidas voltamétricas são bastante utilizadas em deposições potenciostáticas, onde o potencial de eletrodeposição é desconhecido, pois auxiliam na identificação de processos de redução e oxidação e na escolha de um potencial apropriado para realizar as deposições (LAIDOUDI *et al.*, 2013). Em geral, a voltametria é empregada antes do procedimento de eletrodeposição, tanto para confirmar dados obtidos a partir da literatura, quanto para obter novas possíveis informações acerca das reações eletroquímicas que ocorrem no eletrodo de trabalho.

O funcionamento da técnica de CV consiste basicamente na seleção e aplicação de um potencial inicial ($E_{inicial}$), o qual é varrido linearmente (varredura direta), a uma velocidade constante em função do tempo, até alcançar um potencial final (E_{final}). A partir daí, a direção da varredura é invertida em direção ao $E_{inicial}$, e o ciclo é repetido quantas vezes forem necessárias, obtendo-se como resposta um gráfico de corrente em função do potencial, denominado voltamograma cíclico (SOUZA, 2011).

A Figura 5 exemplifica um voltamograma típico de um material com potenciais de oxidação e redução reversíveis, exibindo picos catódicos e anódicos.

De acordo com o voltamograma da Figura 5, quando o potencial inicialmente aplicado é varrido para regiões mais positivas, ocorre a oxidação da espécie eletroativa. Essa oxidação resulta em um pico de corrente anódica, que é proporcional à concentração da espécie eletroativa. Esse pico ocorre em um determinado potencial, denominado potencial de oxidação. Se a variação de potencial ocorre no sentido contrário (varredura inversa), observa-se a redução da espécie eletroativa, representada por um pico de corrente catódica, em um potencial chamado de potencial de redução (LIMA, 2012). Esses picos e potenciais são os parâmetros considerados mais importantes, que podem ser obtidos a partir de um voltamograma cíclico.

Figura 5 - Voltametria cíclica, onde Ox representa a espécie oxidada, Red a espécie reduzida e $n e^-$ o número de elétrons envolvidos



Fonte: Lima (2012)

Na CV é utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos, similar à apresentada na Figura 3, onde o ET corresponde ao eletrodo no qual irão ocorrer os fenômenos eletroquímicos investigados, o ER é aquele cujo potencial se mantém constante e o CE atua como provedor de elétrons para o eletrodo de trabalho, para que nenhuma corrente passe pelo eletrodo de referência, mantendo assim seu potencial constante (SOUZA, 2011).

Do ponto de vista do presente estudo, a voltametria cíclica representa uma das principais técnicas para definição do potencial a ser empregado na eletrodeposição dos filmes de Cu_2O , especialmente devido a sua facilidade de aplicação e interpretação.

2.4. Espessura de camadas eletrodepositadas

Assumindo que todos os íons metálicos reduzidos na superfície do eletrodo de trabalho revestirão a superfície, a quantidade total de material eletrodepositado pode ser calculada por meio da integral da curva $I \times t$ (corrente x tempo) de um transiente. O valor da área sob o gráfico

corresponde à carga reduzida durante a eletrodeposição e que pode ser convertida em espessura, usando a Lei de Faraday (ARAÚJO JR., 2015; INNOCENTE, 2017).

De acordo com Stenger (2008), a espessura (h) do filme pode ser estimada através de relações entre a carga total, densidade do material depositado, volume do depósito e número de elétrons envolvidos na reação, através da seguinte expressão:

$$h = \frac{M \cdot Q}{n \cdot \rho \cdot A \cdot F} \quad (1)$$

onde: M é a massa molar dada em g/mol, Q a carga depositada em coulombs (C), n o número de elétrons, ρ a densidade do material depositado em g/cm³, A a área de deposição em cm² e F a constante de Faraday, equivalente a 96.485,34 C/mol.

É importante salientar que a Equação 1 fornece um cálculo em que se considera 100 % de eficiência eletroquímica. Porém, em um processo de deposição, pode ocorrer que parte da corrente não seja utilizada para a eletrodeposição do material de interesse. Uma fração desta corrente pode ser utilizada por algum outro processo (em paralelo) como, por exemplo, redução do H₂ (INNOCENTE, 2017).

2.5. Filmes finos de Cu₂O por eletrodeposição

Filmes de Cu₂O por eletrodeposição foram introduzidos pela primeira vez no ano de 1943, por Jesse E. Stareck. Desde então, têm sido amplamente investigados devido a sua simplicidade, baixo custo, baixa temperatura de operação e facilidade de produção em larga escala (YANG, 2017).

Brandt *et al.* (2017), descreve a formação de filmes de Cu₂O por eletrodeposição pela seguinte reação esquemática:



Ainda, de acordo com Brandt *et al.* (2017), o processo geral consiste em duas etapas principais: redução eletroquímica (Equação 3) seguida pela precipitação química do óxido quando a concentração de Cu^+ é superior ao seu limite de solubilidade (Equação 4).



A morfologia e a orientação cristalográfica do Cu_2O resultante, podem ser ajustadas por meio do controle das condições de deposição, como potencial e corrente aplicados, temperatura, pH e composição da solução (YANG; PRITZKER; LI, 2019).

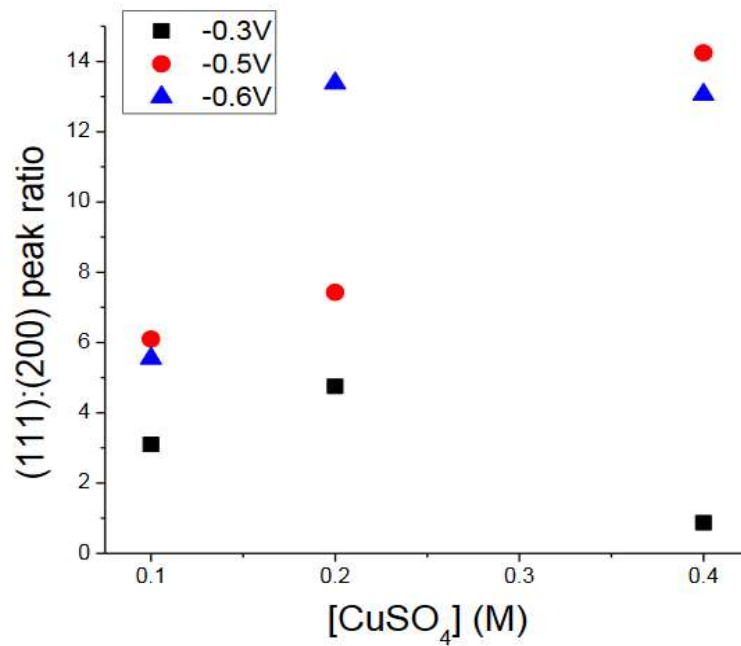
Em geral, as orientações cristalográficas (100), (111) e (200) são as mais encontradas na formação do Cu_2O . No entanto, padrões de Difractometria de raios X, como os vistos no trabalho de Yang (2017), mostram que, entre os três picos principais, o pico (100) é sempre visivelmente menor que os outros dois, enquanto as intensidades dos picos (111) e (200) variam dependendo das condições aplicadas. A razão das intensidades dos picos (111) e (200) pode, portanto, ser usada para estimar as taxas de crescimento relativo nessas direções durante a eletrodeposição do Cu_2O .

A Figura 6 exemplifica como mudanças em parâmetros de eletrodeposição podem impactar na morfologia de filmes finos de Cu_2O . O gráfico mostra a variação na relação entre as intensidades dos picos, com a mudança de concentrações de sulfato de cobre (Cu_2SO_4) na composição da solução eletrolítica para potenciais de - 0,3, - 0,5 e - 0,6 V. A temperatura é fixa em 60 °C.

A estrutura cristalina que compõe filmes de Cu_2O eletrodepositados é cúbica, e os grãos formados, tipicamente, possuem configuração cúbica ou octaédrica. Conforme Yang (2017), a formação desta estrutura está relacionada com as taxas de crescimento relativas nas direções (111) e (200). A Figura 7 (a) mostra uma representação de grãos no formato cúbico, que normalmente ocorrem quando a taxa de crescimento na direção (111) é mais rápida que na direção (200). Por outro lado, a Figura 7 (b) retrata o formato de grãos octaédricos, que se

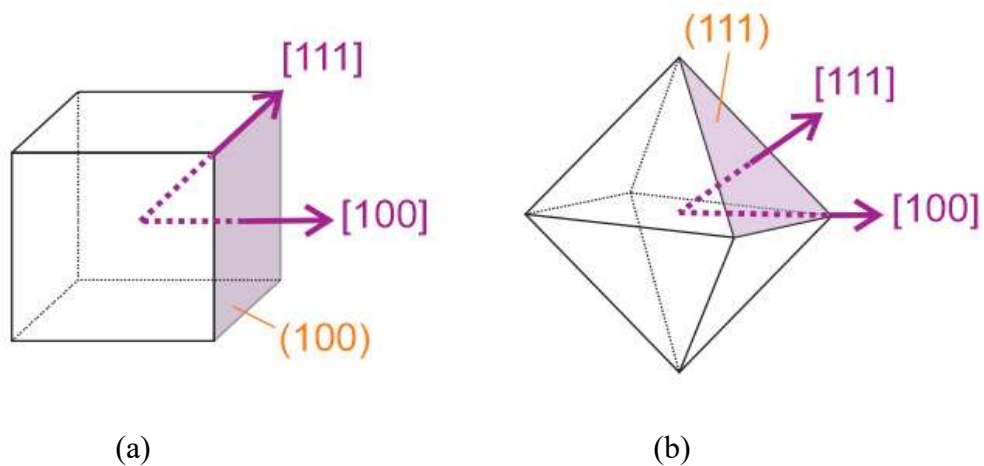
formam quando o crescimento orientado na direção (200) predomina. Quando as taxas de crescimento nas duas direções são similares, se compõem grãos octaédricos truncados.

Figura 6 - Variação na relação de picos, com alteração da concentração de Cu_2SO_4 no eletrólito, para potenciais de - 0,3, - 0,5 e - 0,6 V



Fonte: Yang (2017)

Figura 7 - Relação entre os grãos da estrutura cristalina e a orientação de crescimento do Cu_2O



Fonte: Adaptado de Yang (2017)

Mudanças nos parâmetros de eletrodeposição também influenciam na concentração total de portadores de carga em filmes de Cu_2O , possibilitando a formação de semicondutores do tipo-p (positivo) ou do tipo-n (negativo). Essas características são atribuídas à quantidade de portadores majoritários existentes nos cristais, elétrons (e^-) para filmes do tipo-n, e buracos (h^+), para filmes do tipo-p (STENGER, 2008).

Nas últimas duas décadas o interesse em filmes de Cu_2O tem se concentrado principalmente na aplicação em junções do tipo p-n, para células solares, e mais recentemente na decomposição fotoeletroquímica da água para produção de hidrogênio (H_2). Muito desse interesse se deve às propriedades já citadas anteriormente, que descrevem o Cu_2O como um óxido de baixo custo, abundante e de natureza não tóxica, mas também pelo seu alto potencial teórico de eficiência na conversão de energia (HENRIKSEN, 2018).

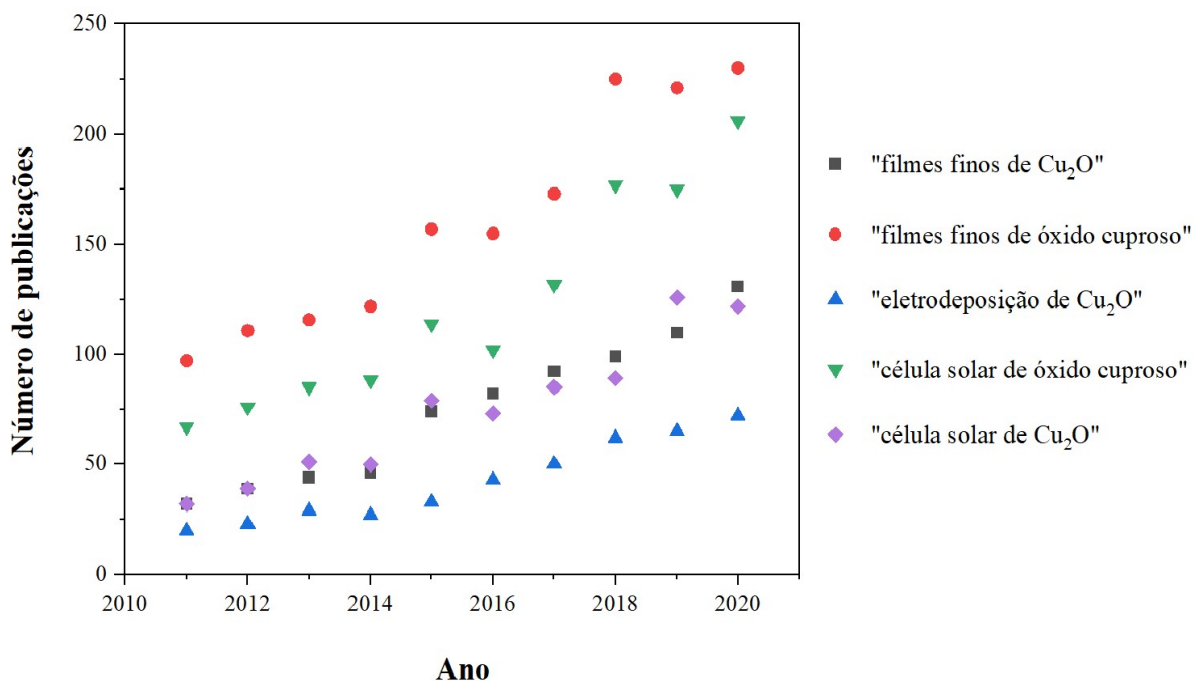
De acordo com Brandt *et al.* (2017), a máxima eficiência teórica para células solares compostas com Cu_2O é de aproximadamente 23%. Contudo, até o presente momento, essa eficiência está longe de ser alcançada.

No que diz respeito a células solares com estrutura constituída por filmes de Cu_2O formados especificamente por eletrodeposição, a maior eficiência relatada é de 4%, sendo obtida com o incremento de uma camada de óxido de gálio (Ga_2O_3) sobre o Cu_2O . Ainda, grande parte das eficiências mencionadas em publicações que utilizam Cu_2O eletrodepositado, raramente ultrapassam o valor de 1% (YANG; PRITZKER; LI, 2019).

Para produção de H_2 , o Cu_2O pode ser utilizado como fotocatalisador, sendo que a célula solar fotoeletroquímica composta, teoricamente exibe 18% de eficiência na conversão de H_2 (HUSSAIN *et al.*, 2018).

Dentro deste contexto, diversos estudos relevantes foram publicados nos últimos anos, como os de Yang (2017), Brandt *et al.*, (2017), Hussain *et al.*, (2018), Wang *et al.*, (2018), Yang, Pritzker e Li (2019), Bagal *et al.* (2019) entre outros. Além disso, é crescente o interesse em pesquisas sobre filmes de Cu_2O , envolvendo os termos “eletrodeposição”, “célula solar” e “filmes finos”, conforme pode ser visualizado na Figura 8, que apresenta um gráfico com o número de publicações sobre o óxido cuproso na última década. Os dados foram obtidos por meio da plataforma *ScienceDirect*.

Figura 8 - Número de publicações sobre Cu₂O no período 2011-2020, de acordo com a plataforma *Science Direct*



Fonte: Elaboração Própria

Os diferentes estudos demonstram a importância e as potencialidades de utilização do Cu₂O e têm como objetivo a melhoria das propriedades dos filmes com a aplicação de tratamentos térmicos e a alteração de condições e parâmetros utilizados durante o processo de eletrodeposição.

2.5.1. Cu₂O do tipo-p

Para o crescimento de Cu₂O do tipo-p por eletrodeposição, Jongh; Vanmaekelbergh e Kelly (1999), Brandt *et al.* (2014), Yang *et al.* (2017), Innocente (2017), Wang *et al.* (2018) entre outros, utilizaram como eletrólito uma solução frequentemente empregada em trabalhos da literatura. Trata-se de solução aquosa composta pelo sal sulfato de cobre (CuSO₄), ácido láctico (C₃H₆O₃) e hidróxido de sódio (NaOH); onde cada constituinte tem uma função específica para auxiliar no bom desempenho do processo. O CuSO₄ é um sal do elemento Cu, necessário para fornecer os íons do metal. O C₃H₆O₃ complexa os íons Cu²⁺, atuando como

inibidor na formação de precipitados do tipo $\text{Cu}(\text{OH})_2$ em ambientes básicos e por fim, uma solução básica do reagente NaOH é adicionada para controlar o pH da solução.

Em função do controle do pH é possível controlar também a concentração do portador de carga majoritário do óxido cuproso, onde a predominância é de portadores do tipo-p, mas que com determinadas alterações de pH pode apresentar portadores do tipo-n (PELEGRINI, 2010).

Em geral, o pH do eletrólito utilizado durante a eletrodeposição de filmes de Cu_2O do tipo-p, se encontra na faixa entre 8 e 13. Entretanto, um estudo elaborado por Kang *et al.* (2015) demonstrou que a concentração do portador de carga no Cu_2O , eletrodepositado a partir da solução de cobre-lactato, é máxima quando o pH do banho é ajustado em 11. Esse valor tem sido empregado na maioria das pesquisas mais recentes, sendo que, algumas poucas publicações relatam o emprego de valores de pH acima de 13.

Hussain *et al.* (2018) investigaram o efeito da morfologia na performance fotoeletroquímica de célula solar composta por Cu_2O . Os resultados mostraram que a forma e a orientação dos grãos são fortemente dependentes do pH, e, concordando com estudos anteriores, se concluiu que utilizando eletrólito com pH 11 a orientação preferida dos cristais é (111). Por sua vez, tal orientação pode proporcionar a máxima eficiência de células solares.

Wang *et al.* (2018) buscaram explorar o potencial do Cu_2O como fotocátodo, para separação da água, a partir da construção de um fotocátodo de junção homogênea p-n de Cu_2O . Os parâmetros de pH e temperatura utilizados no processo de eletrodeposição da camada do tipo-p foram 11 e 60°C , respectivamente. O desempenho alcançado para o fotocátodo foi comparável aos fotocátodos de Cu_2O mais eficientes relatados anteriormente.

Ganesan *et al.* (2019) estudaram o efeito do potencial aplicado na eletrodeposição de filmes de Cu_2O . As camadas foram depositadas em solução com pH 11 e temperatura de 55°C por 30 min, o potencial foi variado entre - 0,2 e - 0,5 V. Os resultados revelaram que os filmes formados no potencial de - 0,4 V, apresentaram boa natureza cristalina e crescimento ao longo do plano (111), além de melhor fotocondutividade.

A utilização de altos valores de pH foi recentemente relatada por Yang, Pritzker e Li (2019). O estudo buscou otimizar as propriedades de filmes de Cu_2O do tipo-p, a partir da variação de pH na faixa de 8,5 a 13,5 e temperatura na faixa de 45 a 85°C . Os parâmetros ideais identificados pelos autores para seu dispositivo foram: eletrólito com ajuste do pH em 13,4,

temperatura de 65 °C e potencial aplicado de - 0,72 V. A eficiência encontrada foi de 1,55%, superior à relatada na maioria dos estudos em células solares contendo Cu₂O do tipo-p eletrodepositado e sem camadas adicionais.

Existem poucos relatos atuais de investigações que abordam parâmetros de eletrodeposição muito diferentes dos aqui citados, para o crescimento de Cu₂O do tipo-p. Como exemplo, se pode citar Wijesundera, Gunawardhana e Siripala (2016), que eletrodepositaram o filme em solução de acetato, com pH de 7,2 e 55°C.

2.5.2. Cu₂O do tipo-n

De acordo com El-Shaer, Tadros e Khalifa (2015), Kafi *et al.* (2016), Wang *et al.* (2018), Mohamad *et al.* (2019) entre outros, a eletrodeposição de camadas de Cu₂O do tipo-n pode ser alcançada com o emprego de eletrólito composto por acetato de cobre (II) e acetato de sódio. Soluções baseadas em sais de sulfato de cobre também podem obter Cu₂O do tipo-n, esta situação pode ser verificada nos relatos de Pelegrini *et al.* (2018) e Zafirah *et al.* (2020).

Valores de pH inferiores a 8 e temperaturas na média de 60 °C são as condições geralmente empregadas na formação de Cu₂O do tipo-n.

Kafi *et al.* (2016) investigaram camadas eletrodepositadas em solução de pH 5,7 e 6,5. Os filmes de Cu₂O, crescidos sob ambas as condições de pH, mostraram características do tipo-n. Outros trabalhos, como o de Wang *et al.* (2016) e Mohamad *et al.* (2017), também utilizaram solução com acetato de cobre e baixos valores de pH e encontraram resultados similares.

A possibilidade de preparar Cu₂O do tipo-n veio a permitir a formação de homojunções p-n, o que foi obtido por Wang *et al.* (2018) e por Mohamad *et al.* (2019), pela deposição das camadas em dois valores de pH diferentes. No primeiro esforço a pH 11 e 12,5, a solução composta por sulfato de cobre foi utilizada para formar Cu₂O do tipo-p e sucessivamente a solução de acetato com pH 4,9 e 6,3 para Cu₂O do tipo-n. Em ambos os estudos a fabricação da homojunção ocorreu de modo satisfatório.

Em alguns casos, por meio de medições de fotocorrente, foi verificado Cu₂O do tipo-n exibindo condutividade dos tipos n e p. Para minimizar a condutividade do tipo-p nessas amostras, vários métodos foram identificados, incluindo o crescimento de uma fina camada de

Cu antes da deposição do Cu₂O a pH próximo de 6 e a aplicação de tratamentos térmicos posteriores (BRANDT *et al.*, 2017).

2.5.3. Substratos para eletrodeposição do Cu₂O

Filmes finos de Cu₂O já foram eletrodepositados em diversos substratos, dentre eles: ouro, silício, cobre, óxido de índio dopado com estanho (ITO), óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e aço inoxidável.

O interesse de se depositar Cu₂O em diferentes substratos, parte do potencial de uso do óxido em diferentes aplicações. Por exemplo, o Cu₂O depositado em silício pode ser usado em dispositivos eletrônicos, enquanto o Cu₂O depositado em substrato de ITO pode ser aplicado em células solares (LIU *et al.*, 2005).

Trabalhos recentes como o de Hssi *et al.* (2018), Yang, Pritzker e Li (2019), Ganesan *et al.* (2019) e Zafirah *et al.* (2020), utilizaram superfície de vidro de FTO como substrato de depósito e obtiveram filmes de Cu₂O crescidos de modo satisfatório, assim como Hussain *et al.* (2018) que realizou seu estudo com substrato de vidro de ITO e Wang *et al.* (2018) que usou uma superfície de cobre. Todos esses autores visaram aplicações em células solares.

Outro substrato bem relatado na literatura, para a deposição de Cu₂O, é composto por uma fina camada de ouro ligada a diferentes superfícies de base. Como exemplo, pode-se apontar Abdelfatah *et al.* (2015), que em um substrato plástico depositou, por evaporação térmica, 300 nm de Au; já Elfadill *et al.* (2015), utilizou polietileno tereftalato (PET) como base para uma camada de Au, depositada por *sputtering*. Cita-se ainda, Tran *et al.* (2018), que usou como substrato para o Cu₂O camada de Au, também depositada por pulverização catódica, sobre uma fina fatia de silício.

Contudo, a utilização de uma camada de ouro como substrato, além da necessidade de mais um procedimento a ser realizado, envolve técnicas complexas para sua formação, elevando o tempo e os custos do processo. Uma alternativa acessível economicamente, com a camada de Au já depositada e pronta para ser utilizada como substrato, surgiu no estudo de Angnes *et al.* (2000), que criou eletrodos de ouro a partir de discos compactos graváveis.

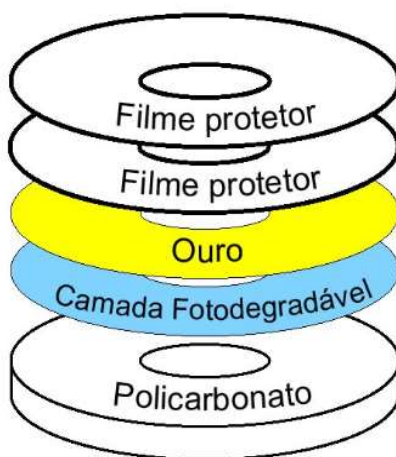
2.5.3.1. Eletrodos de ouro de discos compactos graváveis

Eletrodos de ouro são amplamente utilizados em estudos eletroquímicos e eletroanalíticos, devido a sua elevada pureza, ampla faixa de potencial de trabalho, bem como à possibilidade de controle e modificação da superfície eletródica (FOGUEL *et al.*, 2009). Contudo, o alto custo desse tipo de eletrodo promoveu a busca de estratégias alternativas e/ou fontes menos caras do metal, impulsionadas pelo desenvolvimento de dispositivos descartáveis e de baixo custo (SANTOS *et al.*, 2018).

Desse modo, Angnes *et al.* (2000), relataram um método inédito e simples para a fabricação de eletrodos de ouro utilizando discos compactos graváveis (CD-Rs) como fonte de ouro. A construção desses elementos foi possível, tendo em vista que CD-Rs possuem em sua composição uma película de ouro ou prata. Os eletrodos provenientes desses discos foram nomeados CDtrodos.

A camada de ouro em um CD-R pode ser visualizada na Figura 9 que apresenta a constituição típica deste.

Figura 9 - Constituição do CD-R



Fonte: Richter (2001)

A composição retratada na Figura 9 é descrita por uma base de policarbonato, que é caracterizada por conter milhares de trilhas, dispostas em círculos concêntricos e com distância aproximada de 1 μm (LOWINSOHN *et al.*, 2006). Sobre essa base é fixada uma camada

orgânica fotossensível (cianina, ftalocianina ou compostos de óxido de zinco dopado com alumínio - AZO), onde ocorre o processo de gravação. Acima dessa superfície é depositada, pelo processo de *sputtering*, uma fina camada de material refletor, que por sua vez é recoberto por um ou dois filmes poliméricos protetores. O primeiro filme polimérico serve para a proteção do material refletor; o segundo, quando existe, serve para proteção do logotipo da empresa e/ou outras informações ao consumidor. A camada refletora pode ser constituída por um fino filme de ouro ou prata, cuja espessura varia entre 50 e 100 nanômetros e a superfície possui área total em torno de 100 cm² (RICHTER, 2001).

Para a produção dos eletrodos de ouro é necessário realizar a remoção das camadas protetoras, para que o filme metálico seja exposto. A exposição da camada de ouro pode ser alcançada após ataque químico às camadas poliméricas. A utilização satisfatória de ácido nítrico (HNO₃) foi primeiramente relatada por Angnes *et al.* (2000), e mais recentemente por Foguel *et al.* (2016), Santos *et al.* (2018) e Stratmann (2020).

Todos os autores citados obtiveram CDtrodos de forma simples, rápida e com baixo custo. Além disso, os dispositivos apresentaram comportamento semelhante ao dos eletrodos convencionais, o que possibilitou sua aplicação em diferentes estudos eletroquímicos, tais como: análise de metais pesados (RICHTER, 2004), análise de fármacos (STRATMANN, 2020) e biosensores (CHEN *et al.*, 2019; FOGUEL *et al.*, 2016).

No tocante ao tema tratado nesta Pesquisa, foram utilizados CDtrodos de ouro com orientação cristalográfica preferencial (111) como eletrodos de trabalho e substratos para eletrodeposição de Cu₂O, situação ainda não relatada pela literatura.

3. METODOLOGIA

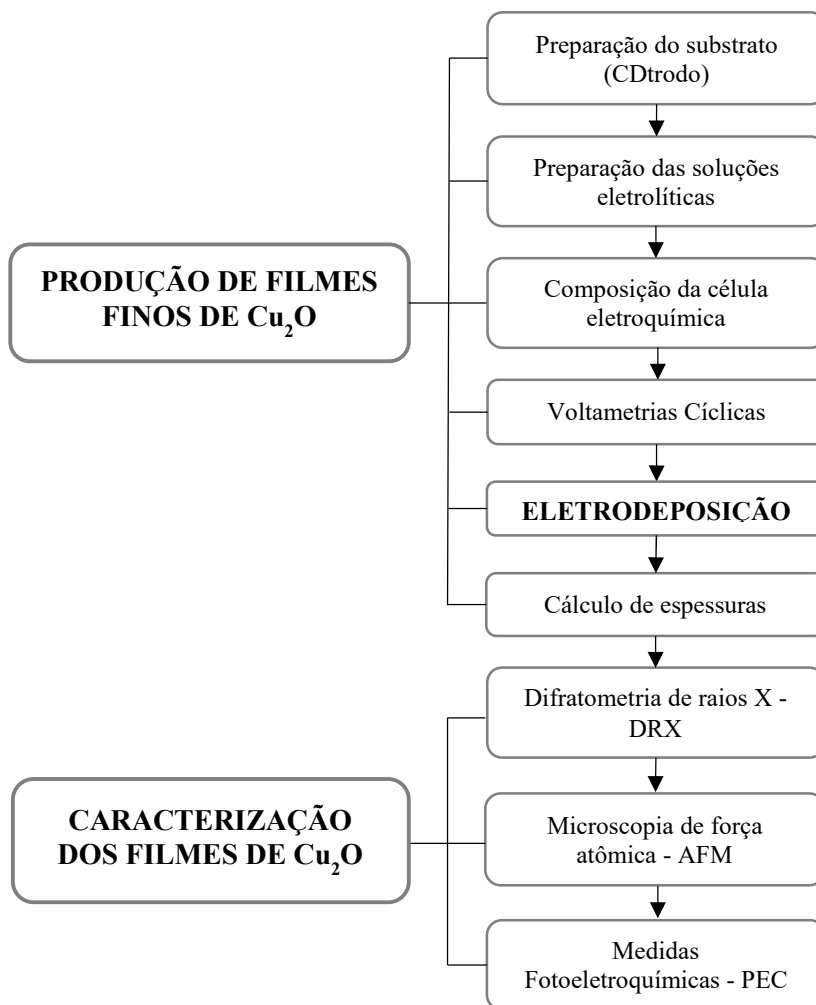
A metodologia desenvolvida para a pesquisa compreende duas etapas principais: produção de filmes finos de Cu_2O e caracterização dos filmes produzidos.

Na primeira etapa, foi realizada a preparação dos substratos (CDtrodos), onde os filmes foram depositados, preparação das soluções eletrolíticas, composição da célula eletroquímica, voltametrias cíclicas, cálculo estimativo de espessuras e por fim, o processo de sintetização dos filmes de Cu_2O por eletrodeposição.

Na segunda etapa, as amostras obtidas foram caracterizadas por meio das seguintes técnicas: difratometria de raios X, microscopia de força atômica e medidas fotoeletroquímicas.

A Figura 10 apresenta um esquema dos processos metodológicos realizados.

Figura 10 - Esquema da metodologia do trabalho



Fonte: Elaborado pela autora

O desenvolvimento de todos os procedimentos experimentais, de produção e caracterização, ocorreu no Laboratório de Microscopia de Força Atômica, Laboratório de Magnetismo e Materiais Nanoestruturados e Laboratório de Raios X, da Universidade Federal do Pampa (Unipampa), campus Bagé.

3.1. Produção de filmes finos de Cu_2O

Neste item serão apresentados os processos realizados durante a produção de amostras de filmes finos de Cu_2O pelo método de eletrodeposição.

3.1.1. Preparação do substrato

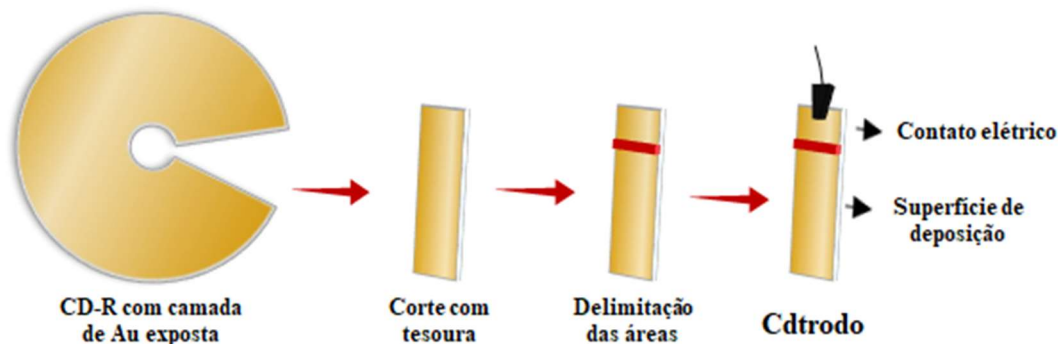
Para deposição dos filmes, foram utilizados como substratos CDtrodos de ouro com orientação cristalográfica preferencial (111), abordados no item 2.5.3.1 deste Trabalho.

A obtenção dos CDtrodos ocorreu por meio da remoção das camadas poliméricas do CD-R. Para tal, foi realizado ataque químico com solução concentrada de ácido nítrico, semelhante ao executado por Angnes *et al.* (2000), Santos *et al.* (2018) e outros.

Com o filme de Au exposto, as amostras foram cortadas em dimensões compatíveis com os equipamentos utilizados na etapa de caracterização, e a área de deposição dos filmes foi limitada com verniz em aproximadamente 5 mm x 10 mm.

A Figura 11 apresenta um esquema representativo da construção dos CDtrodos.

Figura 11 - Esquema de preparação de CDtrodos



Fonte: Elaborado pela autora

3.1.2. Preparação das soluções eletrolíticas

As soluções eletrolíticas precursoras foram obtidas pelo método de Yang *et al.* (2017), Wang *et al.* (2018), Hssi *et al.* (2019) entre outros. Foram preparadas soluções com diferentes pHs, com o objetivo de investigar o efeito deste parâmetro nas propriedades dos filmes.

Para a composição dos eletrólitos, usou-se sulfato de cobre (CuSO_4) com a função de sal metálico, ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), hidróxido de sódio (NaOH) e como solvente água ultrapura. Todos os reagentes, das marcas Vetec Química, Sigma-Aldrich e Merck, possuíam alto grau de pureza, a fim de evitar contaminações indesejadas.

O CuSO_4 foi utilizado em concentração de 0,4 M, enquanto o $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ foi empregado em concentração de 3,0 M. A adição de NaOH ocorreu em diferentes concentrações, para ajuste de pH em valores próximos a 9, 10 e 12.

Para preparação das soluções, inicialmente se adicionou água Milli-Q em um frasco graduado de vidro, em seguida foram acrescentados os reagentes em quantidades proporcionais às quantidades de água. A dissolução dos componentes ocorreu por meio de agitação manual do frasco vedado. Os valores de pH foram medidos com fitas indicadoras de pH e peagâmetro.

A Figura 12 ilustra o processo de preparação das soluções eletrolíticas.

Figura 12 - Esquema de preparação das soluções eletrolíticas

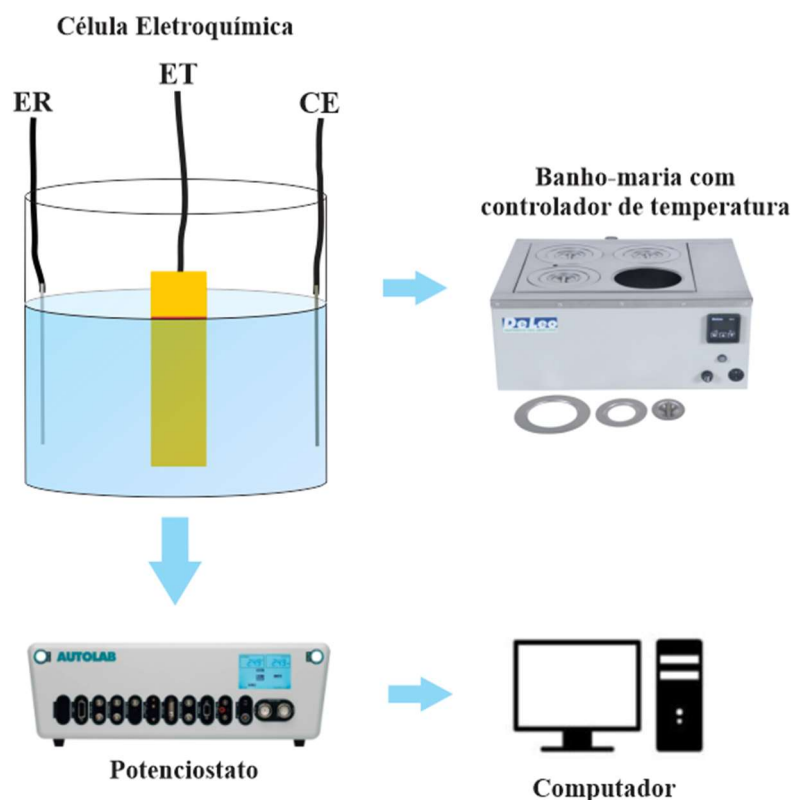


Fonte: Elaborado pela autora

3.1.3. Célula Eletroquímica

O desenvolvimento dos processos de elaboração de voltametrias cíclicas e eletrodeposição dos filmes, foi conduzido através de aparato experimental composto por uma célula eletroquímica de três eletrodos conectada a um potenciostato, conforme o esquema descrito na Figura 13.

Figura 13 - Esquema dos componentes necessários para o aparato experimental de eletrodeposição



Fonte: Elaborado pela autora

Como eletrodo de referência (ER) se utilizou um fio de prata, como contraeletrodo (CE) um fio de platina e como eletrodo de trabalho (ET) o CDtrodo de ouro. O CE e o ER foram fixados e imersos em um béquer, com aproximadamente 40 ml de solução eletrolítica. O ET foi posicionado, com o auxílio de suporte metálico, também no interior do béquer, formando um triângulo com o CE e o ER. Em seguida, os três eletrodos foram acoplados a um potenciostato Autolab, modelo 302N, compondo assim a célula eletroquímica empregada.

Durante o procedimento, a temperatura do eletrólito foi mantida constante em 60 °C, por meio de banho térmico em equipamento de banho-maria com controlador de temperatura digital.

A temperatura de 60 °C utilizada foi definida a partir de diversas referências, como Hssi *et al.* (2019) e Yang, Pritzker e Li (2019) que afirmam que temperaturas mais elevadas favorecem o crescimento mais acelerado dos filmes.

Destaca-se, que todos os potenciais apresentados neste Trabalho foram medidos tomando como referência o eletrodo de prata.

3.1.4. Voltametrias Cíclicas

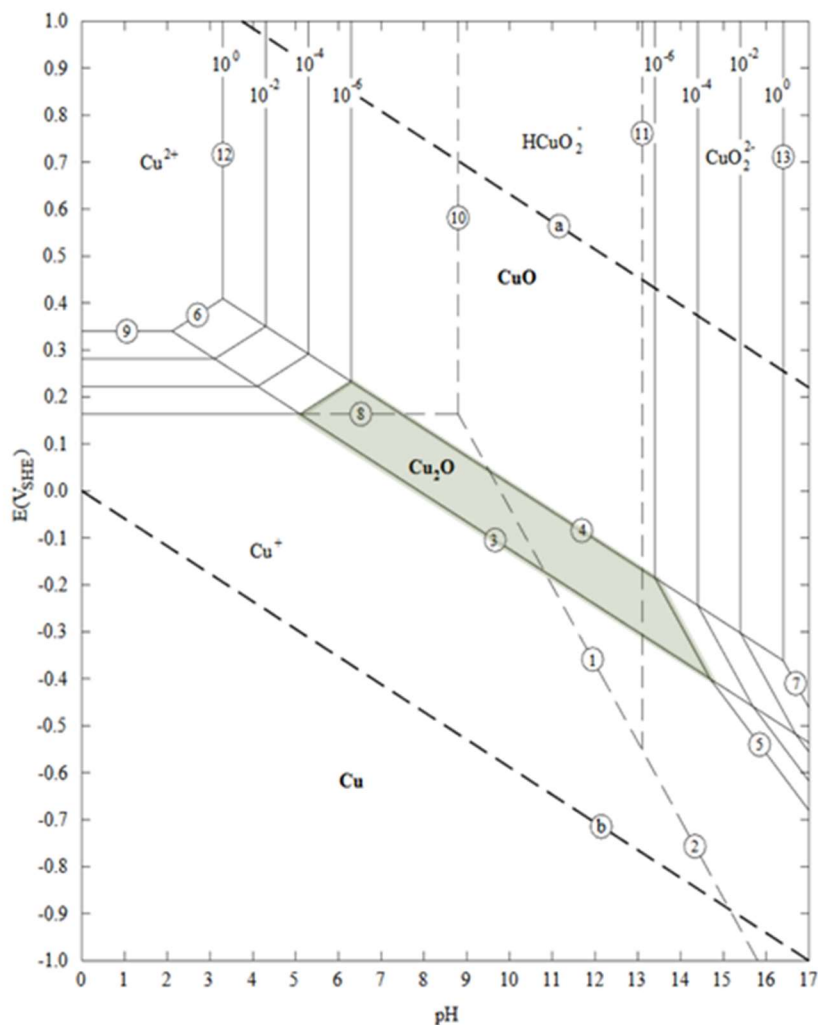
Antes da eletrodeposição das camadas de Cu₂O, realizaram-se voltametrias cíclicas, onde a corrente elétrica é medida durante a varredura de potencial. O intervalo de potenciais utilizado ao longo do processo foi definido na faixa de - 0,3 a 0,5 V e velocidade de varredura de 20 mV/s, considerando-se o diagrama de Pourbaix e testes iniciais.

O diagrama de Pourbaix para o sistema cobre-água, mostra as diferentes espécies que podem se formar pela interação de íons de Cu e água, em função do potencial e do pH. Este diagrama é apresentado na Figura 14 e fornece um meio prático de se estimar e prever as condições sob as quais o Cu₂O pode ser precipitado.

Observa-se na Figura 14 a região de formação do Cu₂O em destaque, sendo que para os valores de pHs utilizados, entre ~ 9 e ~ 12, o Cu₂O pode ser precipitado na faixa de potenciais de aproximadamente - 0,25 e 0,1 V, a qual se encontra dentro dos valores selecionados para os CVs.

Entretanto, é importante notar que o diagrama tem como referência o eletrodo padrão de hidrogênio e se refere à temperatura de 25 °C, parâmetros diferentes dos utilizados nesta Pesquisa, que tem como referência um eletrodo de prata e temperatura de 60 °C. Desse modo, testes iniciais, com a realização de CVs para variados limites de potenciais entre - 0,5 e 0,5 V e velocidades entre 10 e 100 mV/s foram realizados, e assim se pode definir a faixa para varredura, de - 0,3 a 0,5 V e velocidade de 20 mV/s.

Figura 14 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Cobre-Água a 25°C



Fonte: Adaptado de Portero (2011)

Os picos de corrente obtidos nos CVs permitiram a identificação dos potenciais de deposição (região catódica) e de dissolução (pico anódico) do Cu_2O a ser eletrodepositado, assim como dos potenciais de equilíbrio, onde não ocorre deposição ou dissolução de material.

Além dos voltamogramas, um estudo a partir de dados encontrados na literatura foi realizado, para que se definisse os valores de potenciais para deposição. Yang (2017), Han *et al.* (2018) e Ganesan *et al.* (2019) também estudaram o efeito do potencial de deposição sobre as propriedades de filmes de Cu_2O e foram alguns dos autores considerados no estudo.

3.1.5. Eletrodeposição dos filmes de Cu₂O

De acordo com Yang (2017), o emprego da técnica potenciostática na eletrodeposição do Cu₂O permite um melhor controle da morfologia dos depósitos. Portanto, para a eletrodeposição dos filmes de Cu₂O, fez-se uso do método potenciostático com três eletrodos, por meio da célula eletroquímica descrita no item 3.1.3.

Os filmes foram depositados em eletrólitos com valores de pHs ajustados em aproximadamente 9, 10 e 12 e temperatura de 60 °C. Os potenciais de deposição foram definidos com base nos voltamogramas realizados e para o tempo de deposição, foram estipulados 300 s.

Em relação ao tempo de deposição, o valor foi obtido a partir de referências, como a de Laidoudi *et al.* (2019), e por meio de testes realizados inicialmente. Nestes testes foram produzidas amostras de Cu₂O em tempos de deposição de 150 s e 450 s, sendo que para o menor tempo se obtiveram depósitos pouco visíveis e para o maior tempo, perceberam-se camadas com grandes acúmulos de material.

O número de amostras depositadas foi definido em função do objetivo do Trabalho, de eletrodepositar filmes finos de Cu₂O, utilizando diferentes parâmetros de pH e potencial de deposição, para assim se obter a comparação entre amostras com potenciais diferentes e mesmo pH e amostras com o mesmo potencial em diferentes pHs.

O controle e aquisição dos dados e parâmetros de eletrodeposição, foram viabilizados por meio do uso do *software* NOVA.

Ainda, no decorrer do processo, foram verificados alguns aspectos relevantes. Um deles é a ocorrência de evaporação do eletrólito, o qual foi constantemente monitorado e ajustado quando necessário. Outro, é a presença de resíduos da solução eletrolítica nos ER e CE. Nessa condição, os eletrodos foram imersos em solução composta por 50% de HCl e 50% de H₂O, para limpeza.

3.1.6. Cálculo estimativo de espessuras

A estimativa de espessura das amostras de Cu₂O foi calculada através da Equação 1, apresentada no item 2.4 deste Trabalho.

Os cálculos foram realizados a partir da integral da curva $I \times t$ dos transientes de corrente, que representa a carga elétrica depositada durante o processo de eletrodeposição. Através da Lei de Faraday, a carga foi convertida em espessura.

As medidas resultantes foram representadas por curvas de espessura (em nanômetros) em função dos potenciais de deposição.

3.2. Técnicas de caracterização

Na caracterização dos filmes eletrodepositados, foram utilizadas técnicas que forneceram informações sobre a estrutura cristalina, morfologia e resposta fotoeletroquímica dos filmes eletrodepositados. Nas sessões seguintes, estas técnicas são brevemente descritas.

3.2.1. Difratométrias de raios X

A técnica de difratometria de raios X (DRX) consiste na interação de ondas eletromagnéticas (raios X) com o arranjo atômico ordenado da matéria, e tem como objetivo desvendar as características do arranjo atômico do cristal. Informações quanto à estrutura cristalina, tais como orientação cristalográfica, tipo de célula unitária e parâmetro de rede, são obtidos a partir da análise do difratograma do cristal (PELEGRINI, 2010). Além do mais, o método de DRX se caracteriza por ser de alta eficiência e simples aplicação.

Os raios X possuem comprimento de onda entre 0,01 e 100 Å, da ordem da distância interatômica encontrada em redes cristalinas. Portanto, a interação desta radiação eletromagnética com o arranjo atômico ordenado da matéria acaba por gerar padrões de interferência (BRANDT, 2013). Após a interação com a matéria, somente os raios X que tiverem sido espalhados em determinado ângulo terão uma interferência construtiva, ou seja, a difração. A Figura 15 representa um esquema da difração de raios X em uma rede cristalina.

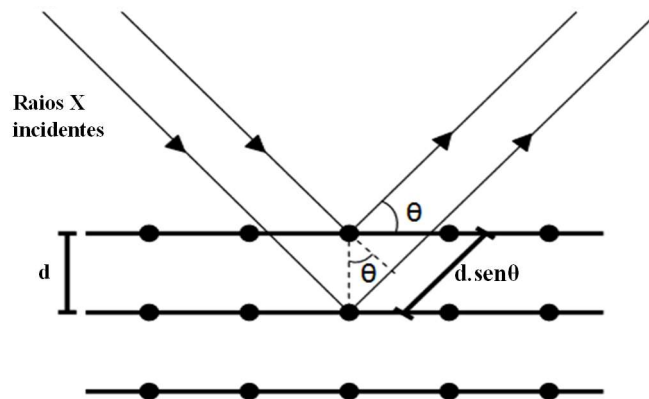
Na Figura 15 é possível observar que a estrutura ordenada dos átomos da rede funciona como um conjunto de planos que reflete a radiação. Sendo que, um máximo de difração é atingido quando a diferença de caminho percorrida pelos raios refletidos em planos diferentes

equivaler a um número inteiro de comprimento de onda. Esta regra pode ser expressa pela Lei de Bragg, mostrada na Equação 5:

$$n.\lambda = 2d.\text{sen } \theta \quad (5)$$

onde λ é o comprimento de onda da difração, d é a distância entre os planos, θ o ângulo de incidência da radiação e n é o número inteiro.

Figura 15 - Esquema de difração de raios X em rede cristalina

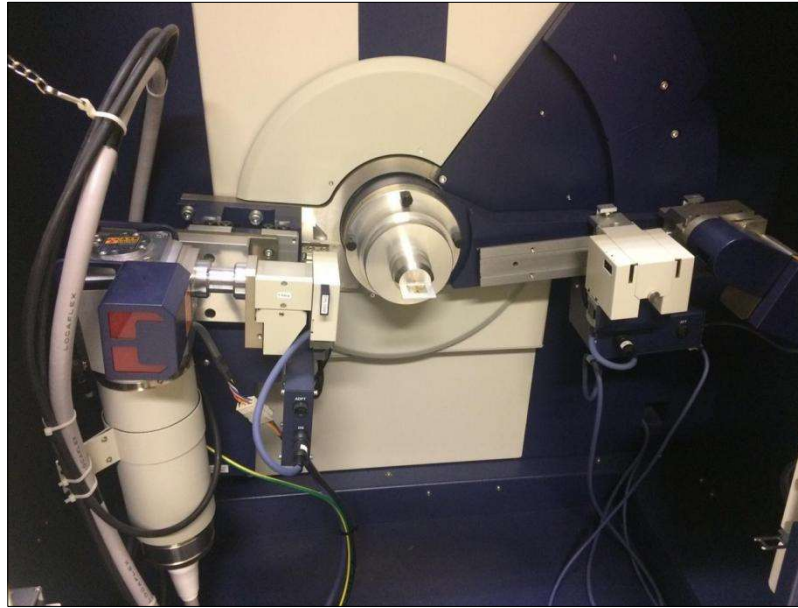


Fonte: Stenger (2008)

O resultado de um DRX é um difratograma (gráfico da intensidade da radiação espalhada em função do ângulo 2θ), onde cada vez que a condição de difração de Bragg é satisfeita surge um pico. Como este gráfico é obtido pela contagem da intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência do feixe, os picos no gráfico representam os ângulos em que ocorreu a condição de interferência construtiva (STENGER, 2008). A análise dos máximos de difração leva à determinação do parâmetro de rede, orientação cristalográfica e o tipo das células unitárias da rede.

As caracterizações estruturais foram feitas através de medidas de difração de raios X. Essas medidas foram realizadas em aparelho da marca Rigaku, modelo Última IV. Uma imagem do equipamento é mostrada na Figura 16.

Figura 16 - Difratorômetro de raios X, Rigaku - Última IV



Fonte: Elaborado pela autora

Além disso, foram calculados os tamanhos dos cristalitos (D - domínios cristalinos) para as amostras policristalinas, a partir da Equação de Scherrer (6), dada por:

$$D = \frac{Ks. \lambda}{\beta. \cos \theta} \quad (6)$$

onde D é o diâmetro médio das partículas, Ks é a constante de Scherrer, que depende da orientação relativa do vetor de espalhamento e da forma externa do cristal, λ o comprimento de onda dos raios X, $\beta(2\theta)$ a largura na metade dos picos de difração e θ o ângulo de difração (MIRANDA, 2017).

3.2.2. Microscopia de força atômica

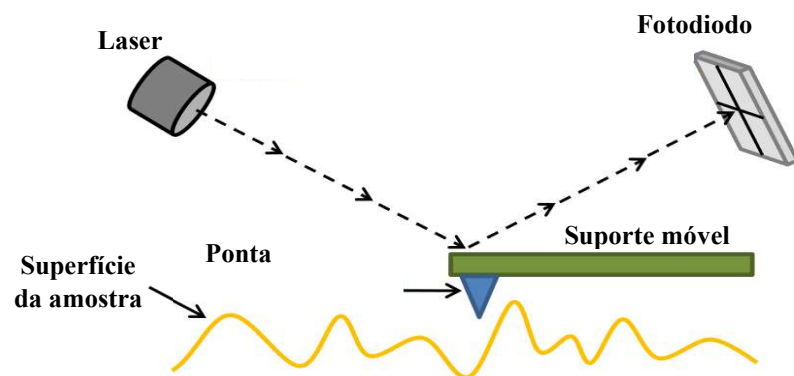
As caracterizações morfológicas foram feitas através de microscopia de força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*). Essa técnica permite a visualização de imagens superficiais dos depósitos com alta resolução, da ordem de nanômetros, em três dimensões. Além disso, não requer métodos específicos de preparação da amostra.

As características do AFM se devem ao seu princípio de funcionamento, que consiste na varredura da superfície da amostra por uma ponta de prova, geralmente piramidal, com alguns micrômetros de comprimento e extremamente fina. Essa ponta é fixada em um suporte móvel, no qual incide um feixe de laser que é refletido e então detectado por um fotodiodo de quadrante, que funciona como um detector da posição do feixe refletido. Esta sequência ocorre instantaneamente enquanto a ponta varre a amostra.

O controle do deslocamento da ponta sobre a superfície é realizado por cerâmicas piezoelétricas que promovem o deslocamento da ponta nas três direções independentes (x, y, z), a partir da aplicação de potenciais elétricos.

A Figura 17 apresenta um esquema básico do sistema de funcionamento da técnica de AFM.

Figura 17 - Representação do funcionamento de um microscópio de força atômica



Fonte: Adaptado de Brandt (2013)

As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, com a utilização de um microscópio de força atômica Agilent, modelo 5500, no modo não contato, com pontas de alta resolução SSS-NCL (Nanosensors, constante de força 48 N/m, frequência de ressonância 154 kHz). A Figura 18 mostra o microscópio usado.

Figura 18 - Microscópio de força atômica Agilent, modelo 5500



Fonte: Elaborado pela autora

A captura das imagens foi feita pelo *software* PicoView 1.14.4 (Molecular Imaging Corporation) e as análises e medidas ocorreram por meio do *software* PicoImage 5.1 e Gwyddion 2.55.

3.2.3. Medidas fotoeletroquímicas

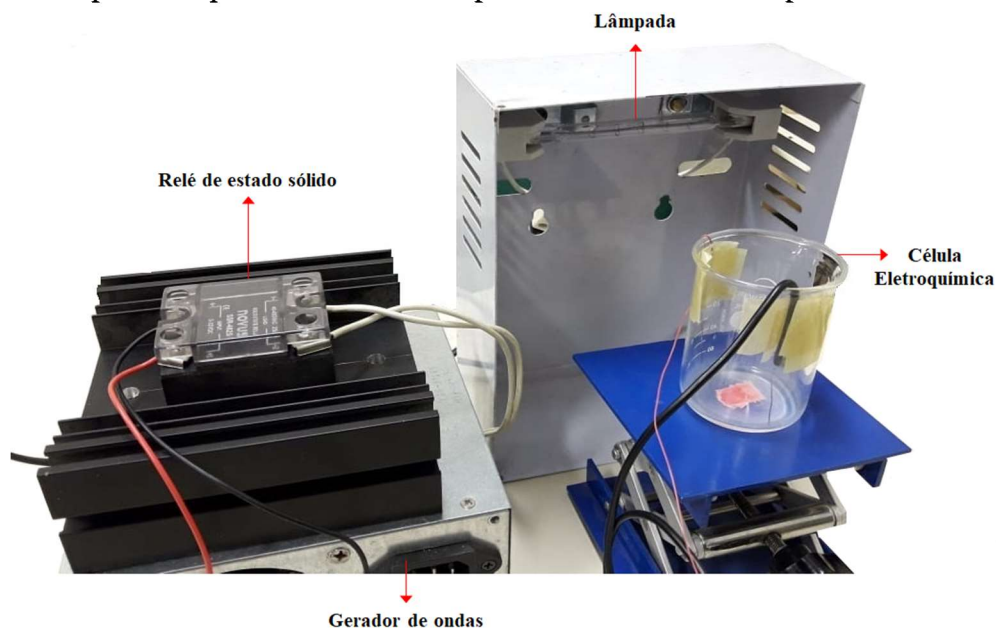
As medidas fotoeletroquímicas (PEC, do inglês *Photoelectrochemical*) foram realizadas tendo como referência Yang *et al.*, (2015), que estudou a estabilidade fotoeletroquímica de filmes de Cu_2O em meio aquoso.

O sistema empregado para execução das medidas foi desenvolvido no ano de 2019 pelo grupo de pesquisa Nanoestruturados da Unipampa, e está retratado na Figura 19.

O conjunto é composto por uma célula eletroquímica de três eletrodos conectada a um potenciostato. O filme em estudo (eletrodo de trabalho), é exposto à luz emitida por uma lâmpada halógena de 500 W. O funcionamento dessa lâmpada é periódico, e se deve a um

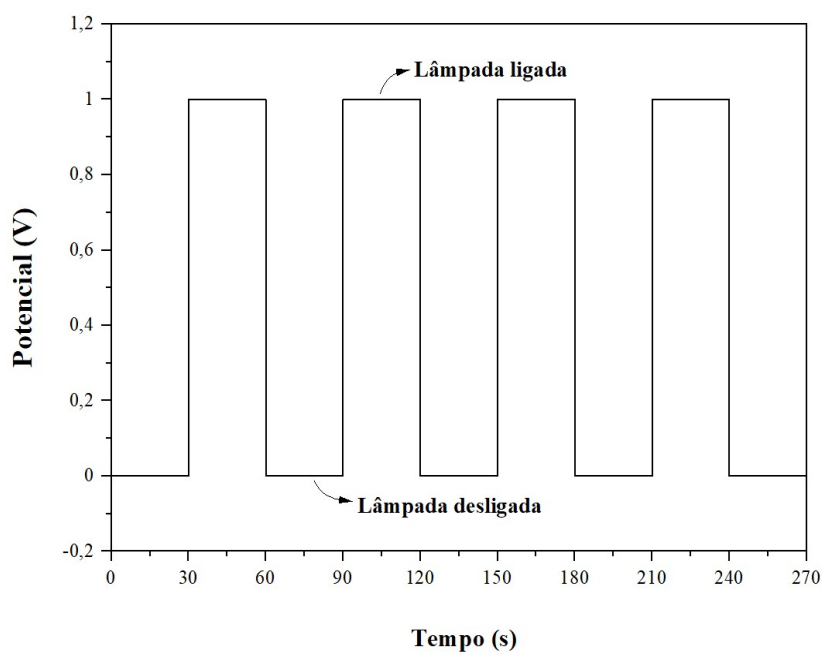
gerador de ondas que emite pulsos programáveis e controla um relé de estado sólido que liga e desliga a lâmpada, conforme mostra a Figura 20. A lâmpada tem como função simular a incidência de luz solar sobre os filmes de Cu_2O .

Figura 19 - Aparato experimental utilizado para medidas fotoeletroquímicas



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 20 - Representação dos pulsos gerados para acionamento da lâmpada



Fonte: Elaborado pela autora

A solução preparada para os experimentos PEC, foi composta de água Milli-Q e 0,50 M de cloreto de sódio (NaCl) e mantida em temperatura ambiente. O pH da solução foi estabelecido com fita indicadora de pH em ~ 7 . Os eletrodos CE e ER foram os mesmos empregados anteriormente na eletrodeposição, um fio de platina e um fio de prata, respectivamente.

O processo foi conduzido por 20 minutos, totalizando 20 ciclos, cada ciclo composto por 30 s de luz ligada e 30 s de luz desligada. Durante o procedimento, o potencial aplicado entre os filmes e o CE permaneceu fixo, em - 0,3 V.

As medidas resultantes do procedimento, foram representadas em gráficos que mostram os valores de fotocorrente gerada em função do tempo. A análise desses gráficos permitiu a definição dos portadores de carga majoritários para os semicondutores, do tipo-p ou do tipo-n. Sendo semicondutores do tipo-p aqueles que geram correntes catódicas (correntes negativas nos períodos não iluminados), enquanto os do tipo-n, geram correntes anódicas (correntes positivas nos períodos não iluminados).

A aquisição dos dados e visualização dos resultados de fotocorrente em função do tempo foram realizados com um potenciostato Autolab, modelo 302N e o *software* NOVA 1.9, respectivamente.

Ainda seguindo os critérios de Yang *et al.* (2015), as taxas de estabilidades PEC (R) em soluções aquosas dos filmes de Cu₂O foram calculadas e avaliadas, por meio da diferença percentual entre a densidade de corrente média durante os primeiros 100 s ($J_{inicial}$) e últimos 100 s (J_{final}), do tempo de realização das medidas. A Equação 7 mostra a fórmula utilizada para os cálculos.

$$R = \left[1 \pm \left(\frac{J_{final}}{J_{inicial}} \right) \right] \times 100 \quad (7)$$

Além disso, considerou-se também, a possibilidade de fotodegradação dos filmes após a realização das medidas fotoeletroquímicas. Assim sendo, selecionaram-se duas amostras, arbitrariamente, para novamente serem submetidas à difração de raios X e assim se avaliar a preservação dos filmes.

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Nesta sessão são apresentados os resultados obtidos na Pesquisa. São relatados e discutidos os resultados de voltametrias cíclicas, transientes de densidade de corrente em função do tempo, estimativa de espessuras, difratogramas de raios X, imagens de AFM, rugosidades superficiais dos filmes e resultados referentes às medidas fotoeletroquímicas.

4.1. Voltametrias cíclicas

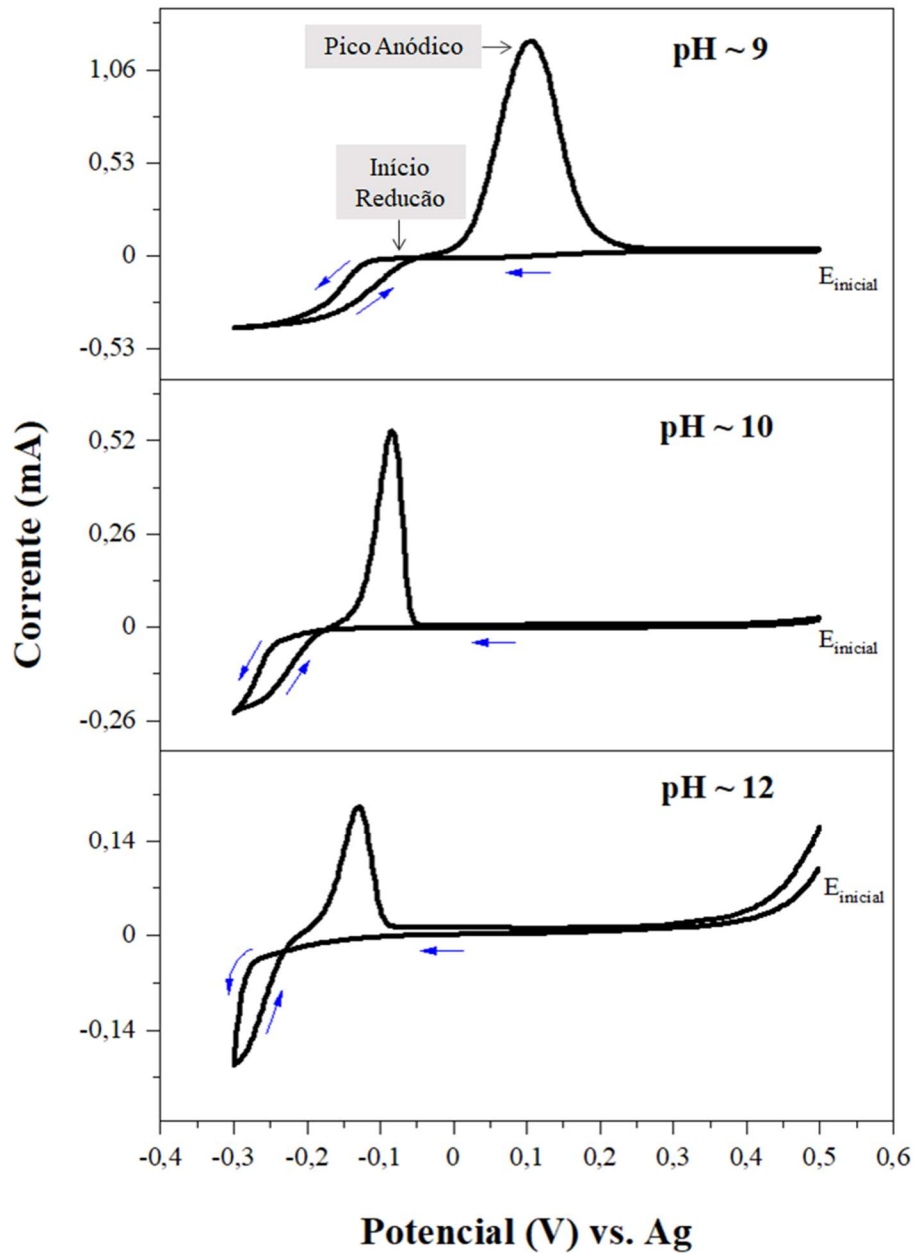
Como visto no item 2.3, voltametrias cíclicas têm como função o acompanhamento das possíveis reações eletroquímicas que ocorrem no eletrodo de trabalho, possibilitando a localização dos potenciais elétricos onde elas acontecem. Assim sendo, os voltamogramas foram realizados antes do processo de eletrodeposição, para assim se verificar a evolução do potencial no substrato de ouro estudado.

Na Figura 21 são mostrados os voltamogramas cíclicos típicos encontrados para CDtrodos de ouro, em soluções de pHs próximos a 9, 10 e 12, e velocidade de varredura de 20 mV/s. As setas em cor azul sinalizam o sentido da varredura e o CV para pH ~ 9 indica as regiões onde ocorrerão as reações de oxidação (pico anódico) e em que se inicia a redução (disparo na corrente catódica).

Para filmes a serem depositados em pH ~ 9, o CV revela que a região de potenciais entre - 0,30 V e aproximadamente - 0,10 V contribui para o crescimento do Cu₂O. Para a solução de pH ~ 10, observa-se essa mesma região entre - 0,30 e - 0,20 V e para a solução de pH ~ 12, em torno dos potenciais - 0,30 V e - 0,24 V. A formação do filme nessas faixas ocorre em virtude da redução de Cu²⁺ para Cu⁺, seguida pela precipitação de Cu⁺ para Cu₂O, conforme mostrado nas Equações 3 e 4.

Também, picos anódicos são visualizados centrados nos potenciais de 0,10, - 0,09 e - 0,14 V para os pHs ~ 9, ~ 10 e 12, respectivamente. Após esses picos, a corrente elétrica cai praticamente a zero, o que demonstra que todo o material depositado pode ser dissolvido.

Figura 21 - Voltametrias cíclicas típicas com velocidade de varredura de 20 mV/s e soluções de pHs ~ 9, ~ 10 e ~ 12.



Fonte: Elaborado pela autora

Verifica-se ainda, que a condução de corrente elétrica decresce nos CVs, conforme o aumento dos valores de pH. Além disso, a corrente se torna mais negativa nas regiões que favorecem a deposição do Cu_2O , o que é um bom indício, tendo em vista que maiores valores absolutos de corrente auxiliam no crescimento mais rápido dos filmes.

Portanto, considerando-se as faixas de potenciais nos CVs que favorecem a formação de Cu₂O, definiram-se os potenciais de deposição. Esses potenciais são apresentados na Tabela 1, junto aos demais parâmetros de eletrodeposição utilizados.

Tabela 1 - Parâmetros utilizados na eletrodeposição de filmes finos de Cu₂O

pH	Potencial (V)	Tempo (s)	Temperatura (°C)
~ 9	- 0,20	300	60
	- 0,24		
	- 0,28		
~ 10	- 0,20	300	60
	- 0,24		
	- 0,28		
	- 0,30		
~ 12	- 0,24	300	60
	- 0,28		
	- 0,30		

Fonte: Elaborado pela autora

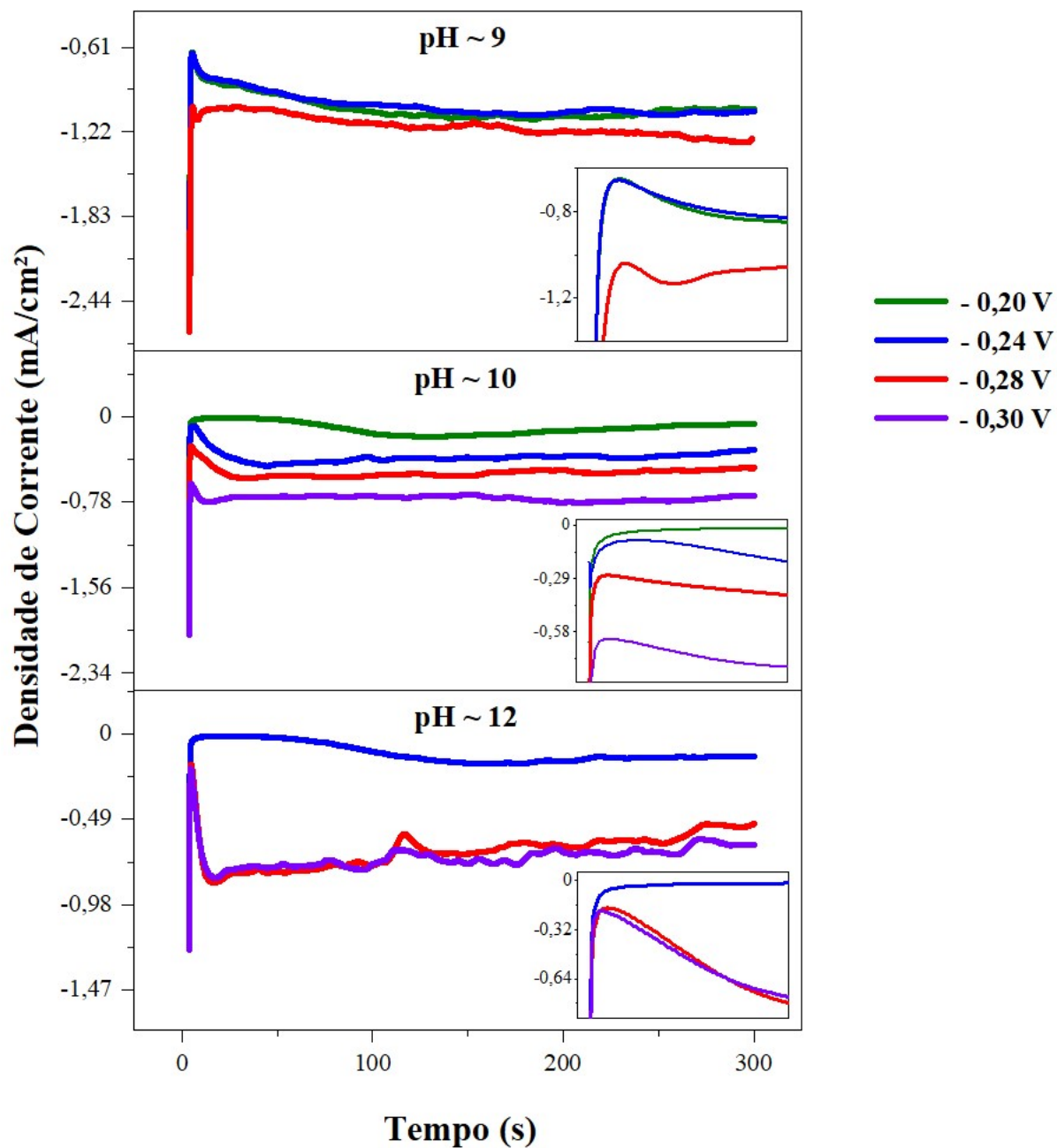
Ainda, um estudo realizado a partir de dados encontrados na literatura demonstrou que os valores definidos para os potenciais de deposição são coerentes com outros trabalhos afins, como o de Pelegrini (2010), Innocente (2017) e Ganesan *et al.* (2019).

4.2. Transientes de corrente na deposição

Os transientes de corrente elétrica mostram o comportamento da corrente durante o processo eletroquímico de crescimento dos filmes nas soluções com diferentes pHs e com a aplicação dos diferentes potenciais.

A Figura 22 retrata as curvas de densidade de corrente criadas, para todos os filmes depositados, em função do tempo de deposição de 300 s. Para melhor visualização dos detalhes iniciais de cada transiente, foram inseridas ampliações que mostram a ação da corrente nos segundos iniciais do processo.

Figura 22 - Transientes de corrente na eletrodeposição de filmes de Cu_2O em diferentes pHs



Fonte: Elaborado pela autora

De modo geral, nos estágios iniciais de deposição, todas as amostras apresentam densidades de corrente mais elevadas, onde atingem os picos de nucleação, que podem ser visualizados nas ampliações da Figura 22. Após a ocorrência destes picos, as densidades de corrente diminuem, o que se dá em função do decréscimo de íons próximos ao substrato. Com o decorrer do tempo, a quantidade de íons disponíveis para as reações se torna aproximadamente constante e conseqüentemente a corrente também. Este processo é explicado pelos mecanismos de transporte de massa.

Percebe-se que para os diferentes pHs, os valores absolutos de densidade de corrente aumentam, conforme os potenciais de deposição se tornam mais catódicos, o que indica taxas de deposição mais rápidas. Por outro lado, em pHs mais altos, de ~ 10 e ~ 12 e em seus respectivos potenciais menos catódicos, de $-0,20$ e $-0,24$ V, não são bem definidos os picos de nucleação, tendo em vista que a evolução da corrente é próxima a zero, principalmente nos primeiros 60 s do processo. Esse comportamento indica baixas taxas de deposição de material, que ocorrem em função de menor quantidade de íons disponíveis para as reações de redução do Cu_2O nos potenciais de deposição utilizados para as duas amostras.

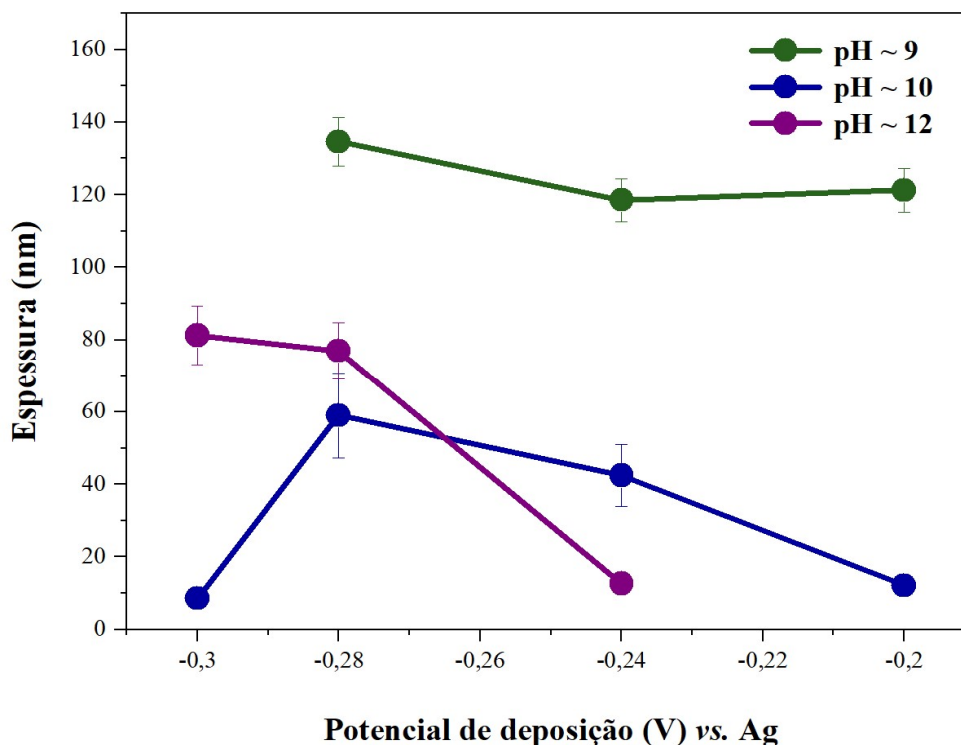
4.3. Cálculo das espessuras

O cálculo estimativo das espessuras dos filmes apontou os resultados apresentados na Figura 23.

Observa-se que os filmes depositados em $\text{pH} \sim 9$, possuem estimativas de espessura maiores, na faixa de 120 e 135 nm, aproximadamente. Essas amostras, conforme verificado nos transientes da Figura 22, são aquelas que também apresentaram maiores valores absolutos de densidade de corrente durante o processo de eletrodeposição, e, portanto, tiveram taxas de deposição de material mais rápidas, e conseqüentemente maiores espessuras.

Os filmes depositados em $\text{pHs} \sim 10$ e ~ 12 , em geral, seguiram o mesmo padrão, de maiores espessuras para potenciais mais catódicos. As estimativas foram variadas, em valores aproximadamente entre 10 e 80 nm.

Figura 23 - Estimativa de espessuras calculadas para os filmes de Cu_2O



Fonte: Elaborado pela autora

4.4. Caracterização estrutural, morfológica e fotoeletroquímica dos filmes finos de Cu_2O

Na caracterização dos filmes eletrodepositados, são fornecidas informações sobre a estrutura cristalina das camadas por meio de difratograma de raios X, da morfologia mediante imagens de AFM e da estabilidade fotoeletroquímica e tipo de semicondutor formado, com a apresentação das medidas fotoeletroquímicas em função do tempo.

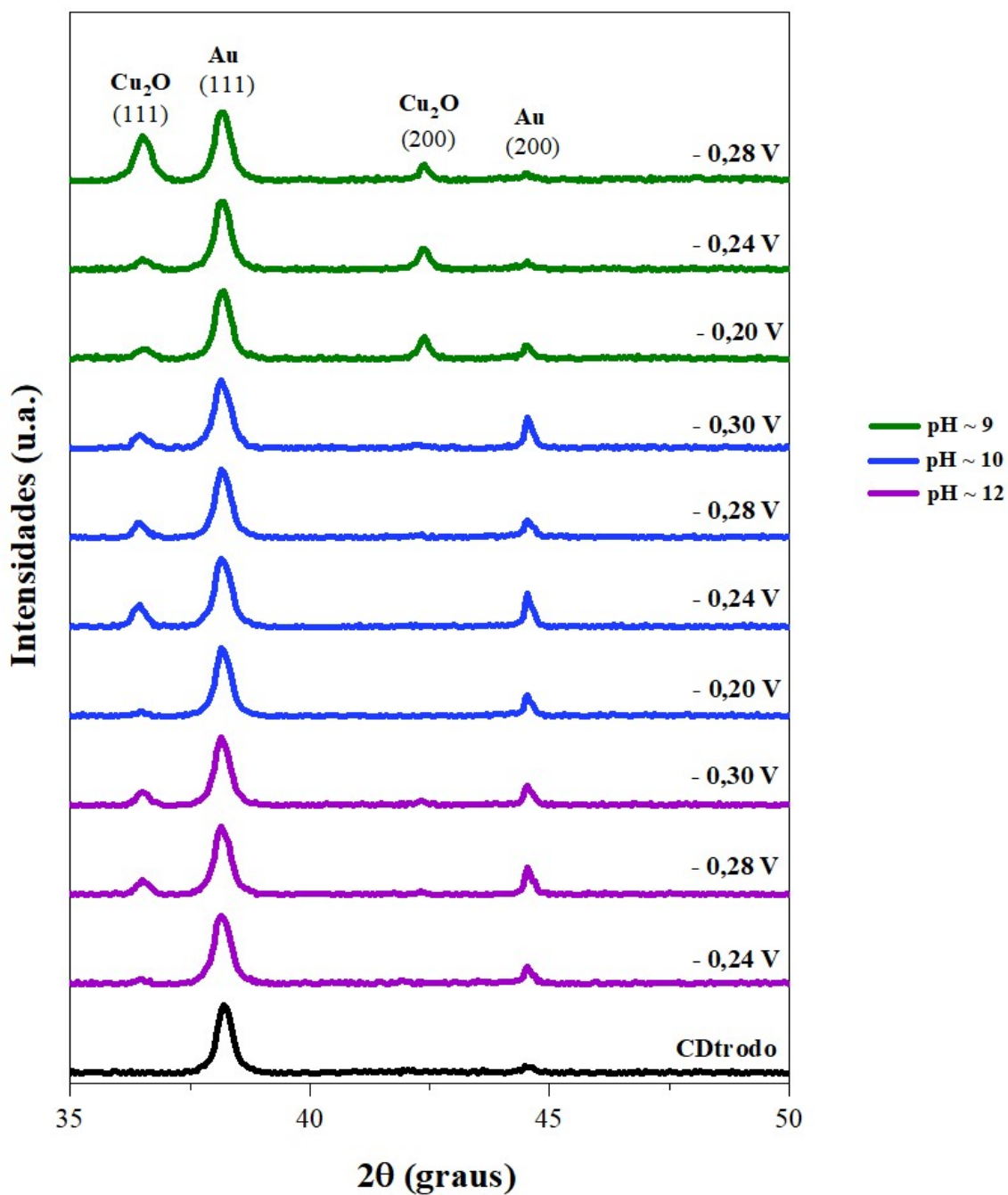
4.4.1. Difratométricas de raios X

Os filmes produzidos foram submetidos à difração de raios X, com o objetivo de se observar a presença de óxido cuproso e se identificar os diferentes arranjos atômicos existentes no material eletrodepositado.

Por meio das análises dos difratogramas, foi possível confirmar a presença de Cu_2O nas amostras depositadas em diferentes potenciais e pHs, bem como verificar sua natureza policristalina e orientações cristalográficas.

A Figura 24 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para todas as amostras discutidas neste Trabalho e para o substrato de ouro, o CDtrodo. As posições dos picos de difração foram indexadas com base nas cartas PDF-ICDD 00-101-0941 (para óxido cuproso) e 00-901-1612 (para o ouro).

Figura 24 - Difratogramas de raios X para os filmes produzidos em diferentes potenciais e pHs



Fonte: Elaborado pela autora

Observa-se, para todas as amostras, um pico centrado em 38,32°, relativo à orientação do Au (111). Picos atribuídos a outras orientações do substrato, também são observados e são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Picos de difração e orientações cristalográficas do Au e Cu₂O

Ângulo 2θ (°)	Orientação	Material
38,32	(111)	Au
44,54	(200)	Au
64,82	(220)	Au
77,87	(311)	Au
82,05	(222)	Au
36,50	(111)	Cu ₂ O
42,40	(200)	Cu ₂ O
73,70	(311)	Cu ₂ O

Fonte: Elaborado pela autora

Considerando-se os picos mais intensos para cada filme depositado, conforme mostram os difratogramas, percebe-se que Cu₂O foi formado, apresentando preferência para o crescimento dos grãos nas orientações (111) e (200), típicas de filmes de Cu₂O. Não se observou o crescimento de outros óxidos de cobre ou cobre metálico.

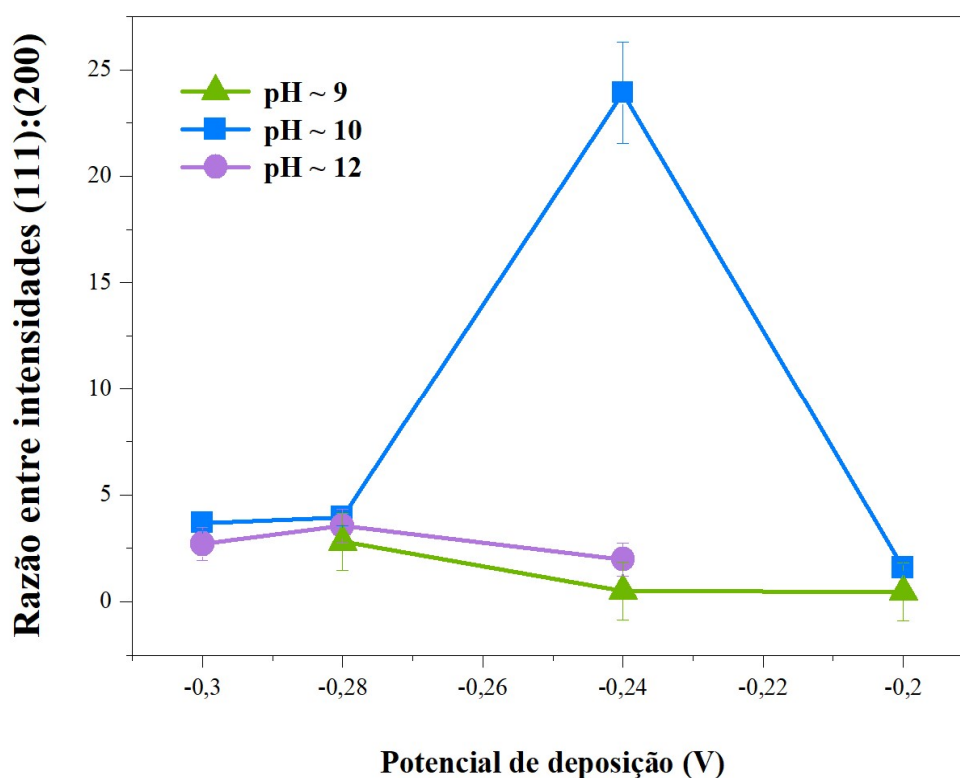
A análise da Figura 24 mostra que as intensidades dos picos variam dependendo dos potenciais e pHs utilizados, tal como mencionado na fundamentação teórica do Trabalho. Nos filmes depositados em eletrólito com pH ~ 9, são identificados os dois picos principais de Cu₂O, correspondentes às orientações cristalográficas (111) e (200). Em potenciais de - 0,20 e - 0,24 V, predomina a orientação (200), e em - 0,28 V predomina a orientação (111). Já, nos filmes depositados em pH ~ 10 e ~ 12, verifica-se a predominância de orientação cristalográfica (111).

O crescimento da orientação (111) é mais lento em pH ~ 9, e em pHs ~ 10 e ~ 12 o crescimento mais lento é da orientação (200). De acordo com Innocente (2017), isto se deve à densidade de átomos de oxigênio em cada plano do Cu₂O, sendo que a orientação (111) é

favorecida em meios mais básicos. O autor também destaca que durante o crescimento de um cristal, a face que fica exposta é aquela que corresponde à direção de crescimento mais lenta. Sendo assim, é esperado que os grãos de Cu_2O crescidos em $\text{pH} \sim 9$ e orientação preferencial (200) tenham a face {111} exposta, e aqueles crescidos com orientação preferencial (111) possuam face {100} exposta.

A razão entre as intensidades dos picos com orientação (111) e (200), foi usada para estimar as taxas de crescimento relativas durante o processo de eletrodeposição. A Figura 25 ilustra esta relação, em função do potencial utilizado.

Figura 25 - Relação entre as intensidades dos picos (111) e (200) em função do potencial de deposição



Fonte: Elaborado pela autora

Os dados obtidos seguem a mesma tendência de pesquisas como a de Yang, Pritzker e Li (2019) e Marathe *et. al* (2020), que revelam predominância da orientação (111) para filmes de Cu_2O eletrodepositados, conforme o aumento do pH.

Quanto ao tamanho dos domínios cristalinos (D), a Tabela 3 mostra os resultados para os filmes depositados em -0,24 V nos eletrólitos com diferentes ajustes de pH. Os valores foram obtidos a partir dos dados dos difratogramas e usando a Equação 6, sendo $K_s = 0,94$ e $\lambda = 1,5409$ Å.

Tabela 3 - Tamanhos de cristalitos para amostras depositadas em -0,24 V e diferentes pHs

pH	Orientação Cristalográfica	Tamanho do cristalito (nm)
9	(111)	22,16
	(200)	54,17
10	(111)	30,02
	(200)	40,84
12	(111)	25,15

Fonte: Elaborado pela autora

Verifica-se que os tamanhos calculados têm dimensões entre 22 e 54 nm, aproximadamente. Esses resultados estão de acordo com os tamanhos de grãos medidos na caracterização por AFM, apresentados na próxima sessão, tendo em vista que grãos são formados por diversos cristalitos agrupados.

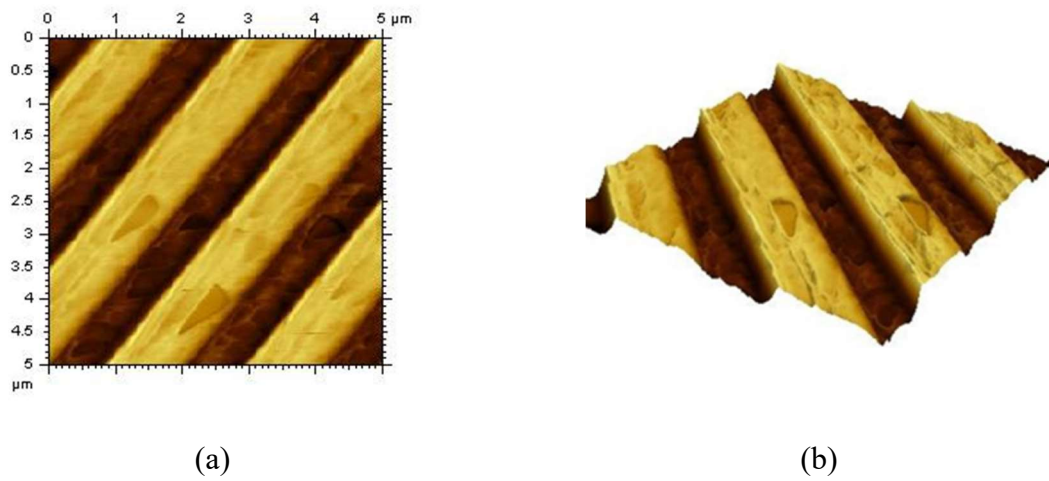
Para as demais amostras, os cálculos dos tamanhos dos cristalitos resultaram em valores na mesma ordem de grandeza que os apresentados na Tabela 3.

4.4.2. Microscopias de Força Atômica

Na investigação da morfologia dos filmes finos de Cu_2O , foram analisadas imagens obtidas a partir da técnica de microscopia de força atômica.

A Figura 26 mostra imagens da superfície do substrato “virgem” (CDtrodo) com as camadas poliméricas removidas. Em (a), observam-se as trilhas que compõem o CD-R, em espessuras da ordem de 1 μm . Na imagem de AFM em formato tridimensional (b), pode-se verificar o formato dessas trilhas.

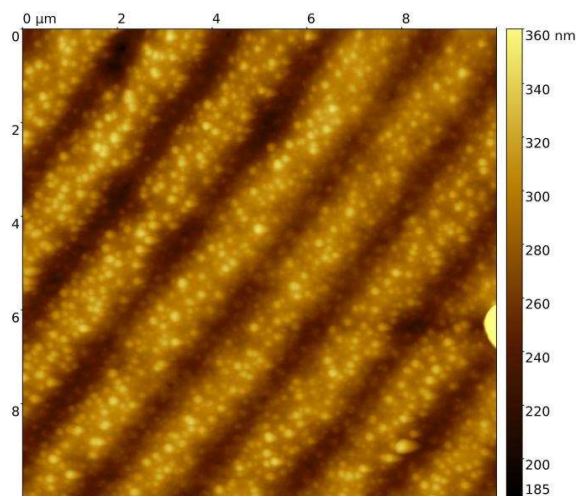
Figura 26 - Imagem de AFM da superfície do CDtrodo. (a) Imagem bidimensional e (b) Imagem tridimensional



Fonte: Elaborado pela autora

Na Figura 27 é apresentada uma imagem superficial de AFM do filme fino produzido em pH ~ 9 e potencial de - 0,28 V, onde se pode observar que o crescimento dos grãos de Cu_2O ocorreu de forma uniforme e seguindo a disposição das trilhas que compõem o substrato. A partir dessas características, é possível verificar que a utilização do CDtrodo como substrato, fornece um filme de Cu_2O com área superficial maior do que os depositados em substratos planos e sem saliências.

Figura 27 - Imagem de AFM de amostra de Cu_2O eletrodepositado sobre as trilhas do substrato



Fonte: Elaborado pela autora

As Figuras 28, 29 e 30 apresentam imagens de AFM bidimensionais e tridimensionais das superfícies dos filmes de Cu₂O preparados com diferentes potenciais e pHs.

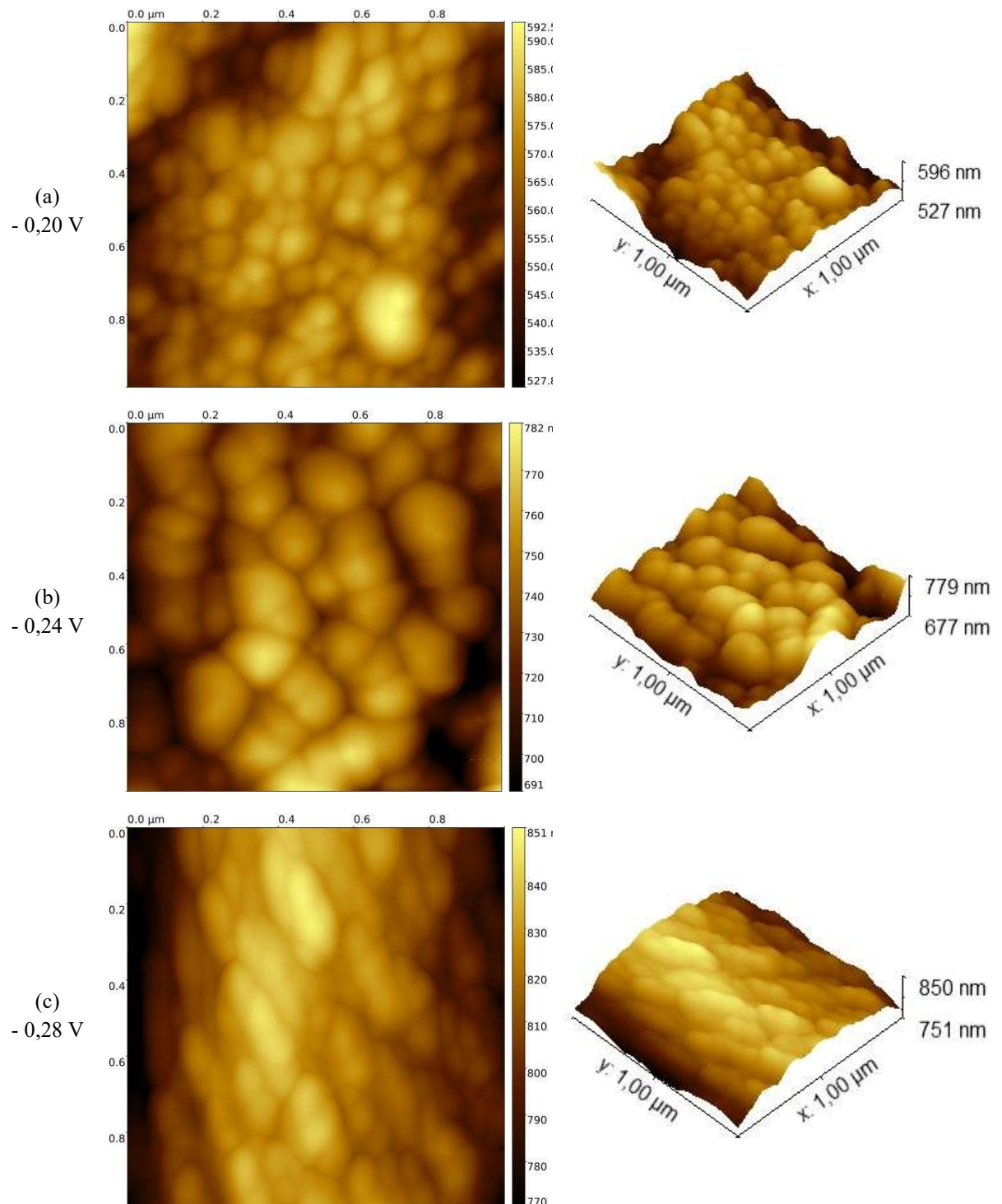
As imagens da Figura 28 (a) e (b) mostram a superfície de filmes depositados em potenciais de - 0,20 e - 0,24 V, onde se verifica o crescimento de grãos com características arredondadas, de formatos provavelmente octaédricos e com dimensões médias de aproximadamente 100 nm e 200 nm, respectivamente. Já, na amostra retratada em (c), depositada em potencial de - 0,28 V, observa-se que os grãos se tornam menos arredondados e mais alongados, o que revela mudanças de formato dos grãos, provavelmente de octaédricos para cúbicos.

A partir dessas observações, confirma-se que a morfologia dos filmes depositados em pH ~ 9 é afetada consideravelmente pelo potencial de deposição, pois à medida que o potencial se torna mais catódico, mudanças nos formatos de grãos ocorrem. Tais resultados são consistentes, conforme apontamentos de Yang (2017) e Ganesan *et al.* (2019) sobre a deposição de Cu₂O em pH ~ 9 em condições similares, visto que também mostraram mudanças na morfologia com o aumento de potencial.

As imagens da Figura 29 mostram a superfície de filmes depositados em pH ~ 10 e potenciais de - 0,24, - 0,28 e - 0,30 V, valores para os quais se identifica formação de grãos alongados, provavelmente em transição para formatos cúbicos. Observa-se ainda, em todas as imagens da Figura 29, que os grãos estão alinhados ao longo das trilhas do substrato de Au (111), estando de acordo com as medidas de DRX. A dimensão média desses grãos é de 300 nm x 100 nm. Além disso, não se percebem mudanças significativas na morfologia em função dos diferentes potenciais de deposição.

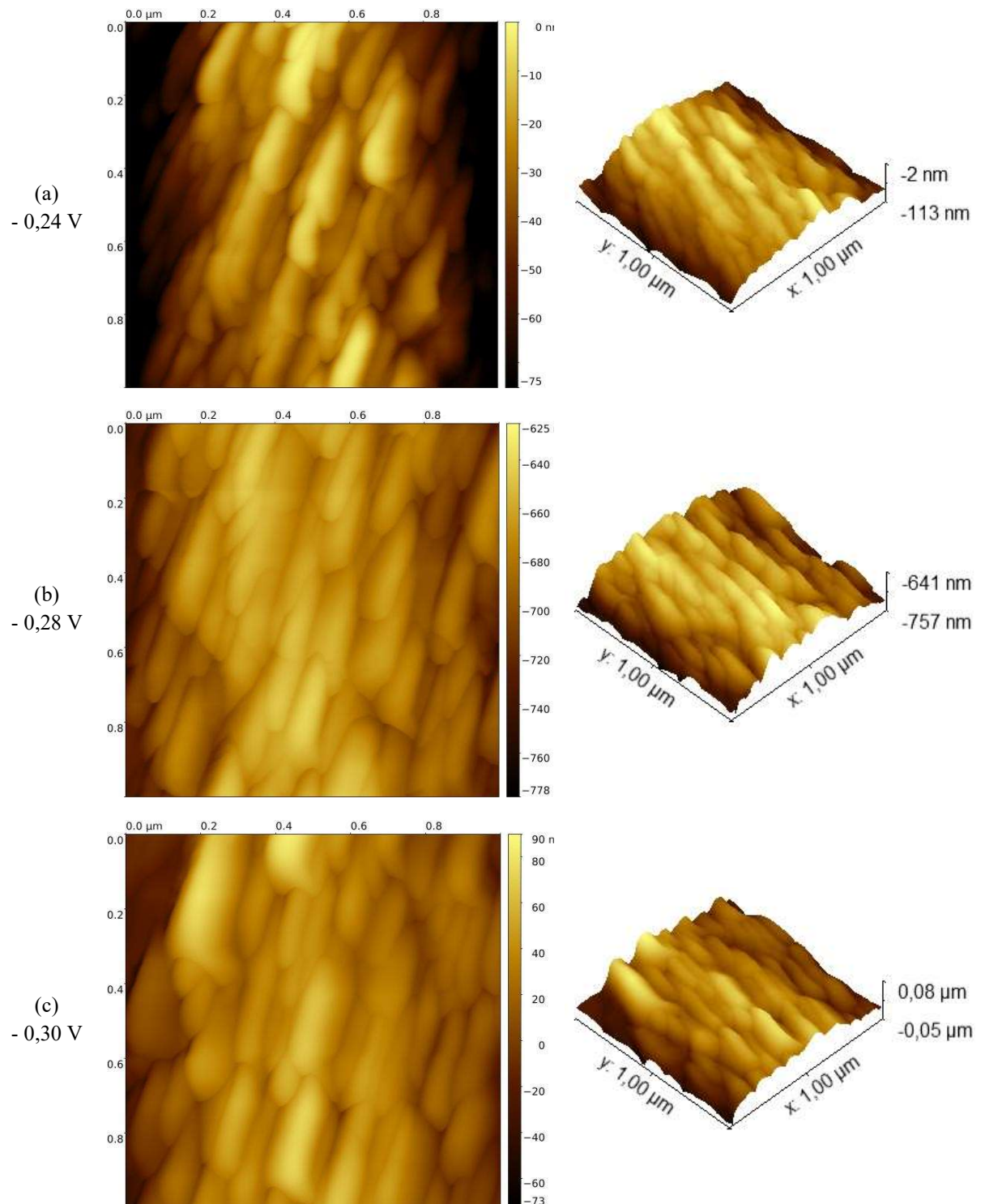
Quanto à imagem apresentada na Figura 30, para o filme depositado em pH ~ 12 e potencial de - 0,30 V, também se observa a presença de grãos alongados com tamanhos próximos de 300 nm x 100 nm e em provável transição para formatos cúbicos.

Figura 28 - Imagens de AFM bidimensionais (à esquerda) e tridimensionais (à direita) da superfície de filmes de Cu_2O eletrodepositados em eletrólito com $\text{pH} \sim 9$



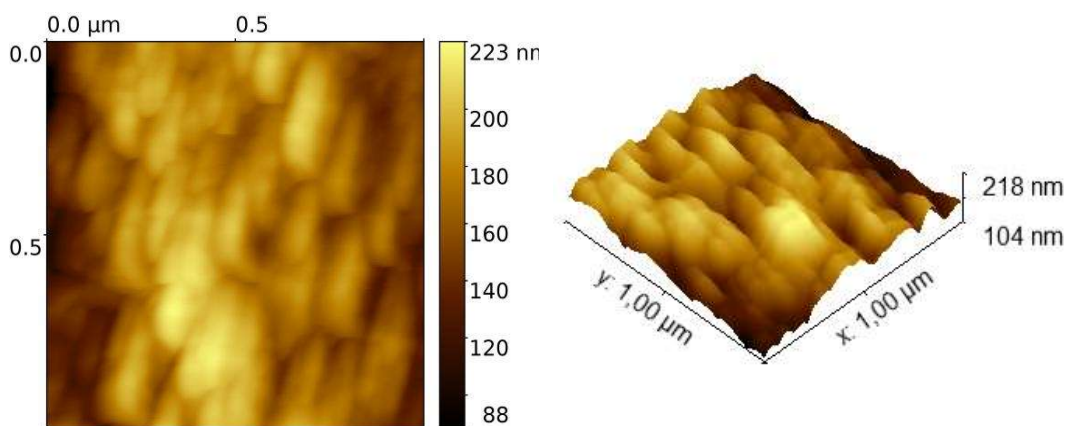
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 29 - Imagens de AFM bidimensionais (à esquerda) e tridimensionais (à direita) da superfície de filmes de Cu_2O eletrodepositados em eletrólito com $\text{pH} \sim 10$



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 30 - Imagem de AFM bidimensional (à esquerda) e tridimensional (à direita) da superfície de filme de Cu_2O eletrodepositados em potencial de - 0,30 V e eletrólito de pH ~ 12



Fonte: Elaborado pela autora

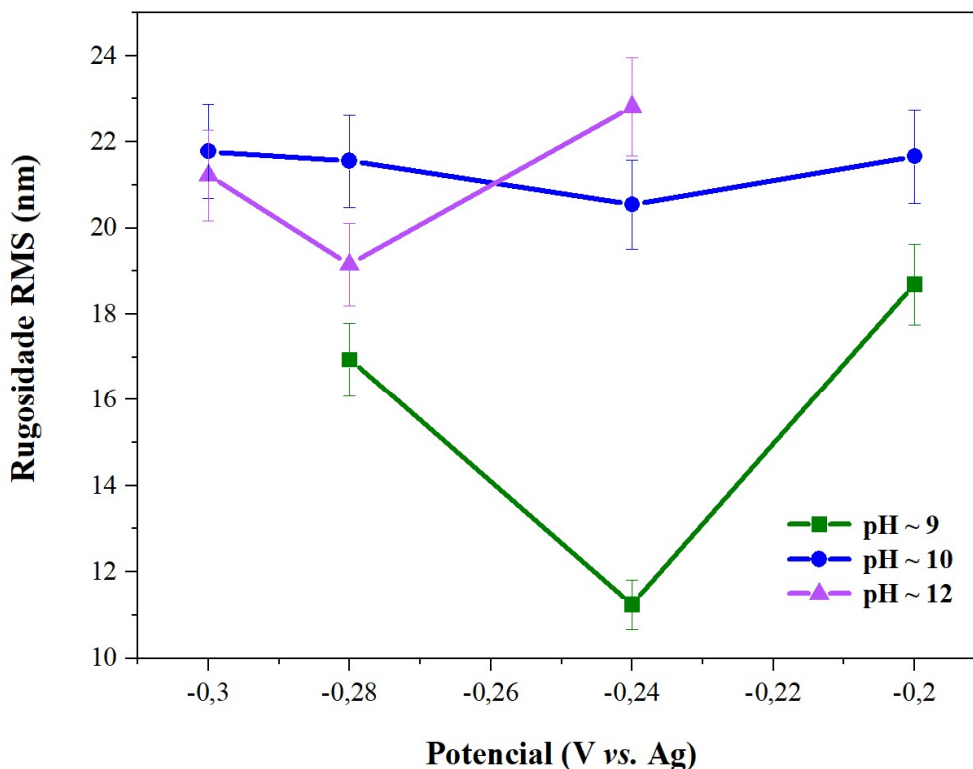
De modo geral, as imagens de AFM mostram que os filmes depositados apresentam distribuição homogênea, com grãos em dimensões nanométricas e que cobrem uniformemente a superfície dos CDtrodos. Em todas as amostras, os grãos são bem definidos e têm dimensões aproximadas.

No que diz respeito ao efeito do pH do eletrólito utilizado, nota-se que somente para os filmes depositados em pH ~ 9, ocorreram mudanças significativas na morfologia. Os filmes produzidos em pHs próximos a 10 e 12 apresentaram morfologias similares entre si, independentemente dos potenciais utilizados. Este mesmo efeito foi verificado na pesquisa de Yang (2017).

Também, contrapondo os resultados de DRX, apresentados anteriormente, e as imagens de AFM, é possível verificar que as análises estão de acordo com o exposto por Yang (2017), Hssi *et al.* (2019) e outros. A provável transição de formatos de grãos octaédricos para cúbicos verificada nas imagens de AFM para os pHs ~ 10 (Figura 29) e ~ 12 (Figura 30) e para o potencial de - 0,28 V e pH ~ 9 (Figura 28), sugere a taxa de crescimento de Cu_2O preferencial na direção (111). Em contrapartida, para as amostras depositadas nos potenciais de - 0,24 e - 0,20 V e pH ~ 9 (Figura 28), grãos octaédricos foram formados, resultado que é esperado quando as taxas de crescimento nas direções (111) e (200) são similares, fato mostrado na relação da Figura 25, apresentada na sessão anterior.

Ainda, por meio das imagens de AFM, foram obtidas informações relativas à rugosidade dos filmes. A Figura 31 apresenta a rugosidade quadrática média (RMS, do inglês *root mean square roughness*), medida para cada amostra com auxílio do *software* Gwyddion.

Figura 31 - Rugosidades quadráticas médias (RMS) dos filmes de Cu_2O eletrodepositados



Fonte: Elaborado pela autora

Observa-se que as rugosidades dos filmes são da ordem de 20 nm, semelhantes a de filmes depositados sobre silício (BRANDT *et al.*, 2011). Para os pHs ~ 10 e ~ 12, nota-se pouca variação em função do potencial de deposição. Já para o pH ~ 9, os valores das rugosidades são menores, condizentes com os menores tamanhos de grãos observados.

A identificação de baixas rugosidades superficiais dos filmes, é importante pelo fato de que se tem como perspectiva futura, a realização de depósitos de filmes de AZO sobre os filmes de Cu_2O , no intuito de produzir células solares. Além disso, menores rugosidades superficiais diminuem a concentração de estados superficiais, que podem interferir no processo fotoeletroquímico (INNOCENTE, 2017).

4.4.3. Medidas fotoeletroquímicas

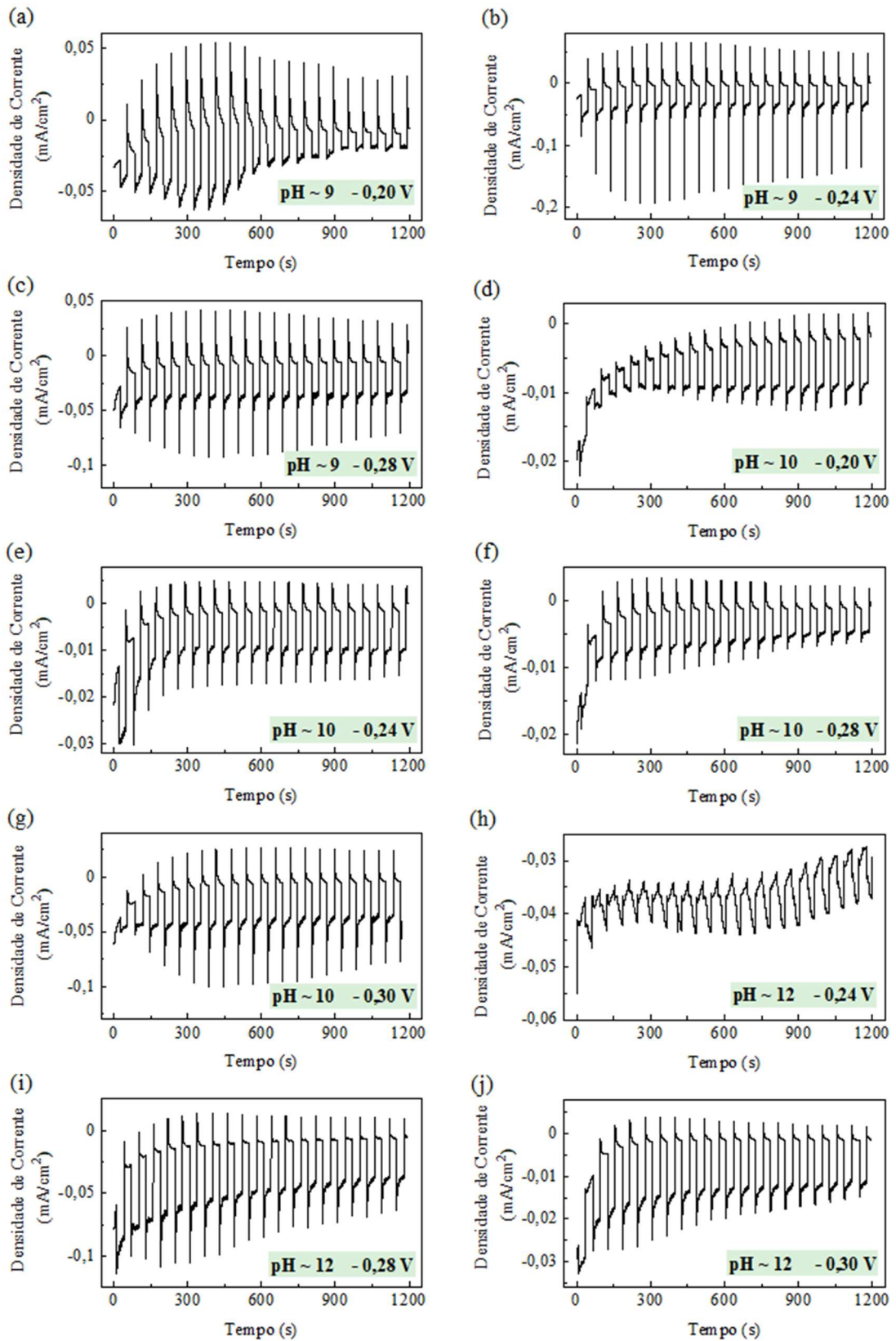
Medidas fotoeletroquímicas foram realizadas nos diferentes filmes de Cu_2O eletrodepositados, para verificação da fotorresposta, avaliação da estabilidade fotoeletroquímica e definição dos tipos de semicondutores formados.

Os gráficos de densidades de corrente fotoeletroquímica em função do tempo são exibidos na Figura 32. A Figura retrata o comportamento da fotocorrente durante o tempo de 20 min, com incidência de luz periódica, para todos os filmes depositados em diferentes valores de potenciais e pHs.

As Figuras 33, 34 e 35 mostram em maiores detalhes os picos de fotocorrente em determinados ciclos, com indicação dos períodos com luz e sem luz, assim como os valores aproximados de densidades de corrente encontrados e suas variações entre os ciclos.

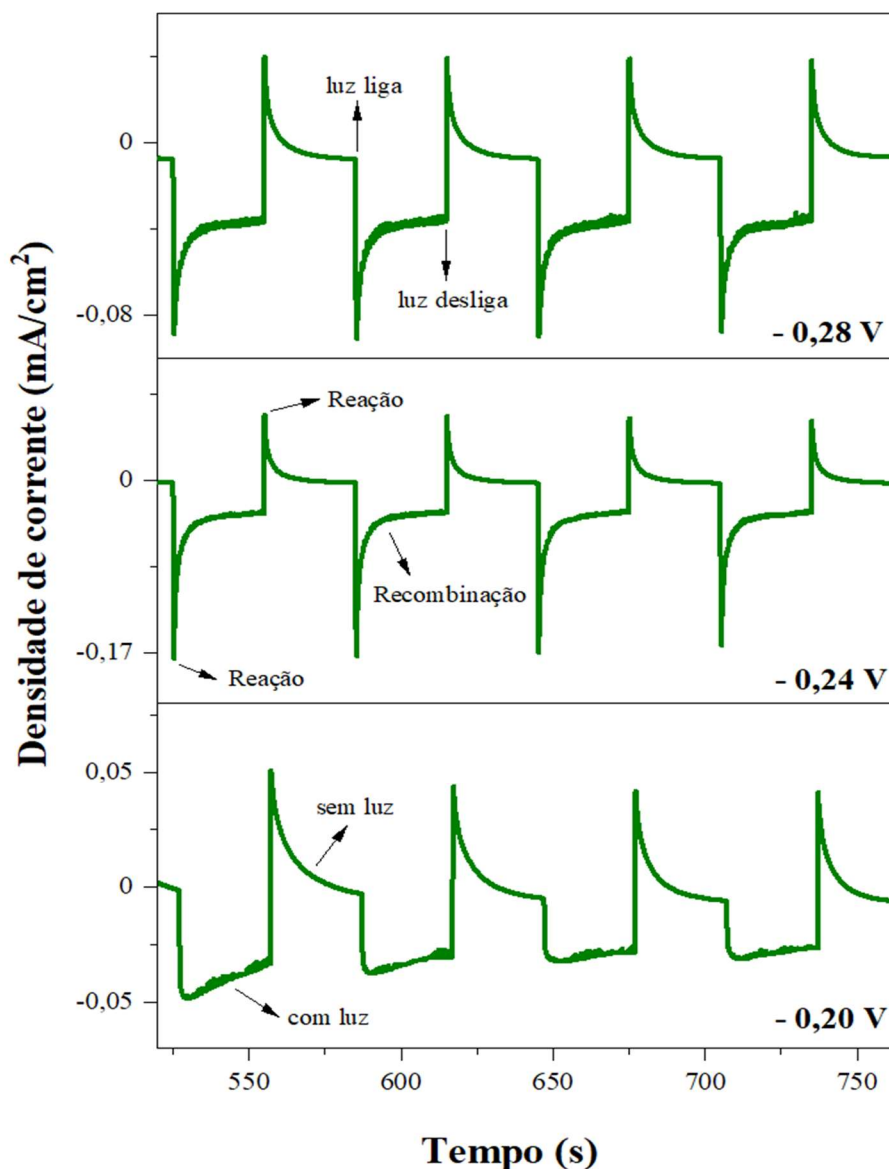
As medidas PEC para os filmes produzidos em $\text{pH} \sim 9$, mostraram maior variação entre os ciclos para a amostra depositada em $-0,20 \text{ V}$ (Figura 32-a), essa mesma amostra também apresentou a menor densidade de fotocorrente, com picos de aproximadamente $-0,05 \text{ mA/cm}^2$. O filme depositado em $-0,24 \text{ V}$ (Figura 32-b) foi o que apresentou melhor fotorresposta, alcançando aproximadamente $-0,20 \text{ mA/cm}^2$ de densidade de corrente em alguns ciclos. Além disso, conforme mostra a Figura 33, verifica-se fotocorrente catódica nos três filmes, pois os valores decrescem nos períodos sem luz, o que indica a formação de semicondutores do tipo-p.

Figura 32 - Medidas de corrente fotoeletroquímica para os filmes de Cu_2O eletrodepositados



Fonte: Elaborado pela autora

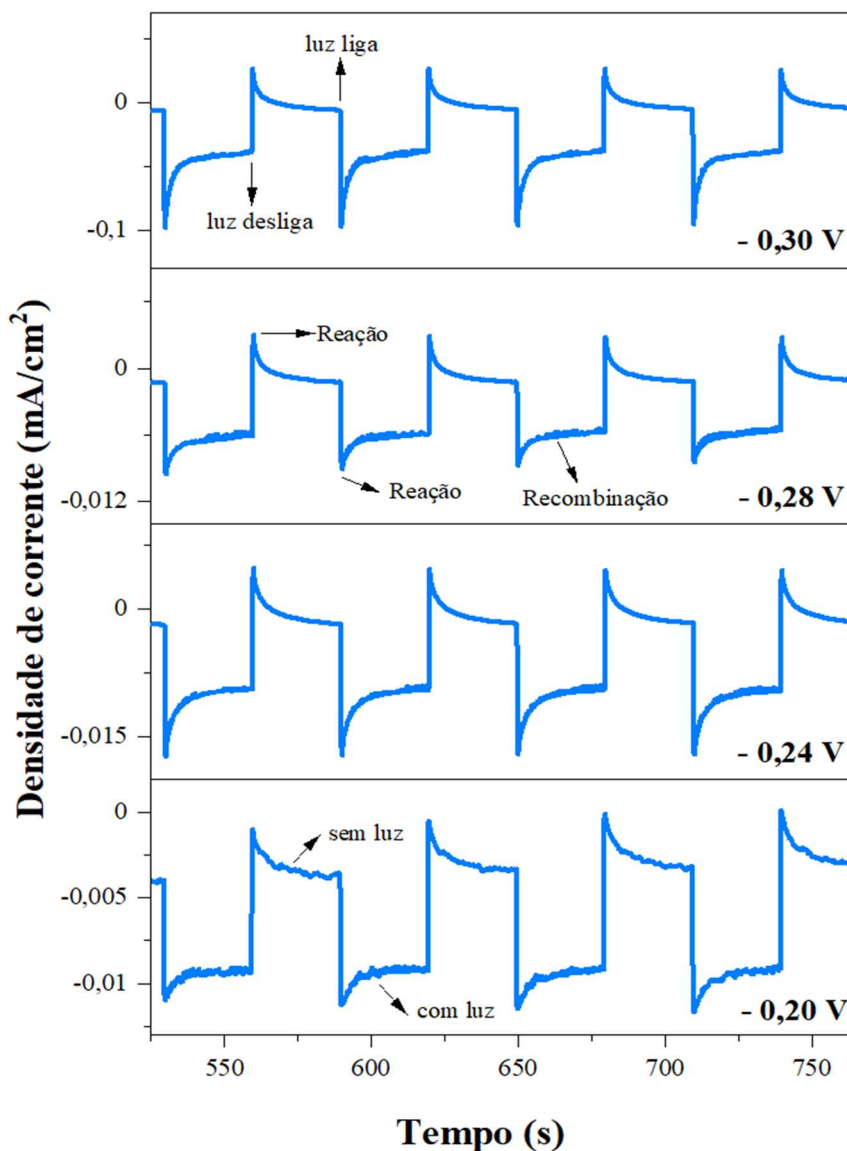
Figura 33 - Medidas de corrente fotoeletroquímica para filmes depositados em pH ~ 9



Fonte: Elaborado pela autora

Os quatro filmes depositados em pH ~ 10, conforme mostra a Figura 34, apresentam valores de densidade de fotocorrente bastante inferiores, quando comparados com os depositados em pH ~ 9. A amostra com melhor fotorresposta é a produzida no maior potencial, de - 0,30 V, com picos em torno de - 0,1 mA/cm². A condutividade dos filmes também se caracteriza como do tipo-p.

Figura 34 - Medidas de corrente fotoeletroquímica para filmes depositados em pH ~ 10

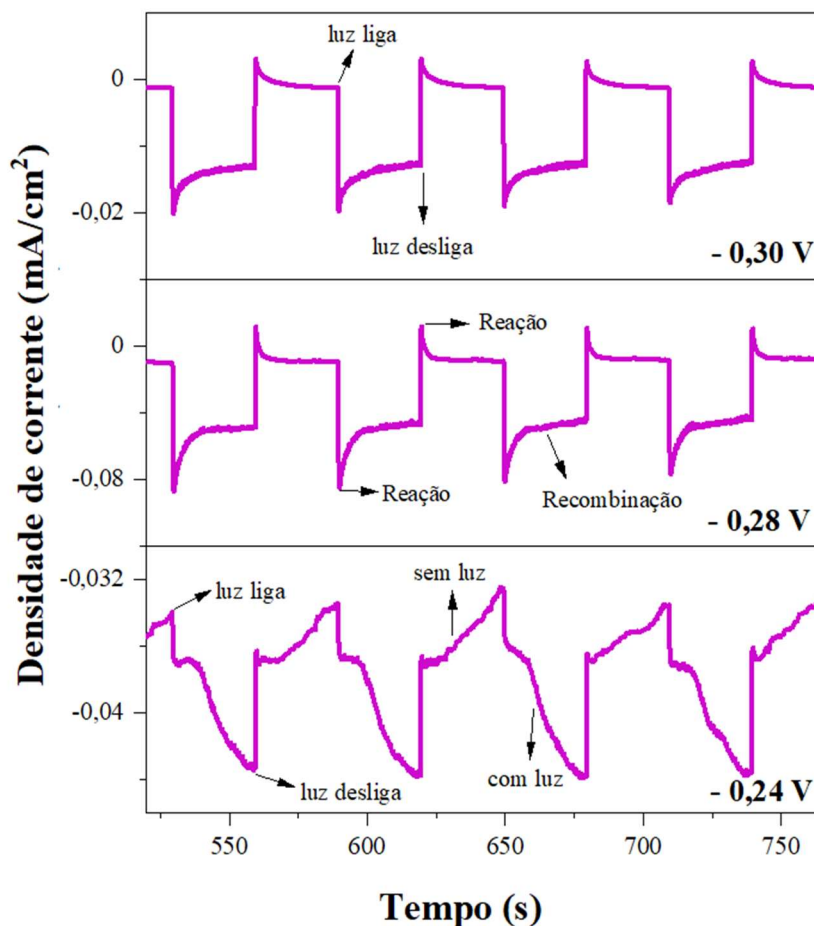


Fonte: Elaborado pela autora

As amostras produzidas em pH ~ 12, ampliadas na Figura 35, mostram que o filme depositado em - 0,28 V é o que apresenta maior condução de fotocorrente para este conjunto de amostras, de aproximadamente - 0,08 mA/cm². Esse, assim como o filme depositado em - 0,30 V, identifica-se como semicondutor do tipo-p. Já, o filme formado em - 0,24 V apresenta comportamento diferenciado dos demais, com densidade de corrente negativa em todos os ciclos e crescente nos períodos não iluminados, indicando fotocorrente anódica e formação de um semicondutor com caráter do tipo-n. Esse efeito não foi relatado até o momento para

eletrodeposições de Cu_2O em $\text{pH} \sim 12$ (até onde consta o conhecimento da autora), porém algumas hipóteses serão consideradas no decorrer deste texto.

Figura 35 - Medidas de corrente fotoeletroquímica para filmes depositados em $\text{pH} \sim 12$



Fonte: Elaborado pela autora

Ainda, analisando-se os gráficos ampliados nas figuras, é possível observar que logo após a incidência de luz, os valores de fotocorrente diminuem de forma exponencial. Essa queda se atribui à rápida geração de pares de elétrons (e^-) e buracos (h^+), que tendem a se recombinar rapidamente, e devido a possíveis reações de redução do Cu_2O , ocorrem os picos abruptos de corrente. Tais afirmações são ratificadas em trabalhos como o de Innocente (2017) e Santos (2017).

Quanto à condutividade do tipo-p identificada para praticamente todos os filmes depositados, é de concordância entre diversos autores, como Brandt *et al.*, (2017) e Bagal *et al.*

(2019), o caráter de semicondutor do tipo-p se originar a partir da formação de vacâncias de Cu durante a ocorrência das reações (3) e (4) na eletrodeposição dos filmes de Cu₂O. No entanto, a condutividade do tipo-n, que foi identificada no filme depositado em pH ~ 12 e potencial de - 0,24 V, possui diferentes origens relatadas.

Rahal *et al.* (2020) e outros diversos estudos recentes, afirmam que vacâncias de oxigênio durante o processo de eletrodeposição estão associadas à formação de semicondutores do tipo-n. Porém, essa afirmação se deve em função do uso de soluções com baixos valores de pH, que demandam menores quantidades de NaOH, o que não é o caso, tendo em vista que a amostra foi depositada em pH ~ 12.

McShane e Choi (2012) atribuem o caráter de tipo-p à presença de átomos intersticiais de Cu metálico na rede de Cu₂O. Entretanto, conforme verificado na Figura 24 e Tabela 2, não ocorreu a formação de Cu metálico em nenhum dos filmes eletrodepositados.

A condutividade do tipo-n, também pode ser obtida através de dopagem de outros elementos em Cu₂O, como realizou Yang *et al.* (2015). Contudo, no presente Trabalho nenhum dopante foi utilizado, portanto a condutividade deve ser intrínseca.

Outra hipótese, considerada razoável para o presente caso, é a de Nian, Hu e Teng (2008) que relatam a possibilidade de íons Cu²⁺ serem adsorvidos na superfície dos filmes de Cu₂O para compensar vacâncias de Cu durante a eletrodeposição, o que resultaria em condutividade do tipo-n. Se esta suposição estiver correta, então a maior parte interna do filme depositado em pH ~ 12 e - 0,24 V deve ter condutividade do tipo-p, exceto a superfície externa do filme que apresenta condutividade do tipo-n.

Apesar disso, é necessário que sejam analisadas outras possibilidades, tendo em vista que a fonte responsável pela condutividade do tipo-n também é relatada como uma questão crítica em diversas outras pesquisas, como a de Han *et al.* (2018). Portanto, a investigação da condutividade do filme depositado em - 0,24 V e pH ~ 12 deverá ter continuidade em trabalhos futuros.

4.4.3.1. Estabilidade fotoeletroquímica

A taxa de estabilidade fotoeletroquímica em meio aquoso dos filmes produzidos foi calculada conforme a Equação 7, a partir da diferença encontrada nas medidas PEC entre as

densidades de corrente nos ciclos iniciais ($J_{inicial}$) e finais (J_{final}). Quanto menor essa diferença, maior a estabilidade fotoeletroquímica dos filmes. Para o cálculo, não foram considerados os segundos iniciais, tendo em vista a instabilidade do sistema nos primeiros ciclos, visualizada nos gráficos da Figura 32.

Os resultados são apresentados na Tabela 4, e seguindo o estudo de Jin *et al.* (2016), consideram-se satisfatórios valores de estabilidade próximos a 75% para medidas realizadas durante 20 min.

Tabela 4 - Estabilidade fotoeletroquímica dos filmes de Cu_2O eletrodepositados

pH	Potencial (V)	Condutividade	$J_{inicial}$ ($\mu A/cm^2$)	J_{final} ($\mu A/cm^2$)	Varição entre $J_{inicial}$ e J_{final} (%)	Estabilidade (%)
~ 9	-0,20	tipo-p	-25,885	-14,454	-44,16	55,84
	-0,24	tipo-p	-24,195	-24,649	+1,88	98,12
	-0,28	tipo-p	-23,636	-23,989	+1,49	98,51
~ 10	-0,20	tipo-p	-8,307	-6,258	-24,67	75,33
	-0,24	tipo-p	-7,215	-6,590	-8,66	91,34
	-0,28	tipo-p	-4,799	-3,202	-33,28	66,72
	-0,30	tipo-p	-30,268	-25,738	-14,97	85,03
~ 12	-0,24	tipo-n	-38,093	-32,170	-15,55	84,45
	-0,28	tipo-p	-40,575	-27,300	-32,72	67,28
	-0,30	tipo-p	-9,839	-7,787	-20,86	79,14

Fonte: Elaborado pela autora

De acordo com a Tabela 4, os semicondutores depositados em pH ~ 9 e - 0,20 V, pH ~ 10 e ~ 12 e - 0,28 V, demonstraram taxas de estabilidade PEC insatisfatórias. Esses resultados podem ser visualizados na Figura 32 (a), (f) e (i), onde se observam densidades de fotocorrente maiores nos ciclos iniciais, que vão diminuindo ao longo do tempo do experimento. Essa instabilidade em meio aquoso, para filmes de Cu_2O , é conhecida e altamente relatada em outras pesquisas, como a de Brandt *et al.* (2017) e Bagal *et al.* (2019).

Já as maiores taxas de estabilidade identificadas, pertencem aos filmes depositados em pH ~ 9 e potenciais de - 0,24 e - 0,28 V, com percentuais de 98,12% e 98,51%, respectivamente. A Figura 32 (b) e (c) mostra pequenas variações entre os ciclos e a ocorrência da estabilidade conforme a evolução da densidade de fotocorrente.

Estes resultados são consistentes com o estudo de Bagal *et al.* (2019), que sugere que a estabilidade de superfícies de Cu₂O é dependente da orientação dos cristais. Conforme cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT - do inglês *Density Functional Theory*), o estudo relata que reações de oxidação ocorrem principalmente nas faces de grãos (200) e reações de redução nas faces de grãos (111). Portanto, os autores afirmam que superfícies de Cu₂O com predominância da orientação (111) são mais estáveis que aquelas com predominância da orientação (200).

Innocente (2017) explica esse mesmo comportamento através do relato já citado anteriormente, supondo que grãos com orientação preferencial (111) tenham faces {100} expostas, cuja terminação é predominantemente formada por íons O²⁻, enquanto os grãos com orientação preferencial (200) possuem faces {111} com terminação Cu⁺. A face em contato com o eletrólito, rica em Cu⁺ favorece a ocorrência de reações de oxidação, ou seja, grãos com orientação preferencial (200) são consumidos mais rapidamente.

As afirmações de Bagal *et al.* (2019) e Innocente (2017) podem ser verificadas entre as amostras depositadas em pH ~ 9. O filme produzido em - 0,20 V apresenta orientação preferencial (200) e a menor estabilidade calculada entre todas as amostras, de 55,84%. Conforme o potencial de deposição aumenta, os tamanhos e formatos dos grãos se alteram e a preferência de orientação vai sendo conduzida para (111), caso do filme depositado em - 0,28 V, a estabilidade calculada aumenta exponencialmente para 98,51%, melhor resultado obtido para esta caracterização.

As amostras depositadas em pH ~ 10 e ~ 12, possuem todas grãos com orientação predominante (111) e, com exceção das taxas de estabilidade citadas anteriormente como insatisfatórias, não são verificadas variações significativas entre as estabilidades de umas e outras.

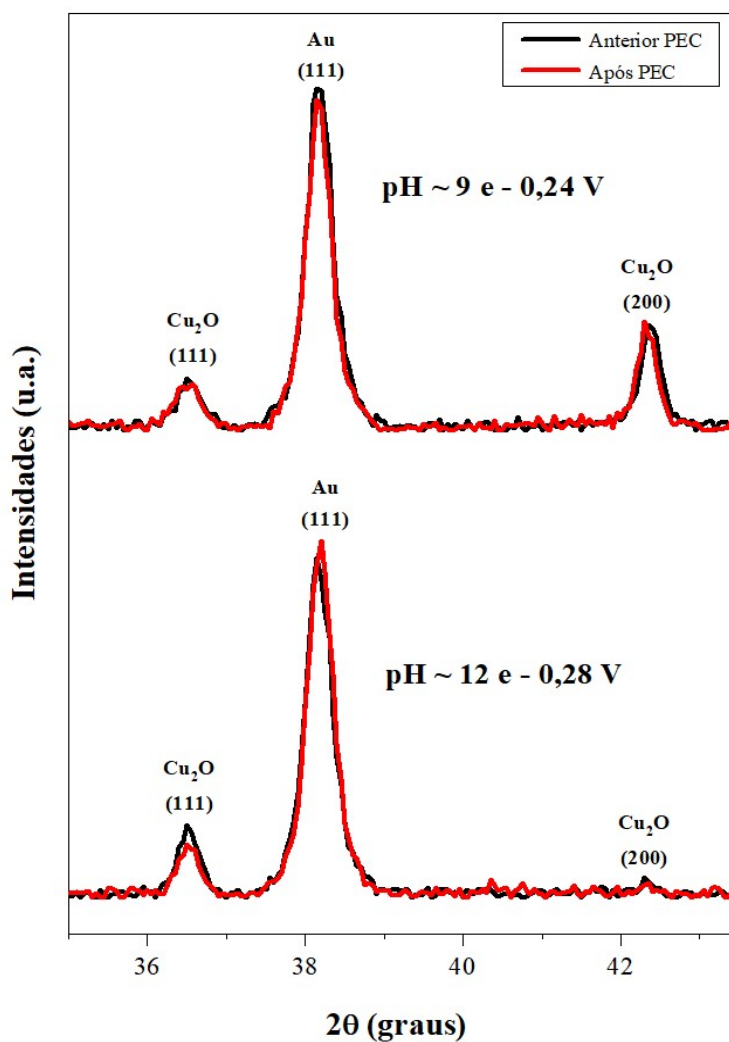
De modo geral, a resposta fotoeletroquímica se estabiliza com o decorrer do tempo de experimento, para os filmes com estabilidade maior que 75%. Portanto, considerando os

parâmetros utilizados neste Estudo, a maior parte dos semicondutores produzidos aparenta ser estável em meio aquoso.

4.4.3.2. Avaliação da preservação das amostras após análises fotoeletroquímicas

Tendo em vista a conhecida possibilidade de degradação dos filmes e a ocorrência de reações fotoeletroquímicas de redução do Cu_2O para Cu metálico, após a realização das medidas PEC, foram selecionadas duas amostras para novamente serem submetidas à difração de raios X e assim se comparar a estrutura cristalina dos filmes, antes e após o teste. A Figura 36 apresenta os resultados obtidos.

Figura 36 - Difratomogramas de raios X antes e após medidas fotoeletroquímicas



Fonte: Elaborado pela autora

Os resultados mostrados nos difratogramas de raios X estão sintetizados na Tabela 5, por meio da razão entre as intensidades dos picos de DRX (111) e (200) antes (I) e após (I_{PEC}) a realização das medidas fotoeletroquímicas. Valores próximos de 100% indicam degradação pouco significativa, já valores muito abaixo de 100% apontam forte degradação nas amostras.

Tabela 5 - Preservação estrutural das amostras a partir da relação entre intensidades dos picos de DRX

pH	Potencial (V)	Direção	$\left(\frac{I_{PEC(h,k,l)}}{I_{(h,k,l)}}\right) \times 100$
~ 9	- 0,24	(111)	91,36 %
		(200)	99,02 %
~ 12	- 0,28	(111)	87,44 %
		(200)	96,10 %

Fonte: Elaborado pela autora

Verifica-se que os efeitos da realização dos testes fotoeletroquímicos foram pouco relevantes sobre as estruturas cristalográficas dos filmes. Além do mais, os padrões de difração confirmaram a ausência de picos de cobre metálico, após as medições PEC, o que indica que não ocorreram reações de fotorredução ($\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$) na superfície dos filmes examinados.

Entretanto, o filme depositado em pH ~ 12 e - 0,28 V apresentou taxa de estabilidade considerada insatisfatória, de 67,28%. Esse resultado pode ser superado através da deposição de camadas protetoras sobre o filme de Cu_2O , tal qual Jin *et al.* (2016) e Marathey *et al.* (2020).

5. CONCLUSÃO

O método de eletrodeposição se mostrou bastante eficiente em relação ao objetivo proposto, que foi sintetizar e caracterizar filmes finos de óxido cuproso sobre CDtrodos. Foram eletrodepositados filmes de boa qualidade, com superfícies uniformes, boa aderência ao substrato e estruturas cristalinas variadas, dependentes das condições de deposição. Além disso, é importante salientar que não foram encontrados relatos da utilização de CDtrodos de ouro como base para deposição de Cu_2O , apesar de se tratar de um substrato de fácil obtenção e acessível economicamente.

Os filmes finos foram produzidos em diferentes pHs e potenciais de deposição. Quanto aos efeitos da mudança destes parâmetros na morfologia dos filmes, concluiu-se que para os depósitos realizados em pH mais baixo, de ~ 9 , o potencial de deposição afetou consideravelmente a morfologia das camadas, tendo em vista que à medida que o potencial se tornou mais catódico, ocorreram mudanças no formato e na dimensão dos grãos. Grãos aparentemente octaédricos e com dimensões da ordem de 100 nm se modificaram para grãos alongados, em provável transição para formatos cúbicos, com dimensões médias de 200 nm x 100 nm. Nos filmes depositados em pHs mais altos, de ~ 10 e ~ 12 , e diferentes potenciais, não se verificaram mudanças significativas nos formatos, porém houve crescimento dos grãos para tamanhos médios de 300 nm x 100 nm.

Através da técnica de raios X, verificou-se a presença do óxido cuproso em todos os filmes eletrodepositados. Além disso, observou-se preferência para o crescimento dos grãos nas orientações cristalográficas (111) e (200), típicas de filmes de Cu_2O . Para as camadas depositadas em pH ~ 9 , foram identificadas ambas as orientações, sendo que no potencial mais catódico, de -0,28 V, predominou a orientação (111). Para os outros potenciais, identificou-se a preferência da orientação (200). Por outro lado, nos filmes depositados em pH ~ 10 e ~ 12 , verificou-se somente a predominância da orientação cristalográfica (111). Estes resultados estão relacionados com a densidade de átomos de oxigênio em cada plano do Cu_2O , e se mostraram compatíveis com as diferenças analisadas na morfologia dos filmes, bem como com outros relatos da literatura.

Os efeitos verificados nos filmes finos produzidos, de acordo com as diferentes condições de deposição, indicam que tanto a morfologia, quanto a orientação cristalográfica

preferencial dos filmes, pode ser controlada através do uso de determinados parâmetros de pH e potencial, durante o processo de eletrodeposição.

Em relação ao emprego do CDtrodo de ouro como substrato, pode-se concluir que é uma opção economicamente viável e que mostrou bons resultados quando utilizado como substrato para deposição de filmes de Cu_2O . Tal afirmação se sustenta, tendo em vista que os resultados encontrados são comparáveis com os de outros estudos, que utilizaram substratos tradicionais, como por exemplo, os baseados em silício, que foram relatados ao longo do Trabalho.

No que se refere às medidas de corrente fotoeletroquímica, os resultados foram bastante satisfatórios, chegando a taxas percentuais de estabilidade próximas a 100% em algumas amostras. As fotocorrentes catódicas observadas nas medidas PEC, quando com incidência de luz, indicaram a natureza semicondutora do tipo-p para os óxidos formados.

No estudo da degradação dos filmes após os experimentos de fotorresposta, concluiu-se que as amostras praticamente não sofreram degradação, fator relevante para um futuro uso em dispositivos de conversão de energia.

Além disso, é importante salientar que foram observadas nas caracterizações por AFM baixos valores de rugosidades superficiais, na ordem de 20 nm, que favorecem à deposição de camadas com melhor qualidade, sobre os filmes produzidos. A partir daí, supõe-se viável a formação de junções do tipo p-n, que por sua vez, formam a base de funcionamento de células solares.

Desta forma, conclui-se que os filmes finos de Cu_2O eletrodepositados sobre CDtrodos são promissores para utilização como camadas de absorção de energia em células solares formadas pela junção de semicondutores do tipo p-n.

Tendo isso em vista, o grupo de pesquisa tem realizado medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica nestes filmes, para melhor caracterização dos processos eletroquímicos envolvidos, e tem como perspectiva futura, a realização de depósitos de camadas de AZO sobre os filmes de Cu_2O , para a obtenção de protótipos de células solares.

Convém mencionar que o estudo do único filme identificado com condutividade do tipo-n deverá ter continuidade, e ainda, que novas amostras estão sendo depositadas pelo grupo e caracterizações preliminares de DRX indicam resultados semelhantes aos obtidos neste Trabalho. Portanto, numa primeira abordagem, pode-se dizer que o processo de deposição dos filmes é reprodutível.

REFERÊNCIAS

- ABDELFAH, Mahmoud *et al.* Fabrication and characterization of flexible solar cell from electrodeposited Cu₂O thin film on plastic substrate. *Solar Energy*, v. 122, p. 1193-1198, 2015.
- AL-JAWHARI, H. A. A review of recent advances in transparent p-type Cu₂O-based thin film transistors. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 40, p. 241-252, 2015.
- ANGNES, Lúcio *et al.* Gold electrodes from recordable CDs. *Analytical Chemistry*, v. 72, n. 21, p. 5503-5506, 2000.
- ARAÚJO JÚNIOR, Jurandi Neves. Obtenção e caracterização de filmes de Ni e tricamadas de Ni/Cu/Ni produzidos por eletrodeposição. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), 2015.
- BAGAL, Indrajit V. *et al.* Cu₂O as an emerging photocathode for solar water splitting - A status review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 39, p. 21351-21378, 2019.
- BRANDT, Iuri Stefani *et al.* Surface roughness and structure of electrodeposited Cu₂O layers on Si substrates. *Topics in Catalysis*, v. 54, n. 1-4, p. 97-100, 2011.
- BRANDT, Iuri S. Propriedades Relacionadas às Vacâncias de Cu em Filmes Eletrodepositados de Cu₂O e Emissão de Pares Pósitron-Elétron Correlacionados de Superfícies. 2013. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2013.
- BRANDT, Iuri S. *et al.* Structural and optical properties of Cu₂O crystalline electrodeposited films. *Thin Solid Films*, v. 562, p. 144-151, 2014.
- BRANDT, Iuri S. *et al.* Electrodeposition of Cu₂O: growth, properties, and applications. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 21, n. 7, p. 1999-2020, 2017.
- CHEN, Hsin Ju *et al.* Label-free and reagentless capacitive aptasensor for thrombin. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 131, n. November 2018, p. 53-59, 2019.
- EL-SHAER, A.; TADROS, M. T.; KHALIFA, M. A. Fabrication of Homojunction Cuprous Oxide Solar Cell by Electrodeposition Method. *Nature and Science*, p. 14-22, 2015.
- ELFADILL, Nezar G. *et al.* Ultraviolet-Visible photo-response of p-Cu₂O/n-ZnO heterojunction prepared on flexible (PET) substrate. *Materials Chemistry and Physics*, v. 156, p. 54-60, 2015.
- FOGUEL, Marcos V. *et al.* Avaliação da limpeza de CDtrodo construídos a partir de CD de ouro gravável/fita adesiva de galvanoplastia. *Eclética Química*, v. 34, n. 2, p. 59-66, 2009.

- FOGUEL, Marcos V. *et al.* Comparison of gold CD-R types as electrochemical device and as platform for biosensors. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 27, n. 4, p. 650-662, 2016.
- GANESAN, K. P. *et al.* Effect of Deposition Potential on Synthesis, Structural, Morphological and Photoconductivity Response of Cu₂O Thin Films by Electrodeposition Technique. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, v. 32, n. 9, p. 1065-1074, 2019.
- GÜNDEL, André. Estudo das propriedades magnéticas e estruturais de filmes ultrafinos de Fe, Co e Ni/Au(111) produzidos por eletrodeposição. 2002. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2002.
- HAN, Juan *et al.* Mechanistic investigation on tuning the conductivity type of cuprous oxide (Cu₂O) thin films via deposition potential. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, n. 30, p. 13764-13777, 2018.
- HENRIKSEN, Lars Kristian. Copper-based Photocathode for Solid State Photoelectrochemical Cell. 2018. - Tese (Doutorado em Materiais, Energia e Nanotecnologia) - Universidade de Oslo (UiO), 2018.
- HSSI, Ait *et al.* Growth and characterization of Cu₂O for solar cells applications. *AIP Conference Proceedings*, v. 2056, p. 2-8, 2018.
- HUSSAIN, Sajad *et al.* Effect of films morphology on the performance of Cu₂O PEC solar cells. *Optik*, v. 172, n. 10-2017, p. 72-78, 2018.
- INNOCENTE, Paulo Roberto. Fotocátodos de Cu₂O. 2017. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2017.
- JIN, Zexun *et al.* Room temperature synthesis of a highly active Cu/Cu₂O photocathode for photoelectrochemical water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 4, n. 36, p. 13736-13741, 2016.
- JONGH, P. E.; VANMAEKELBERGH, D.; KELLY, J. J. Cu₂O: Electrodeposition and characterization. *Chemistry of Materials*, v. 11, n. 12, p. 3512-3517, 1999.
- KAFI, F. S. B. *et al.* Fermi-level pinning and effect of deposition bath pH on the flat-band potential of electrodeposited n-Cu₂O in an aqueous electrolyte. *Physica Status Solid (B) Basic Research*, v. 253, n. 10, p. 1965-1969, 2016.
- KANG, Zhuo *et al.* Electronic Structure Engineering of Cu₂O Film/ZnO Nanorods Array All-Oxide p-n Heterostructure for Enhanced Photoelectrochemical Property and Self-powered Biosensing Application. *Scientific Reports*, v. 5, p. 1-7, 2015.
- KHOO, Pei Loon. Study on the Characteristics of Electrochemically Prepared Copper Oxide Photovoltaic Devices Abstract. 2019. Tese (Doutorado em Filosofia - Engenharia) - Universidade de Tecnologia de Toyohashi, 2019.

LAIDOUDI, Saminha *et al.* Growth and characterization of electrodeposited Cu₂O thin films. *Semiconductor Science and Technology*, v. 28, n. 11, 2013.

LAIDOUDI, Samiha *et al.* Optical, structural and morphological characterization of electrodeposited cuprous oxide thin films: Effect of deposition time. *In: 2019, 5th International Conference On Advances In Mechanical Engineering Istanbul*. p. 1-14.

LIMA, Camila Alves. Determinação Eletroanalítica Do Hormônio Progesterona Em Fármacos Utilizando Eletrodo De Filme De Bismuto. 2012. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), p. 97, 2012.

LIU, Y. L. *et al.* The structural and optical properties of Cu₂O films electrodeposited on different substrates. *Semiconductor Science and Technology*, v. 20, n. 1, p. 44-49, 2005.

LOWINSOHN, Denise *et al.* Disposable gold electrodes with reproducible area using recordable CDs and toner masks. *Electroanalysis*, v. 18, n. 1, p. 89-94, 2006.

MARATHEY, Priyanka *et al.* Photoelectrochemical characteristics of electrodeposited cuprous oxide with protective over layers for hydrogen evolution reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020.

MCSHANE, Colleen M.; CHOI, Kyoung Shin. Junction studies on electrochemically fabricated p-n Cu₂O homojunction solar cells for efficiency enhancement. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, n. 17, p. 6112-6118, 2012.

MEYER, B. K. *et al.* Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, v. 249, n. 8, p. 1487-1509, 2012.

MIRANDA, Marcus Aurélio Ribeiro. O limite de aplicação da equação de Scherrer. 2017. Tese de Doutorado (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Ceará, 2017.

MOHAMAD, Fariza. *et al.* Cu₂O-based homostructure fabricated by electrodeposition method. *Acta Physica Polonica A*, v. 135, n. 5, p. 911-914, 2019.

MOHAMAD, Fariza *et al.* The effect of pH solution on electrodeposit-N-Cu₂O thin film. *Journal of Telecommunication, Electronic and Computer Engineering*, v. 9, n. 1-5, p. 7-10, 2017.

MONOCLINIC System. *In: Encyclopedia Britannica*, 2018. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/monoclinic-system>> Acesso em: 12 de maio de 2021.

NANDY, Suman *et al.* A Review on Cu₂O and Cu^I-Based p-Type Semiconducting Transparent Oxide Materials: Promising Candidates for New Generation Oxide Based Electronics. *Reviews in Advanced Sciences and Engineering*, v. 2, n. 4, p. 273-304, 2013.

MUÑOZ PORTERO, María José. Pourbaix para los sistemas metal- agua. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, p. 11, 2011.

NIAN, Jun Nan; HU, Che Chia; TENG, Hsisheng. Electrodeposited p-type Cu₂O for H₂ evolution from photoelectrolysis of water under visible light illumination. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 12, p. 2897-2903, 2008.

PACHECO, Wagner Felipe *et al.* Voltammetry: A brief review about concepts. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.

ELECTRODEPOSITION. *In*: PASA, André Avelino; MUNFORD, Maximiliano Luis. *Chemical Processing.*, 2006.

PELEGRINI, Silvia *et al.* Electrodeposited Cu₂O doped with Cl: Electrical and optical properties. *Journal of Applied Physics*, v. 123, n. 16, 2018.

PELEGRINI, Silvia. Produção de semicondutores de óxido de cobre tipo - N eletrodepositados. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2010.

RAHAL, Hassiba *et al.* Effect of Solution pH on Properties of Cuprous Oxide Thin Films Prepared by Electrodeposition from a New Bath. *Journal of Electronic Materials*, v. 49, n. 7, p. 4385-4391, 2020.

RESENDE, João Avelãs. Copper-based p-type semiconducting oxides: From materials to devices. 2017. Tese (Doutorado em Materiais Funcionais) - Universidade de Liège, 2017.

RICHTER, Eduardo. Desenvolvimento e aplicações de eletrodos de ouro confeccionados a partir de discos compactos graváveis (CD-Rs). Dissertação (Mestrado em Química Analítica) 2001 - Universidade de São Paulo (USP), 2001.

RICHTER, Eduardo. Desenvolvimento de novos sensores a partir de CD-Rs para análise voltamétrica de métodos de eletroforese capilar para monitoramento de íons em águas. 2004. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade de São Paulo (USP), 2004.

SANTOS, Mauro Sérgio Ferreira *et al.* Gold leaf: From gilding to the fabrication of disposable, wearable and low-cost electrodes. *Talanta*, v. 179, n. 10-2017, p. 507-511, 2018.

SOUZA, Pedro Henrique Moreno. Estudos Eletroquímicos de Complexos de Cu(II) de Antibióticos da Classe das Fluorquinolonas. 2011. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 2011.

STENGER, Vagner. Rugosidade Superficial de Camadas Eletrodepositadas de Óxido de Cobre. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2008.

STRATMANN, Aline S. Uso do sistema de análise por injeção em batelada e CDtrodo para

determinação de quercetina. 2020. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Instituto Federal Goiano, 2020.

TRAN, Man Hieu *et al.* Cu₂O/ZnO heterojunction thin-film solar cells: the effect of electrodeposition condition and thickness of Cu₂O. *Thin Solid Films*, v. 661, n. 04, p. 132-136, 2018.

VALLADARES, L. de Los Santos *et al.* Crystallization and electrical resistivity of Cu₂O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO₂/Si substrates. *Thin Solid Films*, v. 520, p. 6368-6374, 2012.

VIEIRA, Paulo Victor Coutinho. Deposição e caracterização de filmes de óxidos de cobre por spray pirólise. 2014. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Sergipe (UFS), 2014.

WANG, Tuo *et al.* Homogeneous Cu₂O p-n junction photocathodes for solar water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 226, n. December 2017, p. 31-37, 2018.

WICK, René; TILLEY, S. David. Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion with Cu₂O. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 47, p. 26243-26257, 2015.

WIJESUNDERA, R. P.; GUNAWARDHANA, L. K. A. D. D. S.; SIRIPALA, W. Electrodeposited Cu₂O homojunction solar cells: Fabrication of a cell of high short circuit photocurrent. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 157, p. 881-886, 2016.

YANG, Tonghui *et al.* Potentiostatic and galvanostatic two-step electrodeposition of semiconductor Cu₂O films and its photovoltaic application. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 727, p. 14-19, 2017.

YANG, Ying *et al.* Photoelectrochemical stability improvement of cuprous oxide (Cu₂O) thin films in aqueous solution. *International Journal of Energy Research*, v. 40, p. 112-123, 2015.

YANG, Yiyi. Electrodeposition of p-Type Cuprous Oxide and its Application in Oxide Solar Cells. 2017. Tese (Doutorado em Filosofia - Engenharia Química) - Universidade de Waterloo (UW), 2017.

YANG, Yiyi; PRITZKER, Mark; LI, Yuning. Electrodeposited p-type Cu₂O thin films at high pH for all-oxide solar cells with improved performance. *Thin Solid Films*, p. 42-53, 2019.

ZAFIRAH, Anis *et al.* The Effect of Annealing Treatment on n-Cu₂O Thin Film Fabrication. *International Journal of Integrated Engineering*, v. 12, n. 1, p. 102-107, 2020.