

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



“Efeitos do tratamento térmico sobre as propriedades estruturais, morfológicas, vibracionais, ópticas e elétricas de filmes de CuO”

BILL DARWIN APARICIO HUACARPUMA

**BRASÍLIA- DF
MARÇO DE 2024**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

DISSERTAÇÃO

“Efeitos do tratamento térmico sobre as propriedades estruturais, morfológicas, vibracionais, ópticas e elétricas de filmes de CuO”

AUTOR:

BILL DARWIN APARICIO HUACARPUMA

ORIENTADOR:

PROF. DR. JOSÉ ANTONIO HUAMANÍ COAQUIRA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO PROGRAMA DE
PÓSGRADUAÇÃO EM FÍSICA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

LABORATÓRIO DE SÍNTESE DE NANOMATERIAIS E CARACTERIZAÇÃO
MAGNÉTICA-LSNCM

INSTITUTO DE FÍSICA

BRASÍLIA - DF

MARÇO DE 2024

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho...

Aos meus queridos pais Pascual e Bautista, meus melhores exemplos de vida, que sempre me amaram, me incentivaram, me apoiaram e me deram tranquilidade para que eu lutasse com dignidade pelos meus ideais e objetivos. A eles meu eterno amor e gratidão.

Aos meus queridos irmãos, Gris Gledy, Dusian Max e Luis Armando, meus maiores amigos, dos quais sempre recebi apoio em todas as circunstâncias da minha vida.

A todos aqueles que everedaram pelo caminho da actividade científica, ofereço a minha humilde contribuição.

AGRADECIMENTOS

Primeramente, a Deus pela força e presença em minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Jose Antonio Huamaní Coaquira, agradeço pelos conhecimentos, oportunidades, paciência, conselhos e confiança demonstrados ao longo do meu mestrado. Muito obrigado por jamais abdicar o ensinamento quando necessário.

Agradeço também ao Dr. Fermín F. Herrera Aragón por compartilhar seu conhecimento antes e durante o projeto e porque me mostrarem o caminho da pesquisa.

Ao Professor Sebastião W. da Silva pelas caracterizações ópticas realizadas no Instituto de Física da UnB.

Ao Professor Jorlandio Francisco Felix pelas caracterizações de difração de raios X (DRX) e de microscopia de força atômica (AFM) realizadas no Instituto de Física da UnB.

Ao Instituto de Ciências Biológicas da UnB pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Um agradecimento especial aos meus colegas de trabalho do laboratório do Instituto de Física da UnB: Carlos Vilca, Emanuel Ferreira, Jessica Acosta, João Carvalho, Jhon, Juliani, Luca, Alexandre, Joel, Midwar e Antony por todo o apoio.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a UnB, por me dar a oportunidade de desenvolver meus estudos.

Resumo

Neste trabalho apresenta-se o estudo de filmes de CuO produzidos pela técnica magnetron sputtering DC e após tratamento térmico. As propriedades estruturais, morfológicas, topografia, vibracionais, ópticas e elétricas dos filmes foram estudadas e caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Visível (UV-Vis), medidas elétricas e efeito Hall. Primeiramente, filmes de cobre foram depositados durante 1 min sobre substrato de vidro “borossilicato” usando um alvo de cobre. Filmes com diferentes espessuras foram obtidos alterando a potência da fonte sputtering (100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400 W). Posteriormente, esses filmes foram tratados termicamente a 500°C durante 2 horas em atmosfera de ar para obtenção dos filmes de CuO.

A análise dos dados de DRX confirmou a formação da fase monoclinica sem evidência de fases extras. Os resultados indicam que o tamanho do cristalito aumenta de 39 nm para 54 nm à medida que aumenta a espessura do filme. Além disso, o estresse residual é maior à medida que se diminui a espessura, o que tem sido atribuído à desordem estrutural devido à forte interação filme-substrato. O volume da célula unitária varia na faixa de 81,36 a 81,24 Å³, com uma suave tendência a diminuir com a espessura do filme, sendo maiores que o esperado para o CuO *bulk* (81,08 Å³). Imagens MEV obtidas em seção transversal indicam a espessura do filme varia de 256 a 1450 nm, com uma taxa de crescimento de (3,6 ± 0,2) nm/W. Medidas de espectroscopia Raman evidenciaram a presença apenas de modos canônicos associados à fase cristalina CuO. As posições dos modos Raman tendem a se deslocar para posições esperadas para o CuO *bulk* com o aumento da espessura do filme. Além disso, as medições de espectroscopia UV-Vis revelaram que o gap de energia óptico (E_{g}^{opt}) diminui de ~1,74 eV para ~1,39 eV com

aumento da espessura. A tendência de redução de tanto o gap de energia como da energia de Urbach (Eu) foi atribuída à diminuição das tensões de expansão com a espessura do filme. Medidas de Efeito Hall indicam que os filmes de CuO são de tipo-p, com uma baixa concentração de portadores de carga que variam entre 10^{14} - 10^{16} cm^{-3} e com resistividade que varia de 22-35 Ωcm . Testes de sensibilidade de gás metano (CH_4) em diferentes temperaturas de trabalho (323K-473 K) para o filme mais fino (256nm) indicam uma melhora na sensibilidade com o aumento da temperatura de trabalho (até 473 K). Além disso, medições de sensibilidade para todos filmes de CuO em 473K indicaram que a maior resposta é obtida para o filme mais fino (de 256 nm), o que foi associado ao menor tamanho de grão determinado para este filme. Esses resultados sugerem que filmes de CuO são promissores para aplicações de detecção de gás.

Palavras chave: Filme de CuO, efeitos de tratamento térmico, efeitos de tamanho cristalino, pulverização catódica DC, sensor de gás metano.

Abstract

In this work we present the study of CuO films produced by the DC magnetron sputtering technique and after thermal annealing. The structural, morphological, topography, vibrational, optical and electrical properties of the films were studied and characterized by the techniques of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), Raman spectroscopy, spectroscopy UV-Visible (UV-Vis), electrical measurements and Hall effect. Firstly, copper films were deposited on a “borosilicate” glass substrate during 1 min using copper as a target. Films with different thicknesses were obtained by changing the sputtering source power (100, 150, 200, 250, 300, 350 and 400 W). Subsequently, these films were annealed at 500°C for 2 hours in air atmosphere to obtain CuO films.

The formation of the monoclinic phase was confirmed via XRD data analysis, without evidence of extra phases. Results indicates that the crystallite size increases from 39 nm to 54 nm as the film thickness increases. Furthermore, the residual strain is increased as the thickness decreases, which has been attributed to the structural disorder due to the strong film-substrate interaction. The unit cell volume varies in the range from 81.36 to 81.24 Å³, with a slight tendency to decrease with the film thickness, being larger than the expected for bulk CuO (81.08 Å³). Cross-sectional SEM images indicate that the film thickness ranges from 256 to 1450 nm, with a growth rate of (3.6 ± 0.2) nm/W. Raman spectroscopy measurements showed the presence of only canonical modes associated with the CuO crystalline phase. The positions of the Raman modes tend to shift to values expected for bulk CuO with the thickness increase. Furthermore, UV-Vis spectroscopy measurements revealed that the optical energy gap (E_g^{opt}) decreases from ~1.74eV to ~1.39 eV with the film thickness. The decreasing trends in both the band gap energy and Urbach energy (E_u) were attributed to the decrease of the tensile strain with the film

thickness. Hall Effect measurements indicate that the CuO films are p-type, with a low concentration of charge carriers which varies in the range of 10^{14} - 10^{16} cm^{-3} and with resistivity that varies from 22-35 Ωcm . Methane gas (CH_4) sensitivity tests carried out at different working temperatures (323K-473 K) for the thinner film (256nm) indicate an improvement in the sensitivity with the working temperature (until 473 K). Furthermore, sensitivity measurements for all CuO films at 473K indicate that the higher response is obtained for the thinner film (256 nm), which was associated with the smaller grain size determined for this film. These results suggest that CuO films are promising for gas sensing applications.

Keywords: CuO film, thermal annealing effects, crystal size effects, DC sputtering, methane gas sensor.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1.....	1
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVO GERAL	3
1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
CAPÍTULO 2.....	5
2. REVISÃO DA LITERATURA E CONCEITOS FUNDAMENTAIS	5
2.1 SEMICONDUCTORES.....	5
2.2 FILMES FINOS	6
2.3 DEPOSIÇÃO DE FILMES POR MAGNETRÓN SPUTTERING DC	7
2.4 ESTRUTURA CRISTALINA	10
2.5 ESTRUTURA CRISTALINA DO ÓXIDO DE COBRE (CuO)	11
2.6 PROPIEDADES OPTICAS DO CuO	15
2.6.1 O método de Tauc	15
2.6.2 A energia de Urbach	17
2.7 PROPIEDADES VIBRACIONAIS DE CuO.....	19
2.8 PROPRIEDADES SENSORIAIS EM SEMICONDUTORES TIPO-P	22
CAPÍTULO 3.....	26
3. PRODUÇÃO DOS FILMES E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	26
3.1 OBTENÇÃO DE FILMES DE CuO	26
3.1.1 Preparação do substrato	26
3.1.2 Obtenção de filmes por “magnetron sputtering-dc”	26
3.1.3 Tratamento térmico.....	28
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE CuO	28
3.2.1 Difração de raios-x	28
3.2.2 Método de refinamento Rietveld.....	32
3.2.3 Microscopia de força atômica (AFM).....	35

3.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	36
3.2.5	Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis)	38
3.2.6	Espectroscopia Raman.....	41
3.2.7	Caracterização elétrica	44
3.2.8	Testes de sensibilidade a metano (CH ₄).....	47
CAPÍTULO 4.....		49
4.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO.....	49
4.1	Caracterização estrutural feita através de difração de raios-X	49
4.2	Análise morfológica e topográfica.....	52
4.3	Estudo e caracterização das propriedades vibracionais	56
4.4	Determinação e caracterização das propriedades ópticas	60
4.5	Propriedades de transporte elétrico	64
4.6	Resposta sensorial com gás metano	69
CAPÍTULO 5.....		76
5.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	76
5.1	Conclusões.....	76
5.2	Perspectivas futuras	77

Lista de Figuras

Figura 1: (a) gráfico comparativo da resistividade elétrica para metal, isolante semicondutor e (b) gráficos de condutividade (inverso da resistividade).	5
Figura 2: Representação de um filme fino sobre um substrato.	7
Figura 3: Esquema de pulverização catódica DC.....	8
Figura 4: Esquema de magnetron sputtering-DC	9
Figura 5: Etapas de deposição de filmes por pulverização catódica.	10
Figura 6: Célula unitária do CuO, as bolas laranjas representam os átomos de cobre e as bolas vermelhas representam os átomos de oxigênio.....	12
Figura 7: Representação esquemática da estrutura monoclinica do óxido de cobre <i>bulk</i> , imagem adaptada de [38].....	13
Figura 8: Modelo de planos (hkl) de CuO mostrando as orientações mais favoráveis, Figura retirada de [38].	14
Figura 9: Representação esquemática dos estados da cauda de Urbach em um semicondutor. BC representa a banda de condução e BV a banda de valência.	18
Figura 10: Curvas de dispersão dos fônons em CuO ao longo dos eixos principais de simetria na 1ª zona de Brillouin. Imagem retirada de [61].	19
Figura 11: Ilustração dos modos Raman de CuO. Imagem retirada de [62].	20
Figura 12: (a) Modos Raman de CuO a temperatura ambiente para pressão variando de 0 e 32 GPa, (b) dependência dos modos raman em função da pressão. Imagens retiradas adaptadas de [65].....	21
Figura 13: Esquema mostrando o mecanismo de detecção de gás redutor (monóxido de carbono, CO) de um óxido semicondutor do tipo p durante a detecção de gás [67].....	23
Figura 14: (a) Influência do tamanho do grão de filmes de SnO ₂ na resposta sensorial para gases de H ₂ e CO em uma concentração de 800 ppm. (b) Propriedades de detecção de filmes de SnO ₂ em 350 °C, em função da espessura do filme. Figuras adaptadas de [70].	25
Figura 15: Estação de crescimento de filmes por magnetron sputtering-DC.....	27
Figura 16: Forno de alta temperatura usado para tratamento térmico, em ar, dos filmes de CuO.....	28
Figura 17: Difratorômetro comercial da PANalytical, modelo Empyrian.....	29

Figura 18: Princípio da Difração de Raios X. a) quando as frentes de onda emergentes (após a reflexão) estiverem em fase, será observada uma interferência construtiva, ou seja, a lei de Bragg será cumprida [73], e b) Quando as frentes de onda emergentes após a reflexão estiverem em oposição de fase, se observa interferência destrutiva, sem intensidade refletida, ou seja, a lei de Bragg não é satisfeita. Obtida de [https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html].	30
Figura 19: Descrição das informações fornecidas pela intensidade, posição e largura dos picos em um difratograma de raios X de Cu.	31
Figura 20: (a) Microscópio de força atômica, Nanosurf, modelo Flex AFM e (b) Esquema de um AFM. A sonda é mantida em contato com a superfície da amostra, que se move com grande precisão no eixo XY graças a um scanner piezoelétrico. A deflexão da alavanca da sonda é acompanhada por um laser que se reflete em um fotodetector, o que permite detectar seus movimentos verticais com precisão subnanométrica. Imagem retirada da Ref. [76].	35
Figura 21: (a) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL, modelo JSM 7001 - F, do Laboratório de Microscopia Eletrônica no Instituto de Ciências Biológicas da UnB. (b) apresenta-se a portamostra usada e os filmes colocados transversalmente.	36
Figura 22: Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura. Figura adaptada de [78].	38
Figura 23: Espectrômetro comercial Shimadzu, Modelo UV-2600.	39
Figura 24: Representação esquemática do espectro na região do visível. Retirado de [https://www2.ibb.unesp.br/Museu_Escola/2_qualidade_vida_humana/Museu2_qualidade_corpo_sensorial_visao3.htm].	40
Figura 25: Esquemas mostrando-se os elementos que compõem um espectrofotômetro UV-Vis, figura adaptada de [33].	41
Figura 26: Espectrômetro Raman (LabRam Evolution) utilizado para obter os espectros Raman de filmes de CuO. Na figura inserida apresenta-se a imagem do uso do laser de 532 nm.	41
Figura 27: (a) Representação do fenômeno de espalhamento de luz com os três tipos de radiações resultantes possíveis: espalhamento rayleigh espalhamento Stokes e espalhamento Anti-Stokes, figura tirada de [81] e (b) exemplo o espectro Raman do CCl ₄ , figura tirada de [82].	42

Figura 28: Diagrama mostrando a origem de espalhamento Rayleigh, espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes, figura retirada e adaptada de [https://www.electricalibrary.com/2021/03/20/o-que-e-espectroscopia-raman/].	44
Figura 29: (a) Configurações para obter a resistência elétrica de superfície e (b) Sistema de medidas elétrica de quatro pontas tipo Van der Pauw.	45
Figura 30: Esquema mostrando a estação de medidas de sensibilidade usada para os testes de sensor de gás.	48
Figura 31: Padrões de XRD dos filmes de CuO obtidos em diferentes potências da fonte e seus respectivos refinamentos de Rietveld. Os pontos de cor marron representam aos dados experimentais, a linha vermelha contínua a curva calculada e a linha azul na parte inferior representa a diferença entre a curva experimental e calculada.	50
Figura 32: (a) O tamanho médio do cristalito, (b) o estresse residual e (c) o volume da célula unitária em função da espessura do filme.	51
Figura 33: (a)-(f) Imagens MEV de diferentes filmes de CuO e (g) espessura do filme em função da potência de deposição da fonte.	53
Figura 34: Imagens AFM em 3D dos filmes de diferentes espessuras. (a)256 nm, (b) 438 nm, (c) 589 nm, (d)755 nm, (e)860 nm e (f) 1230 nm.	54
Figura 35: (a) Rugosidade superficial e (b) tamanho de grão em função da espessura dos filmes de CuO.	56
Figura 36: Espectros Raman à temperatura ambiente dos filmes policristalinos de CuO. Na inserção se mostra a dependência da largura de linha do modo Ag com a espessura do filme.	57
Figura 37: (a) Espectros Raman obtidos à temperatura ambiente dos filmes de CuO, (b) deslocamento Raman em função da espessura dos filmes.	58
Figura 38: Dependência de pressão do modo Raman Ag em CuO. Os valores da literatura são indicados por círculos [65] e os pentágonos de cor amarelo são os nossos dados experimentais.	60
Figura 39: Transmitância dos filmes de CuO em função do comprimento de onda.	61
Figura 40: Absorbância dos filmes de CuO em função do comprimento de onda. Na figura inserida se mostra o Gráfico de Tauc usado para determinar o gap de energia.	62
Figura 41: (a) Gap de energia óptico em função da espessura. (b) Energia de Urbach em função da espessura dos filmes.	64
Figura 42: Resposta I-V dos filmes de CuO de diferentes espessuras.	65

Figura 43: (a) Resistência superficial e resistividade de filmes de CuO em função da espessura.	67
Figura 44: Concentração de portadores de carga em função da espessura dos filmes. ...	68
Figura 45: Variação da resistência do filme fino de CuO (256nm) exposto a 9ML/h de metano na temperatura de operação de 423K.	70
Figura 46: Medidas de sensibilidade do filme de 256 nm ao gás metano na temperatura de operação de 300, 323, 373, 423 e 473 K.	71
Figura 47: Resposta sensorial a gás metano do filme de CuO de 256 nm em função da temperatura de operação.	72
Figura 48: (a) e (b) Esquemas mostrando o mecanismo de detecção de gás redutor, (c)diagrama de detecção de metano CH ₄ de filme de CuO.	73
Figura 49: Sensibilidade dos filmes de CuO obtido a temperatura de trabalho de 473 K em função da espessura dos filmes. Tamanho do cristalito em função da espessura dos filmes.	74
Figura 50: Sensibilidade a gás metano dos filmes de CuO em função da espessura dos filmes. A linha vermelha sólida representa o ajuste dos dados experimentais (modelo proposto).	75

Lista de Tabelas

Tabela 1: Propriedades cristalográficas do CuO de acordo com [37]	12
Tabela 2: Lista de parâmetros obtidos das análises das imagens MEV e AFM dos filmes de CuO.	55
Tabela 3: Lista de parâmetros obtidos das medidas elétricas para determinar a resistência de superfície (R _s), resistividade (ρ) e condutividade em filmes de CuO.	65

Lista de abreviaturas e símbolos

XRD - difração de raios X	m - metro
MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura	μm –micrômetro
AFM - Microscopia de força atômica	nm -nanometro
UV-Vis - Ultravioleta - espectroscopia visível	eV - elétron-volt
NH₄ - metano	ρ - resistividade
VOC - Compostos orgânicos voláteis	σ -conductividade
°C - graus celsius ou centígrados	Rs - resistência de superfície
K - graus kelvin	Å - Angstrom
W - watts	Eg^{opt} -banda proibida de energia
Ω - Ohm	Eu - energia de Urbach
Ω.cm - ohm centímetro	λ - comprimento de onda
A -amperio	u.a. - unidades arbitrárias
θ – theta (ângulo)	ppm - partes por milhão
α - alfa (ângulo)	S (%) -sensibilidade do filme
β -beta (ângulo)	mbar -milibar
(a, b, c) -parâmetros de rede de estruturas cristalinas	Rg -resistência na presença de gás
γ -gama (ângulo)	Ra - resistência no ar
cm³ - centímetro cúbico	D_{hkl} - distância interplanar
cm² - centímetro quadrado	V -tensão
s - segundos	e- elétron
h -horas	R - Resistência
min -minutos	h -constante de Planck
cm⁻¹ -centímetro elevado a menos um	ν - frequência
cm - centímetro	hν - Energia de foton
mm - milímetro	Ω.m - Ohm metro
	Cu - cobre
	CuO - óxido cúprico

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Dentre os vários propósitos da ciência, sobressai-se o de proporcionar á humanidade melhorias e alternativas, procurando-se sempre meios para o desenvolvimento tecnológico. Actualmente, a ciência tem permitido grandes avanços em diferentes áreas, por exemplo, os nanomateriais de óxidos metálicos semicondutores são de interesse para diferentes aplicações, devido ao baixo custo e facilidade de síntese, não toxicidade, estabilidades térmica e mecânica, excelentes propriedades elétricas e eletrônicas [1]. Nesse sentido, o óxido cúprico (CuO) é um material semicondutor intrínseco do tipo-p e junto com os outros óxidos de cobre tem sido interessante para aplicações fototérmicas ou fotocondutoras [2] e nos últimos tempos tem sido bastante investigados [3]. As propriedades semicondutoras do CuO estão relacionadas com as vacâncias de “Cu” na estrutura, os que geram buracos e são os responsáveis pela condução elétrica [4]. CuO apresenta uma estrutura monoclínica, com constantes de rede $a = 4,684 \text{ \AA}$, $b = 3,425 \text{ \AA}$, $c = 5,129 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta= 99,47$. O CuO é um semicondutor de *band gap* direto que se encontra na faixa de $\sim 1,2-1,7 \text{ eV}$ [5-7] e poderia chegar até $\sim 1,9 \text{ eV}$ [8] dependendo das suas propriedades. O CuO apresenta potencial para ser usado em várias aplicações tecnológicas como fabricação de sensores de gás [9] [10], células solares [11], fabricação de diodos [12], materiais para a produção de fotoelétrons [13], catalisadores e emissores de campo [14].

Filmes finos ou grossos de CuO podem ser obtidos por várias técnicas de deposição, como evaporação térmica [6], RF magnetron sputtering [15], pirólise por spray

[16, 17], spin-coating [8], técnica de revestimento por imersão SILAR (Successive Ion Layer Adsorption and Reaction) [18], deposição física de vapor [19], técnica sol gel [20] entre outros. Dentre elas, a técnica de magnetron sputtering tem baixo custo, benefício, facilidade e excelente uniformidade na obtenção de filmes [21].

Por outro lado, durante décadas a poluição do ar causada pela combustão de hidrocarbonetos de carros, emissão de gases tóxicos industriais, transporte aéreo, fumaça doméstica, agricultura e pecuária, etc. tem representado uma séria ameaça no aquecimento global e à saúde pública e essas situações de risco à saúde ainda podem ser evitadas [22-25].

Considerando essa premissa, as pesquisas relacionadas tem especialmente o interesse em detectar a presença de gases tóxicos, inflamáveis, explosivos, combustíveis e poluentes em residências, locais industriais e no meio ambiente [26]. Nesse sentido, um dos gases de interesse é o metano (CH_4). O metano é o mais simples de todos os hidrocarbonetos e é o principal componente do gás natural [27], altamente explosivo e inflamável quando misturado ao ar [28]. Quando a concentração de metano varia de 4,9 a 15 % no ar pode causar uma explosão [29]. No entanto, em altas concentrações, o metano pode levar a alterações de humor, fala arrastada, problemas de visão, perda de memória, náusea, dor facial, vermelhidão e dor de cabeça. Uma vez que o metano é inodoro, não é facilmente identificado sem o uso de um sensor de gás adequado com alta e rápida sensibilidade. Por estas razões, a detecção rápida e eficiente de metano é de vital importância e um dos materiais semicondutores nanoestruturados com potencial para estas aplicações é CuO. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo estudar e analisar as propriedades físicas de filmes de CuO, como propriedades estruturais, ópticas, morfológicas, vibracionais e elétricas, fazendo uma análise sistemático variando a espessura do filme e que pode ser usado como possível sensor de gás metano.

Nesta dissertação, o texto está disposto na seguinte ordem. No capítulo 1 e dada a introdução e os objetivos, no capítulo 2 será apresentada uma breve revisão e descrição teórica das principais propriedades e características de filmes semicondutores e as propriedades de CuO; no capítulo 3 é apresentada a técnica de deposição de filmes policristalinos de CuO crescidos à temperatura ambiente em substratos de vidro usando a técnica de magnetron sputtering DC e são descritas as técnicas de caracterização que serão usadas na análise de resultados experimentais obtidas; no capítulo 4 apresenta-se os resultados experimentais e a análise das propriedades estruturais, morfológicas, elétricas, vibracionais e ópticas de filmes policristalinos de CuO. O efeito da magnitude do tamanho do cristalito e tamanho de grão com a espessura do filme na resposta sensoriais de detecção de gás metano também são apresentadas e discutidas. Finalmente, no capítulo 5 são encaminhadas as conclusões deste trabalho e citando as perspectivas futuras.

1.2 OBJETIVO GERAL

Estudar as propriedades estruturais, morfológicas, ópticas, vibracionais, elétricas e sensoriais de filmes de CuO depositados pelo método de magnetron sputtering DC.

1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Depositar filmes de Cu por pulverização catódica DC (magnetron sputtering) sobre substratos de vidro.
- Realizar tratamento térmico dos filmes a 500 °C em ambiente de ar, durante duas horas para obter filmes de CuO.
- Caracterizar as propriedades estruturais dos filmes por difração de raios-X.

- Analizar as propriedades morfológicas e topografia por Microscopia Electrónica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (AFM).
- Estudar e caracterizar as propriedades vibracionais dos filmes usando espectroscopia Raman.
- Determinar as propriedades ópticas dos filmes de CuO por espectroscopia UV-vis.
- Medir as propriedades elétricas dos filmes de CuO.
- Realizar testes sensoriais dos filmes a presença de gás metano (CH₄).

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO DA LITERATURA E CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Neste capítulo e apresentado uma revisão dos principais conceitos necessários para a interpretação dos resultados experimentais.

2.1 SEMICONDUCTORES

Os semicondutores são elementos que se comportam como condutor ou isolante dependendo de alguns fatores como defeitos no cristal, dopagem extrínseca, temperatura, pressão, radiação, campo elétrico ou campo magnético aplicado no material.

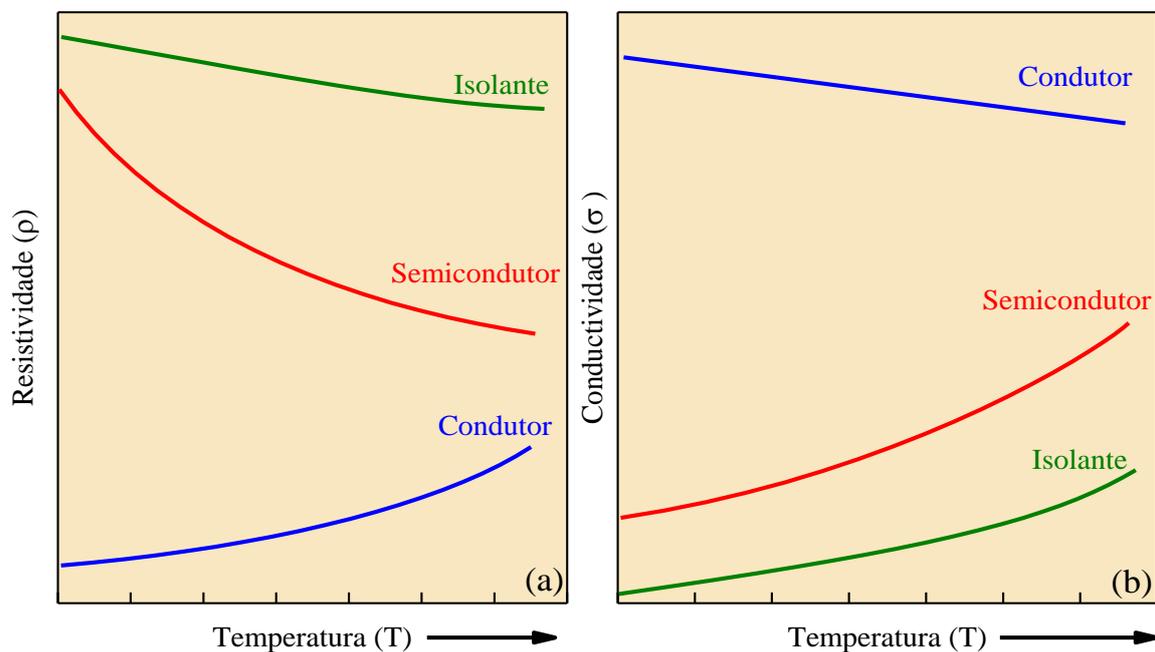


Figura 1: (a) gráfico comparativo da resistividade elétrica para metal, isolante semicondutor e (b) gráficos de condutividade (inverso da resistividade).

Se olharmos para sua resistividade elétrica (ρ), os sólidos podem ser divididos em três grupos. Nos metais a resistividade varia entre 10^{-6} e 10^{-4} $\Omega\text{-cm}$, alguns exemplos podem

ser cobre, alumínio e ferro. Nos semicondutores, a resistividade varia entre 10^{-4} e 10^{10} Ω -cm, exemplo o silício e germanio, enquanto materiais com resistividade maior que 10^{10} Ω -cm são chamados de isolante, como exemplos podemos ter ao vidro, plástico e a madeira [30, 31]. O comportamento típico da variação da resistividade e da condutividade em função da temperatura se mostra na Figura 1(a-b).

Num semicondutor os e^- livres se moverão em resposta à ação do campo aplicado. Além existe outro tipo de portadores que são os h^+ , de modo que quando aplicamos um campo elétrico teremos um movimento de e^- no sentido oposto ao campo e um movimento de h^+ no mesmo sentido do campo. Ou seja, a corrente de arrasto terá duas componentes, uma devido ao movimento do e^- e outra devido ao movimento dos buracos.

Se aumentarmos a temperatura em um semicondutor, a geração de pares (e^- , h^+) aumenta devido à agitação térmica. Portanto, se o número de portadoras aumentar, a corrente também aumentará. A corrente total será a soma das correntes devidas ao movimento dos dois tipos de portadores presentes (buracos e elétrons).

2.2 FILMES FINOS

É conhecido pelo nome de folhas finas ou filmes finos a certos materiais, cuja espessura é geralmente da ordem nanômetros (10^{-9} m) a alguns microns (10^{-6} m) e são depositados sobre um substrato específico [32]. Suas propriedades físicas, como condutividade elétrica, transmitância, vibracional, estrutural e outras, podem mudar dependendo de sua espessura, o que os diferencia dos materiais *bulk*. Na Figura 2 se representa a imagem ilustrativa de um substrato revestido com um filme fino (amarelo) com espessura em nanômetros ou até micrometros.

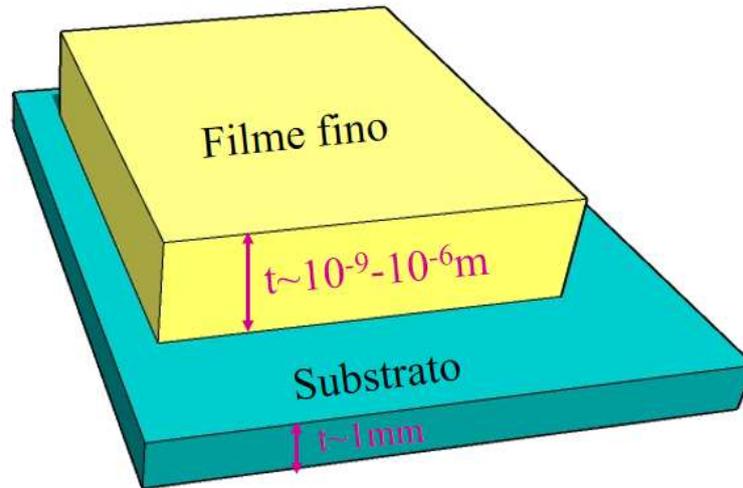


Figura 2: Representação de um filme fino sobre um substrato.

2.3 DEPOSIÇÃO DE FILMES POR MAGNETRÓN SPUTTERING DC

A técnica pulverização catódica consiste de uma câmara na qual pode se realizar vácuo, uma fonte de corrente contínua (DC), que alimenta o anodo com um alto potencial para acelerar ions e um fluxo de gas como argônio para ionizar. A pressão da câmara é geralmente de 1 a 100 mTorr ($\sim 1.3 \times 10^{-1}$ a 1.3×10^{-3} mbar). Os íons de argônio carregados positivamente são acelerados em direção ao material alvo e os átomos ejetados se depositam nos substratos por meio de uma diferença de potencial (campo elétrico entre alvo e substrato) (ver Figura 3). Este processo é fácil de controlar e tem baixo custo de operação para o processamento de grandes substratos. Esta técnica é geralmente usada para realizar a pulverização catódica de materiais como ferro (Fe), cobre (Cu), níquel (Ni), tungstênio (W), com alta taxa de deposição [21].

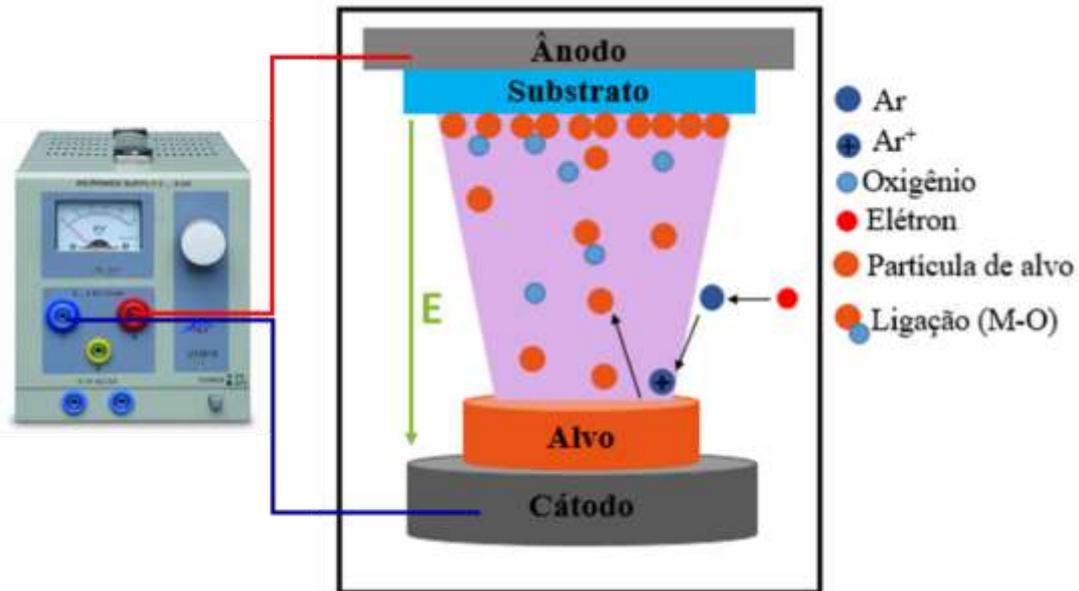


Figura 3: Esquema de pulverização catódica DC.

Por outro lado, a pulverização catódica magnética (magnetron sputtering DC) é uma técnica de revestimento também a vácuo e de alta taxa para depositar metais, ligas e compostos em uma ampla gama de materiais com espessuras de até milímetros (a taxa de deposição pode ser de 10 até 100 vezes maior em comparação com a pulverização catódica DC). Esta técnica de deposição requer alto vácuo ($\sim 1,0 \times 10^{-3}$). Um campo magnético é aplicado perpendicularmente ao campo elétrico, colocando ímãs atrás do alvo (ver Figura 4). Isso prende elétrons perto da superfície do alvo e faz com que eles se movam em espiral até colidirem com um átomo de argônio (Ar). O argônio é acelerado até o alvo através do campo magnético gerado entre os ímãs (norte-sul), extraindo átomos do alvo que são então direcionados também para o substrato com maior aceleração, aumentando significativamente a eficiência de ionização e pulverização (ver Figura 4).

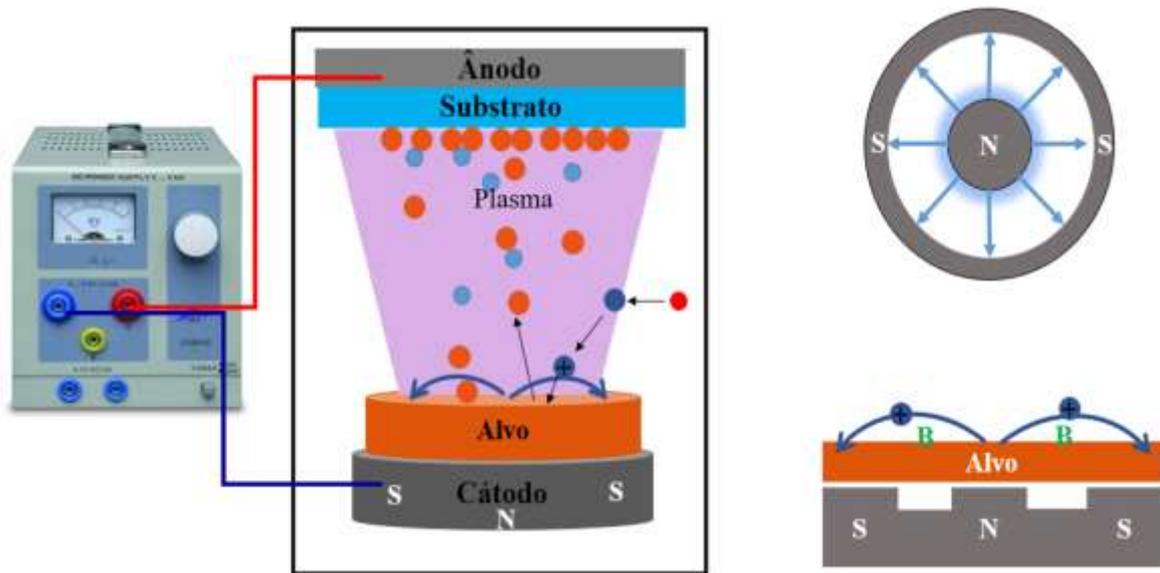


Figura 4: Esquema de magnetron sputtering-DC

Esta técnica apresenta várias vantagens importantes sobre outras técnicas de deposição a vácuo, uma propriedade que levou ao desenvolvimento de um grande número de aplicações comerciais, desde a fabricação de microeletrônica até revestimentos decorativos simples [21]. Existem várias vantagens do magnetron sputtering DC, tais como:

- Os filmes são de alta pureza.
- Altas taxas de deposição e adesão de filmes.
- Excelente uniformidade em substratos de área grande.
- Facilidade de pulverização catódica de qualquer metal, liga ou composto.
- Tem a capacidade de revestir substratos sensíveis ao calor.
- Facilidade de automação e para montar sistemas de crescimento “home made”.

O processo de formação dos filmes pode ser explicado da seguinte forma: primeiro, os átomos do material alvo são arrancados e chegam a se depositar na superfície do substrato, nesse processo alguns átomos podem se desprender, evaporar ou condensar rapidamente em a superfície do substrato. Esse átomo condensado e unido a outro torna-se mais estável

e assim permite que mais átomos se unam, formando dupletos, tripletos, etc. Esse processo é conhecido como “nucleação”, a aglomeração dos átomos permite a formação de ilhas estáveis, pois conforme as ilhas aumentam de tamanho podem se unir por fusão formando um filme uniforme [33, 34]. Um esquema representativo se mostra na Figura 5.

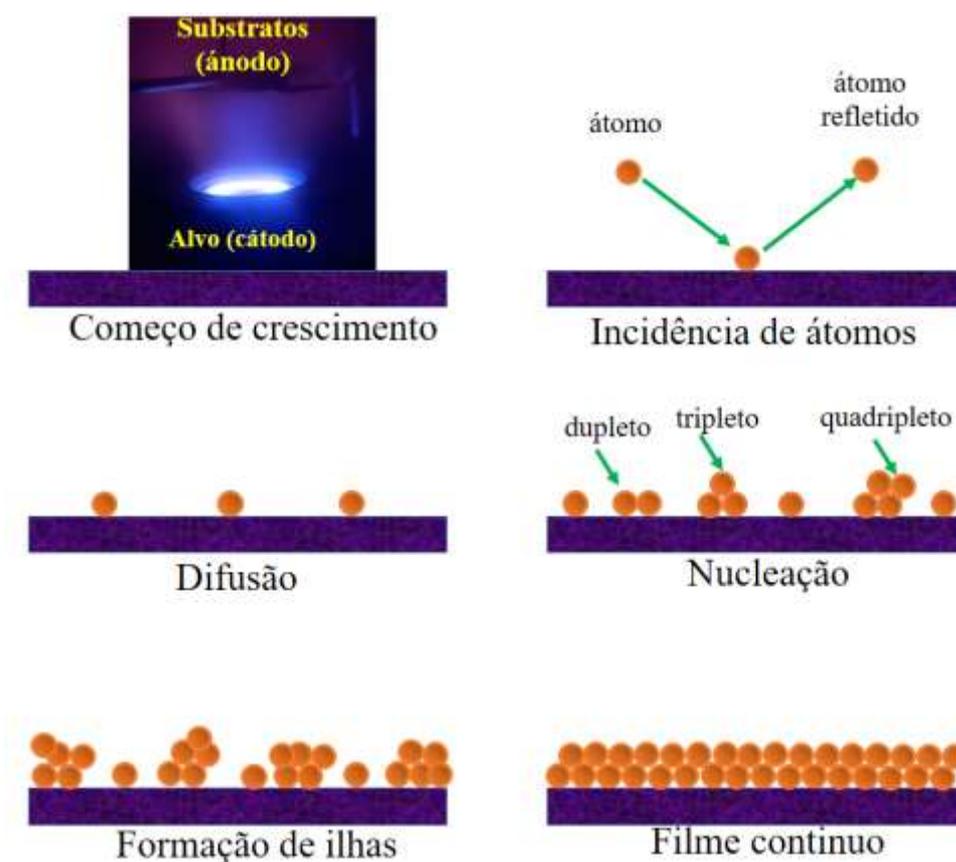


Figura 5: Etapas de deposição de filmes por pulverização catódica.

2.4 ESTRUTURA CRISTALINA

Em geral, os metais são materiais sólidos compostos de átomos únicos. Os átomos podem ser considerados como esferas rígidas para facilitar o entendimento. Os sólidos são divididos em duas categorias: cristalinos e amorfos; os sólidos cristalinos têm um arranjo tridimensional definido e, portanto, uma estrutura cristalina porque os átomos, moléculas

ou íons ocupam posições específicas. O centro de cada uma das posições é chamado de ponto da rede, e a ordem geométrica desses pontos da rede é chamada de estrutura cristalina, entendendo de outra forma, o arranjo único de átomos ou moléculas é conhecido como estrutura cristalina [35]. Entretanto, os sólidos amorfos não apresentam ordem quando solidificados e carecem de formas bem definidas; um exemplo clássico de sólido amorfo é o vidro.

2.5 ESTRUTURA CRISTALINA DO ÓXIDO DE COBRE (CuO)

O óxido cúprico (CuO) pertence ao sistema cristalino monoclinico, é chamada também como “tenorita”, que é a fase cristalina mais estável na natureza em comparação dos outros óxidos de cobre, com um grupo pontual $C2/c$ ou C_{2h} com d-shell ($3d^9$) aberto [36]. O grupo espacial, parâmetro de rede e outras propriedades cristalográficas são coletados na Tabela 1.

Cada átomo de cobre é cercado por 4 átomos de oxigênio em uma configuração planar aproximadamente quadrada, conforme mostrado na Figura 6 [35]. A célula unitária do CuO é composta por 4 átomos, onde os átomos de Cu (cobre) ocupam as posições $(1/4, 1/2, 3/4)$ e $(3/4, 0, 3/4)$, enquanto os átomos de O (oxigênio) ocupam as posições $(0, 1/4, 0.414)$ e $(0, 3/4, 0.583)$, conforme relatado por [37].

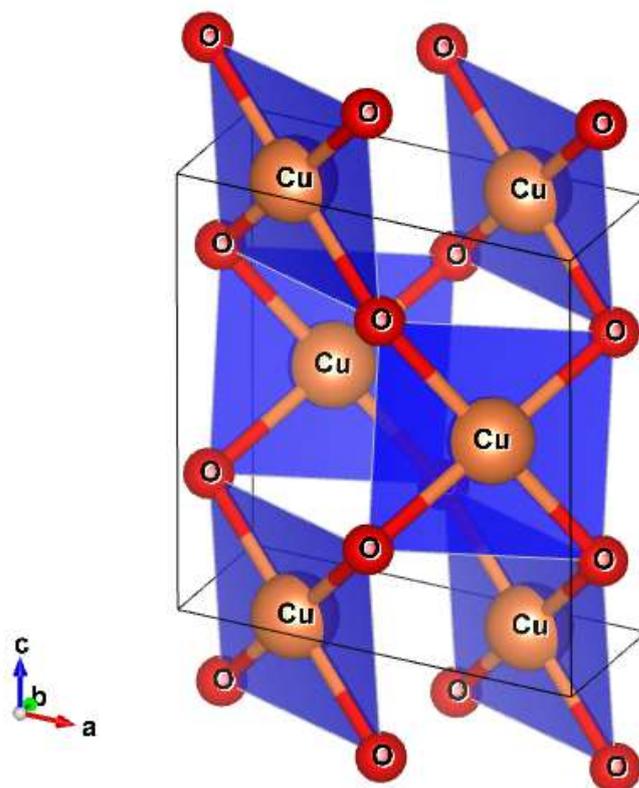


Figura 6: Célula unitária do CuO, as bolas laranjas representam os átomos de cobre e as bolas vermelhas representam os átomos de oxigênio.

Tabela 1: Propriedades cristalográficas do CuO de acordo com [38].

Parâmetros	Valor
Grupo espacial	C2/c (No.15)
Parâmetros da célula unitária	a= 4.6837 Å b=3.4226 Å c=5.1288 Å $\beta= 99.54^\circ$ $\alpha=\gamma= 90^\circ$
Volume de célula unitária (Å ³)	81.08
Conteúdo da célula	4
Peso da Fórmula (g/mol)	79.57
Distâncias entre átomos	
Cu-O	1.96 Å
O-O	2.62 Å
Cu-Cu	2.90 Å

A estrutura monoclinica denominada tenorita e composta por planos conformados por átomos de oxigênio e cobre. Na Figura 7 apresenta-se a célula unitária da tenorite e as direções cristalográficas do CuO *bulk* [39], onde as bolas rosas salmão e vermelhas representam átomos de Cu e O, respectivamente.

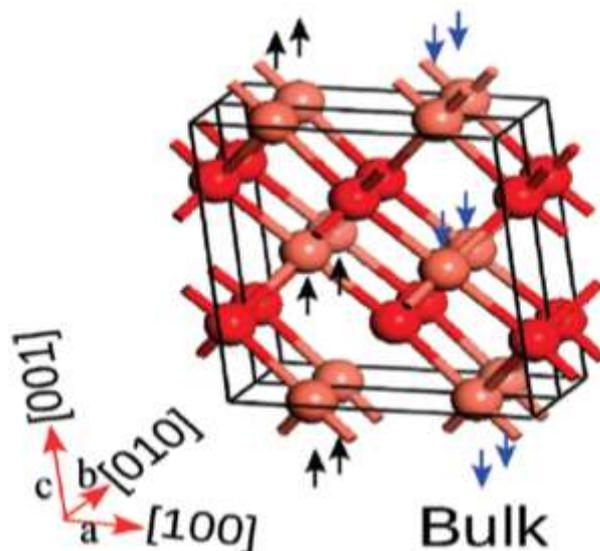


Figura 7: Representação esquemática da estrutura monoclinica do óxido de cobre *bulk*, imagem adaptada de [39].

Como podemos ver na Figura 7, a estrutura é composta por planos conformados por átomos de cobre e oxigênio cujas direções ao longo do eixo c , b e a são identificados por [001], [010] e [100].

Através de cálculos *ab-initio* (DFT), se determinou que os planos de maior importância ou mais comuns na fase monoclinica são (111), (-111), (110), (011), (101), (010) e (100), sendo estas as orientações comuns na fase monoclinica. Reportes indicam que o plano energeticamente mais estável de CuO é o (111), que é o mais comumente relatados na literatura [39, 40], seguido de (-111) é (110), etc. como se mostra na Figura 8. Trabalhos experimentais também mostram que o plano (111) de nanocristais de CuO apresenta

picos de maior intensidade no difractograma de raios X, porém, esta orientação pode mudar dependendo das condições de obtenção das amostras [41].

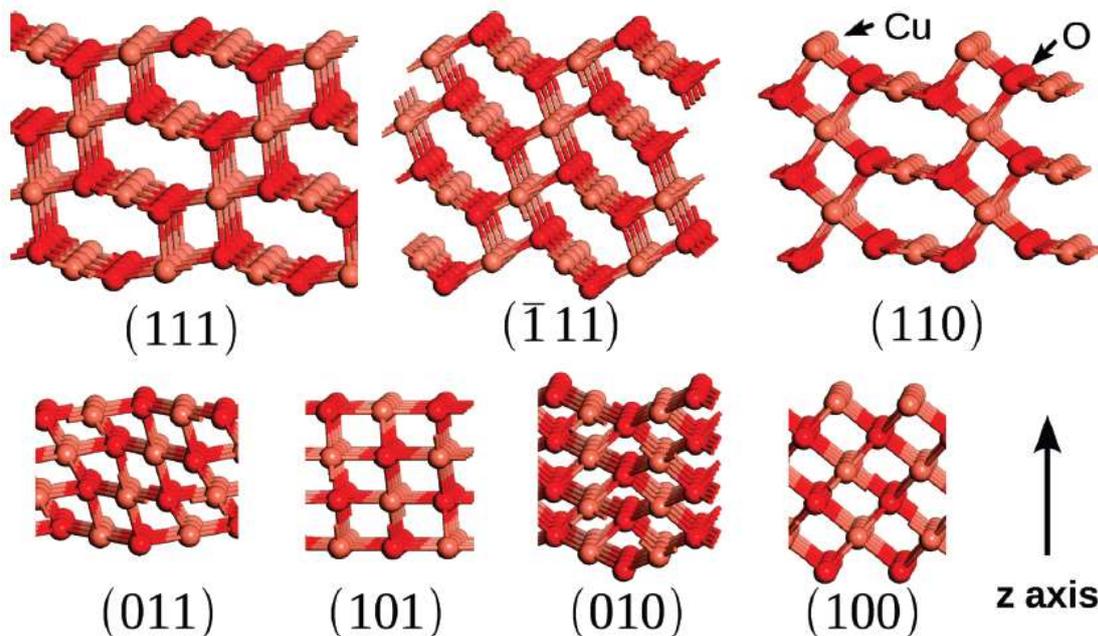


Figura 8: Modelo de planos (hkl) de CuO mostrando as orientações mais favoráveis, Figura retirada de [39].

Por outro lado, Xu et al. [42] mostraram que nanopartículas de CuO são compostas de nanopartículas primárias de cristal único de CuO, que são delimitadas por três planos (010), (100) e (001). Os cristais primários são prismas retangulares (ou paralelepípedos) limitados pelos planos, e é energeticamente e mais favorável o plano (010) seguido de (100) e (001), sugerindo coerência com as referências [39] e [40]. Além disso, através de raios X, se determinou orientações preferenciais ao longo dos planos (-111) ou (002) e (111) (200).

O CuO à temperatura ambiente apresenta uma densidade de 6.31 g/cm^3 com um ponto de fusão $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ [3]. O óxido cúprico é considerado com um isolante Mott (materiais que deveriam conduzir eletricidade, mas são isolantes quando medidos, especialmente em baixas temperaturas) e acredita-se que compartilhe muitas características em comum com

materiais supercondutores de alto T_C . CuO *Bulk* é um material antiferromagnético (AFM) a baixas temperaturas, com temperaturas Neel na faixa de 213–230K [39]. No entanto, no sistema nanoestruturado a população de spins da região da superfície da nanoestrutura podem dominar a resposta magnética devido aos spin não compensados dando como resultado um ferromagnetismo resultante [43].

2.6 PROPIEDADES OPTICAS DO CuO

Uma das técnicas de caracterização para determinar as propriedades ópticas é a espectroscopia de absorção UV-Vis. Esta caracterização será descrita no capítulo 3, que permite obter informações sobre as transições eletrônicas, o grau de transparência dos filmes finos ou grossos na região da luz visível e ultravioleta.

De acordo com a literatura, o CuO a temperatura ambiente é um semiconductor de transição direta, que apresenta um gap de energia entre 1.21-1.55 eV, tem uma massa efetiva de buracos de $m_h^* = 0.24m_0$, onde m_0 é a massa do elétron livre, além disso tem uma mobilidade dos portadores entre 0.1-10 $\text{cm}^2/\text{V.s}$, uma constante dielétrica de 18.1 e um índice de refração de 1.4 [3], possui uma faixa de absorção na região do espectro visível (380- 700 nm). Assim, para determinar o valor do gap de energia, um método muito usado é o gráfico de Tauc [44], que usaremos neste trabalho, porém, existe na literatura outros modelos como o desenvolvido por Hamberg e Granqvist que utiliza a função arco tangente, e que é descrito nas referências [34, 45, 46].

2.6.1 O método de Tauc

Esse método foi proposto por Tauc em 1966 [44], anos depois Mott e Davis em 1970 estabeleceram que em semicondutores podem ocorrer dois tipos de transições eletrônicas: transições diretas e indiretas [47]. O método Tauc é amplamente utilizado para encontrar

o gap óptico de materiais semicondutores como SnO₂ [48], ZnO [49], Cu₂O [19], CuO [50], ITO[45] e outros.

De acordo com Tauc, o valor do gap de energia E_g , pode ser obtida de:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g^{opt})^n \quad (1)$$

Onde α é o coeficiente de absorção, $(h\nu)$ é a energia do fóton incidente, A é uma constante de proporcionalidade e E_g^{opt} é a energia do gap (largura de banda proibida) e n é uma constante que depende da probabilidade de transição e assume os seguintes valores de:

$n=1/2$ para transições diretas e

$n=2$ para transições indiretas permitidas e os valores de

$n=3/2$ para transições diretas e

$n= 3$ para transições indiretas proibidas [51].

Zare e Mohammad estudaram filmes de CuO crescidos pela técnica de spray pirólise sobre substratos de vidro em uma faixa de temperaturas de 450 °C a 550 °C. Utilizaram o método de Tauc para determinar o valor do gap de energia de CuO considerando transições eletrônicas diretas ($n=1/2$) e mostraram que os valores do band gap aumentam de 1.64 a 1.83 eV, com a diminuição do tamanho do cristalito e aumento da temperatura de crescimento [52].

Diachenko et al. obtiveram filmes finos de óxido de cobre pelo método de spray pirólise pulsante, em temperaturas que variam entre 325 °C e 425 °C. Aplicando o método Tauc, a energia gap óptico para transições diretas variou de 1.60 a 1.45 eV com o aumento da temperatura. Os autores atribuíram a diminuição do gap óptico do material a uma diferença na qualidade dos filmes finos obtidos em diferentes temperaturas de deposição [17]. Isto pode estar associado com a presença de defeitos e tamanho do grão [53, 54]. A energia do gap aumenta com a diminuição do tamanho do material nanoestruturado, e níveis discretos de energia aparecem na banda. Quando os fótons incidem sobre o material

semicondutor, eles serão absorvidos somente quando a energia mínima do fóton for suficiente para excitar o elétron [17].

2.6.2 A energia de Urbach

A dependência espectral do coeficiente de absorção (α) na região de baixas energias dos fótons, é conhecida como região de Urbach. Esta região aparece devido aos estados localizados dentro do gap de energia em materiais e são associados geralmente a defeitos estruturais, uma imperfeição estequiométrica e passivação na superfície e é usada para calcular a energia do defeito [55]. Nesta região a dependência exponencial do coeficiente de absorção é dada por [56]:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left[\frac{E-E_0}{E_U}\right]} \quad (2)$$

Onde E_U denota a energia da cauda da banda, energia de Urbach e α_0 e E_0 são constantes. Esses valores podem ser determinados pelas curvas de $\ln(\alpha)$ em função da energia do fóton ($h\nu$) que são usados para deduzir a energia Urbach de filmes [57]. Tendo em conta isso, o gap de energia em semicondutores é afetado pela presença de cauda de banda cuja origem é diversa, como por exemplo:

- Interação portador-portador,
- interação portador-impureza,
- interação impureza-impureza,
- defeitos cristalinos (rede cristalina) ou
- interação elétron-fônon.

A presença da cauda afeta a resposta das propriedades óticas e elétricas do material. Em geral a E_U mede o grau de desordem presente em um material [58]. Uma representação gráfica da região de Urbach se mostra na Figura 9.

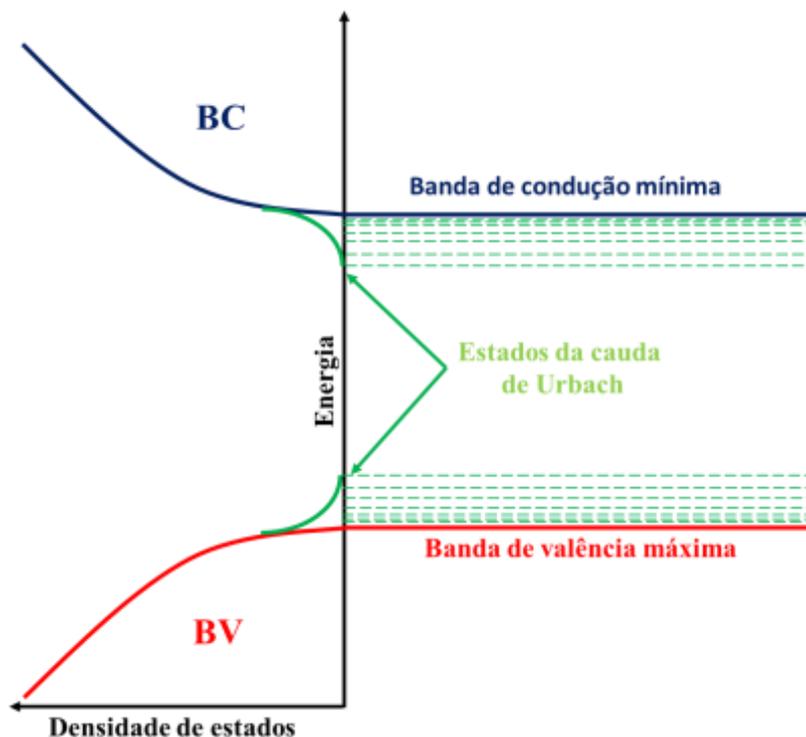


Figura 9: Representação esquemática dos estados da cauda de Urbach em um semiconductor. BC representa a banda de condução e BV a banda de valência.

A estrutura de bandas e as transições ópticas são afetadas pela largura dos estados localizados disponíveis no gap. Um estudo destes estados localizados foi determinada no estudo de nanopartículas de CuO de 21 nm [59]. A energia de Urbach foi determinada do gráfico de $\ln(\alpha)$ em função da energia do fóton, na região linear. O valor de energia de Urbach determinado foi de 1,01 eV. Este valor é superior aos valores reportados para outros óxidos metálicos. O valor do gap direto foi de 3,85 eV, o que poderia explicar um valor alto de energia de Urbach [59]. Resultado semelhante foi obtida na Ref. [60], com um gap de energia direto de 3,45 eV e um valor de energia de Urbach de 1.08 eV, o que poderia revelar uma alta densidade de defeitos.

Zeng et al. depositaram filmes finos (espessuras < 170 nm) de CuO de tipo-p por pulverização catódica, ajustando a pressão trabalho e a proporção de oxigênio/argônio. As camadas obtidas apresentaram gaps de energia variando de 1,30 a 2,04 eV com a diminuição da espessura do filme 160 a 90 nm e energias de Urbach inferiores a 8 meV

(0.008 eV) para todos os filmes. Isto revela uma densidade de defeitos muito baixa para todos os filmes de CuO [61].

2.7 PROPIEDADES VIBRACIONAIS DE CuO

A célula unitária de CuO contém 4 átomos e, portanto, 12 modos vibracionais (fônons) como se mostra na Figura 10.

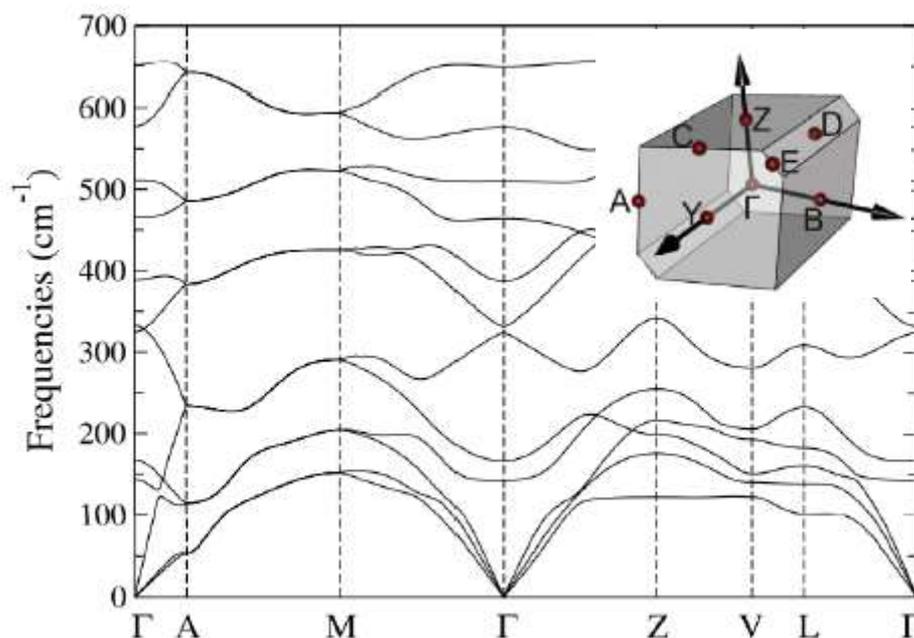


Figura 10: Curvas de dispersão dos fônons em CuO ao longo dos eixos principais de simetria na 1ª zona de Brillouin. Imagem retirada de [62].

De acordo com a teoria de grupos, os modos vibracionais em CuO no centro da 1ª zona de Brillouin são os seguintes:

$$\Gamma_{\text{vibra}} = A_g + 2B_g + 4A_u + 5B_u \quad (3)$$

Três modos acústicos de simetria $A_u + 2B_u$ e nove modos ópticos, dos quais três são Raman-ativos ($A_g + 2B_g$) e os seis restantes são IR-ativos ($3A_u + 3B_u$). Dentre os modos Raman apenas os movimentos dos átomos de oxigênio são observados. No modo A_g , os átomos de O se movimentam ao longo da direção do eixo cristalino b. Já no modo B_g , o movimento é perpendicular ao eixo b, como se ilustra na Figura 11.

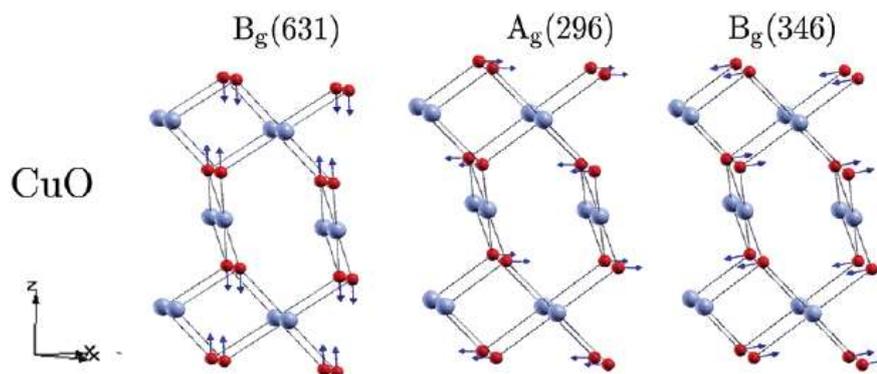


Figura 11: Ilustração dos modos Raman de CuO. Imagem retirada de [63].

As formas dos tensores Raman em cristais com simetria C_{2h} foram relatadas por Loudon 1964, para o CuO, os modos A_g e B_g são [64]:

$$A_g: \begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix}$$

$$B_g: \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}$$

quando referido a um sistema de coordenadas (X, Y, Z) onde o eixo Y é paralelo ao eixo rotacional duplo.

À pressão ambiente, as três linhas Raman esperadas foram reportadas por Chrzanowski e Irwin [65] em 298 (fônon B), 345 (fônon A) e 632 cm^{-1} (fônon C). A partir da polarização os autores identificaram o modo 298 cm^{-1} como tendo simetria $\Gamma_1^+(A_g)$. Os elementos de construção da estrutura podem ser vistos como paralelogramas coordenados por oxigênio ao longo da estrutura nas direções [110] e [-110]. Isso resulta em cadeias de Cu-O ao longo do cristal na direção [-101]. Os spins dos ions de Cu interagem através do mecanismo de supertroca fornecida pelos ions de oxigênio nessas cadeias. Além disso, Yang et al. (1988) determinaram que os spins se orientam na direção [010].

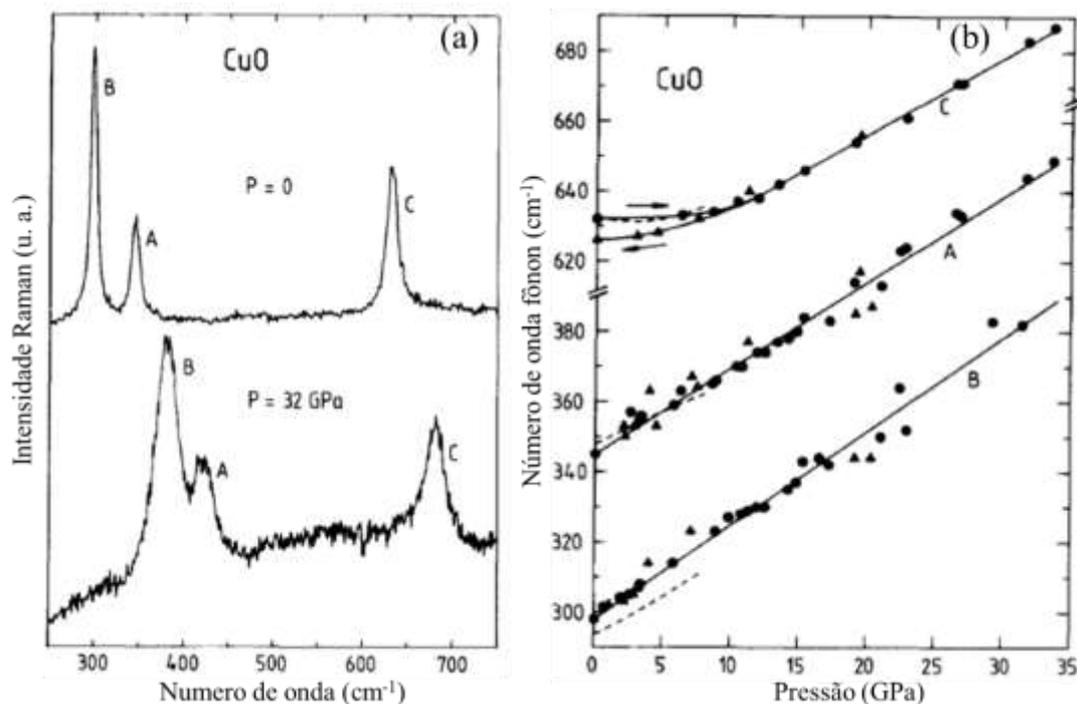


Figura 12: (a) Modos Raman de CuO a temperatura ambiente para pressão variando de 0 e 32 GPa, (b) dependência dos modos raman em função da pressão. Imagens retiradas e adaptadas de [66].

A pressão pode influenciar nas propriedades vibracionais [66]. Os espectros Raman para pressão zero e altas pressões são diferentes como se mostra na Figura 12-(a).

As frequências dos fônons A e B aumentam com o aumento da pressão positiva até ($P=32$ GPa). As mudanças de frequência são lineares e os efeitos de pressão são reversíveis como se mostra na Figura 12-(b). Os coeficientes de pressão dos fônons A e B são relativamente pequenos. Isso pode ser visto mais facilmente usando o parâmetro de Grineisen γ , que é definido como [66].

$$\gamma = - \frac{d \ln(\tilde{\nu})}{d \ln(V)} = \frac{B(0)}{\tilde{\nu}(0)} \cdot \frac{d \tilde{\nu}}{d P} \quad (4)$$

onde $\tilde{\nu}$ é o número de onda do fônon, P a pressão, V o volume e B o módulo *bulk*.

2.8 PROPRIEDADES SENSORIAIS EM SEMICONDUTORES TIPO-P

O mecanismo de detecção de gás em óxidos semicondutores é baseado na adsorção de um gás oxidante ou redutor na superfície do material sensor. Em condições ambientais, a superfície do semiconductor absorve quimicamente oxigênio presente no ar, removendo elétrons do material e prendendo-os em sítios intergranulares, de acordo com as reações:

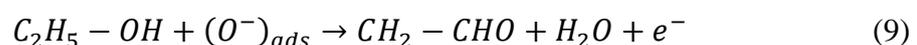


A carga elétrica removida pelas espécies de ions de oxigênio adsorvido na superfície induz uma zona de acumulação de carga positiva subjacente formada por buracos, o que induz uma camada de menor resistência que se estende grão a grão cobrindo toda a superfície do sensor. Logo, a resistência da superfície diminui devido à presença de oxigênio atmosférico adsorvido.

Em temperaturas de trabalho de 200-250 °C (473-523 K)[67], as moléculas se dissociam em átomos de oxigênio que são adsorvidos separadamente. A carga elétrica da superfície é então transportada por íons O^- .



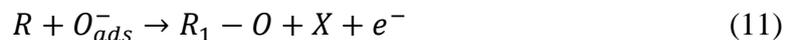
A adição de um gás redutor na atmosfera permite uma reação de oxidação entre o gás redutor e os ions de oxigênio adsorvidos, o que leva a devolução de elétrons para o material. Este processo reduz a carga elétrica da zona de acumulação de buracos e aumenta a resistência da camada. Este esquema de reação envolve uma adsorção dissociativa de oxigênio que é mais favorável para uma reação com um gás redutor do que a adsorção de moléculas de O_2 e O_2^- . No caso do etanol teríamos [67].



Onde a Eq. (7) faz parte da reação de oxidação:



Assim, o esquema de reação pode ser estendido a outros vapores ou gases redutores (R) pela Eq. (9).



Onde: X e $R_1 - O$ são os produtos da reação.

Um esquema representativo para a detecção de gases redutores em semicondutores do tipo-p é relatado na referencia [68]. Os autores apresentam um esquema de detecção na presença de gás monóxido de carbono (ver Figura 13).

O mecanismo de detecção de gás pode ser explicado utilizando a Figura 13-(a-b), por exemplo, quando o oxigênio da atmosfera é quimioabsorvido na superfície na forma O^- , ocorre a acumulação de buracos na superfície da partícula ou grão do semiconductor. Por outro lado, quando reage com o CO produz uma redução de buracos no semiconductor devido ao aumento de elétrons, o que provoca uma redução de portadores, o que provoca um aumento na resistência elétrica.

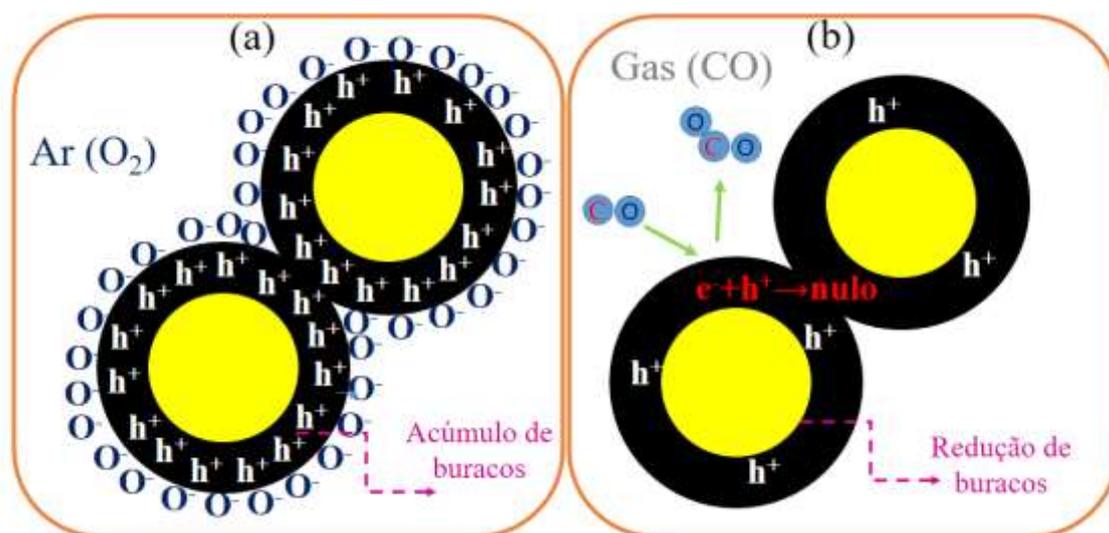


Figura 13: Esquema mostrando o mecanismo de detecção de gas reductor (monóxido de carbono, CO) de um óxido semiconductor do tipo p durante a detecção de gás [68].

Por outro lado, sabe-se que o tamanho das partículas está fortemente relacionado com a sensibilidade do material, pois partículas menores possuem uma área superficial maior em comparação com a área superficial do mesmo material (*bulk*). O óxido semiconductor na escala de tamanho manométrico mostra uma boa resposta, alta sensibilidade e um baixo tempo de resposta mesmo em temperatura ambiente ou menor/igual a 50 °C [69, 70].

Yamazoe, et al. [71] estudaram SnO₂ policristalino com diferentes tamanhos de grãos. A resposta do gás (Ra/Rg) em 300 °C mostra uma dependência com o tamanho do grão, o que indica que tamanhos de grãos maiores são menos sensíveis em comparação com tamanhos de grãos menores (ver Figura 14). Além disso, a espessura do filme tem influencia na resposta do sensor, filmes mais finos apresentam maior resposta sensorial. Isto se deve ao fato que tamanho do grão aumenta com a espessura do filme e [70, 71].

Ramgir et al. investigaram as propriedades de sensor de gas de filmes de CuO com espessura de ~200nm à temperatura ambiente. Os autores testaram vários gases e obtiveram uma boa resposta, a qual depende da qualidade do filme fino [72].

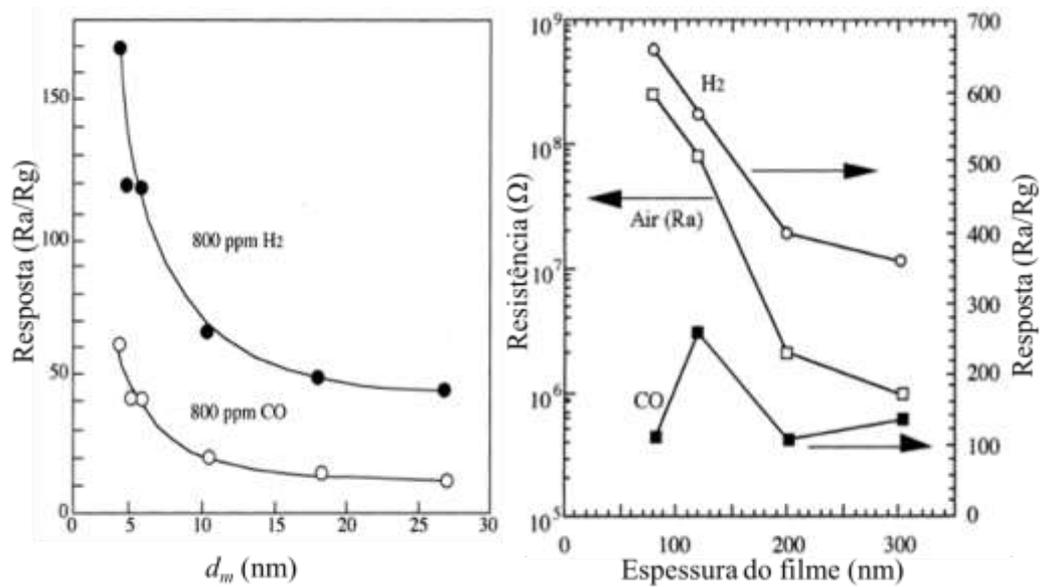


Figura 14: (a) Influência do tamanho do grão de filmes de SnO_2 na resposta sensorial para gases de H_2 e CO em uma concentração de 800 ppm. (b) Propriedades de detecção de filmes de SnO_2 em 350 °C, em função da espessura do filme. Figuras adaptadas de [71].

CAPÍTULO 3

3. PRODUÇÃO DOS FILMES E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os procedimentos experimentais empregados na preparação e caracterização dos filmes de CuO são descritos neste capítulo. Os filmes foram obtidos por meio da técnica magnetron sputtering e tratamento térmico pós deposição. Técnicas de caracterização como raios-x, espectroscopia raman, Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), microscopia de força atômica (MFA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) assim como uma descrição de testes de sensibilidade a gás metano são apresentados a seguir.

3.1 OBTENÇÃO DE FILMES DE CuO

3.1.1 Preparação do substrato

Foram utilizados substratos de vidro cortados em forma de quadrado com área de aproximadamente $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$. Estes substratos foram previamente limpos antes do crescimento dos filmes. A limpeza foi feita por um processo de lavagem; em primeiro lugar, com detergente; em seguida, com álcool isopropílico e acetona em limpador ultrassônico Cole-Parmer por um período de 10 minutos, respectivamente. Os substratos limpos e secos foram colocados no porta-substratos dentro da câmara a vácuo da estação de deposição dos filmes.

3.1.2 Obtenção de filmes por “magnetron sputtering-dc”

Filmes finos de Cu foram depositados sobre substratos de borossilicato (vidro) usando a técnica de magnetron sputtering DC (ver Figura 15), partindo de um alvo de cobre (pureza de 99,99 %) com diâmetro de 5,4 cm. Os substratos foram limpos com acetona e

isopropanol para remover qualquer contaminação orgânica. O substrato e o alvo foram colocados a uma distância de ~5cm de separação. A pressão de base na câmara de deposição produzida por uma estação turbomolecular de vácuo, foi de $3,6 \times 10^{-5}$ mbar, para garantir ausência de oxigênio. A pressão de trabalho foi de $8,0 \times 10^{-3}$ mbar regulada pela entrada de argônio de alta pureza (99.999%), através de uma microválvula. Posteriormente, os filmes foram crescidos usando uma fonte de alta voltagem DC comercial (marca ADL, modelo GS 10/1000) que alimenta o magnetron. Os filmes forma crescidos controlando a potencia de saída da fonte em 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400 W, mantendo constante o tempo de deposição em 1 min para todos os filmes.



Figura 15: Estação de crescimento de filmes por magnetron sputtering-DC.

3.1.3 Tratamento térmico

Para obter filmes óxidos, após a deposição, os filmes foram tratados termicamente em um forno comercial programável (CARBOLITE, modelo CWF 1300) (ver Figura 16) no Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética-LSNCM, Núcleo de Física Aplicada/Instituto de Física- UnB. O tratamento foi realizado em atmosfera de ar à temperatura de 500 °C, por 2 h e com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.



Figura 16: Forno de alta temperatura usado para tratamento térmico, em ar, dos filmes de CuO.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE CuO

3.2.1 Difração de raios-x

A caracterização estrutural foi realizada utilizando um Difratorômetro de Raios X PANalytical no Laboratório de DRX do IF/UnB (ver Figura 17). O ânodo foi de cobre, com a radiação $K\alpha_{1,2}$ com comprimentos de onda de 1,54060 e 1,54443 Å,

respectivamente. Os padrões de difração foram obtidos em uma faixa 2θ de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com um passo de $0,05^\circ$ e uma velocidade de $2,0/\text{min}$ usando geometria de Bragg-Brentano.



Figura 17: Difratorômetro comercial da PANalytical, modelo Empyrian.

A difração de raios X é uma das técnicas de caracterização comumente usadas para a análise estrutural de cristais. A difração em cristais pode ser interpretada como a "reflexão" dos raios X pelos planos da rede cristalina. Essa "reflexão" ocorre apenas quando as ondas espalhadas por planos paralelos estão em fase, ou seja, quando a diferença no caminho óptico das ondas espalhadas por dois planos contínuos é igual a um número inteiro n de comprimentos de onda, isso é conhecido como lei de Bragg [73].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (12)$$

Onde, λ é o comprimento de onda dos raios X, d_{hkl} a distância ou espaço interplanar, (hkl) são os índices de Miller dos planos cristalográficos, θ é ângulo entre o plano da grade e os raios X.

A lei de Bragg relaciona as direções de propagação dos feixes espalhados (ângulos θ) ao espaço interplanar d_{hkl} . Se esta condição não for satisfeita, a soma das ondas provocam um interferência destrutiva proporcionando uma intensidade difratada nula [73], como se mostra na Figura 18.

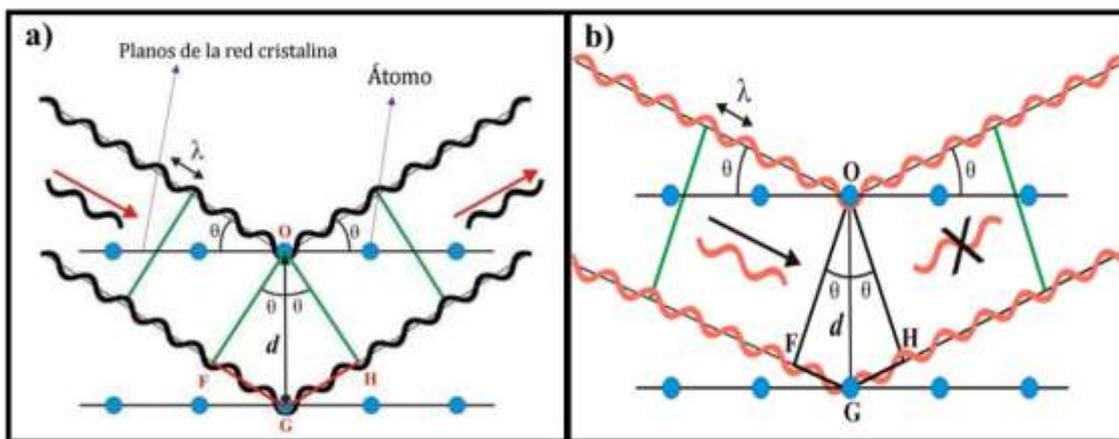


Figura 18: Princípio da Difração de Raios X. a) quando as frentes de onda emergentes (após a reflexão) estiverem em fase, será observada uma interferência construtiva, ou seja, a lei de Bragg será cumprida [74], e b) Quando as frentes de onda emergentes após a reflexão estiverem em oposição de fase, se observa interferência destrutiva, sem intensidade refletida, ou seja, a lei de Bragg não é satisfeita. Obtida de [https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html].

A difração de raios X é muito útil na caracterização estrutural de diferentes sistemas. Por exemplo, pode ser aplicado para determinar a composição química e tensão estruturais em ligas crescidas epitaxialmente sobre substratos cristalinos de diferentes parâmetros de rede. Também podem estimar-se o período e a espessura de cada um dos materiais crescidos, mesmo que esses materiais não tenham o mesmo parâmetro de rede que o do substrato em que é crescido [73].

Os picos de difração de raios X nos fornecem informações importantes: o valor da largura do pico de difração a meia altura (FWHM: Full Width at Half Maximum, ver Figura 19) nos proporciona informações sobre o tamanho do cristalito e possíveis microtensões presentes na rede cristalina do material analisado. Quando o material está livre de micro

tensões, o tamanho do alargamento é influenciado apenas pelo tamanho dos cristalitos, cujo valor médio pode ser calculado usando a relação de Scherrer:

$$L = D_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (13)$$

onde: λ é o comprimento de onda da radiação incidente, β é a largura a meia altura do pico de difração do filme (FWHM), medida em radianos, K é uma constante que depende da geometria do cristalito e pode ter um valor de 0,9 para cristais quase esféricos e θ é o ângulo de difração de Bragg [30].

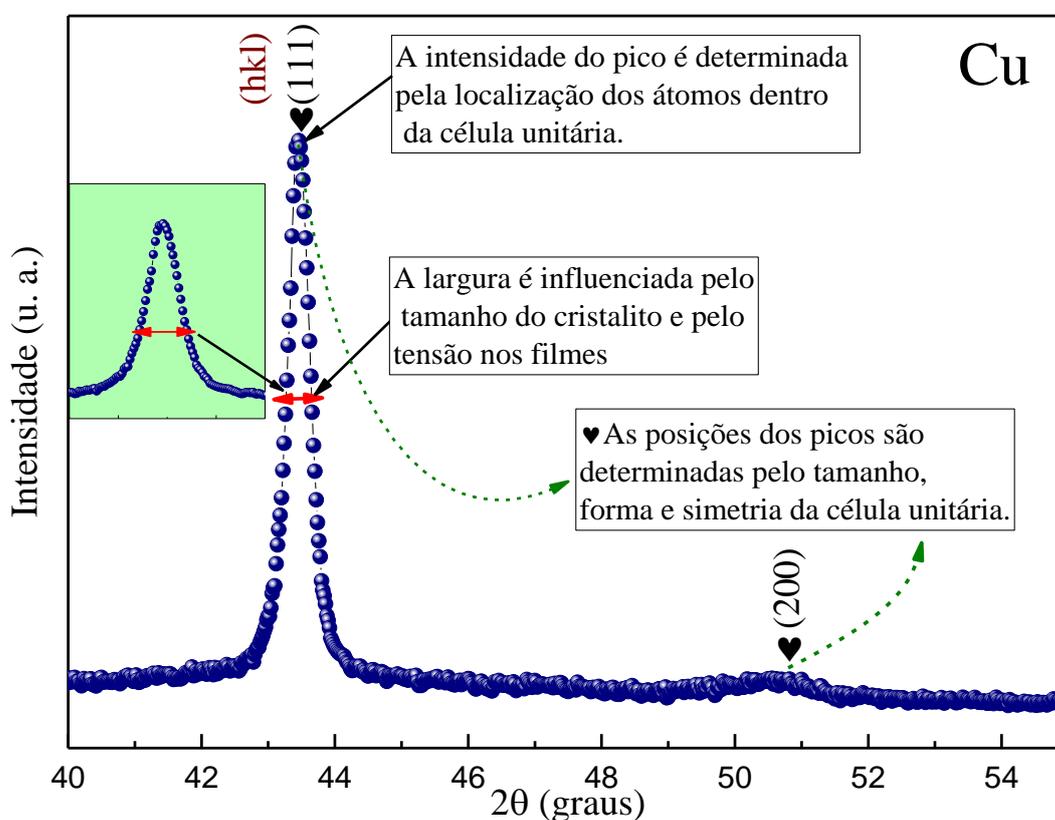


Figura 19: Descrição das informações fornecidas pela intensidade, posição e largura dos picos em um difratograma de raios X de Cu.

Assim, por meio da difração de raios X, podem ser determinados parâmetros estruturais de filmes, fornecendo informações sobre a localização, forma e simetria dos átomos dentro da rede unitária, por exemplo, no cobre (ver Figura 19).

3.2.2 Método de refinamento Rietveld

O método de refinamento de Rietveld é usada obter informações mais detalhadas sobre o material a ser estudado. Através deste método, pode-se obter informações sobre o parâmetro de rede, deformações de rede, composição percentual, posições atômicas, distância interplanar, etc.

O processo de refinamento é realizado pelo método dos mínimos quadrados entre o padrão observado (experimental) e o calculado (modelo inicial), obtendo-se o melhor ajuste, ou seja, quando a curva calculada se assemelha o melhor possível ao perfil experimental.

A função minimizada no refinamento do padrão de difração pelo método de Rietveld é a função residual, S_y , e é definida como [75]:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2 \quad (14)$$

Onde: $w_i=1/y_i$, y_i é a intensidade observada (variável experimental) na i -ésima posição do difractograma, y_{cal} é a intensidade calculada na i -ésima posição e a soma se estende a todo o conjunto de pontos do difractograma a ser ajustado. A intensidade é contribuída por muitas reflexões de Bragg e y_i é observado em qualquer ponto do difractograma.

A intensidade calculada y_{cal} é determinada a partir dos valores $|F_k|^2$ onde F_k são os fatores de estrutura, cujos valores são calculados a partir do modelo estrutural somando as contribuições das reflexões de Bragg vizinhas (ou seja, dentro de um intervalo específico); além disso, se adiciona o sinal de fundo e a intensidade é calculada segundo a seguinte equação:

$$y_{cal} = S_F \sum_{j=i}^{N_{fases}} \frac{f_i}{V_j^2} \sum_{k=1}^{N_{picos}} L_k |F_{k,j}|^2 S_j (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j + bkg_i \quad (15)$$

Onde, S_F é o fator de escala que depende da quantidade de material irradiado, k representa o conjunto de índices de Miller, L_k contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade, S_j é uma função que representa a forma do pico, entre elas podemos ter Gaussiana, Lorentziana ou uma combinação delas, $F_{k,j}$ é o fator de forma estrutural para uma reflexão de Bragg, bkg_i é a intensidade de fundo na i -ésima posição, $2\theta_i$ é o ângulo de difração em torno de uma posição de Bragg teórica $2\theta_{k,j}$, $P_{k,j}$ é um termo de orientação preferencial que se torna importante quando os cristais não estão no arranjo aleatório desejado.

O fator de estrutura para uma célula unitária é expresso por:

$$F_k = \sum_j N_j F_j \exp[2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)] \exp(-M_j) \quad (16)$$

N_j é o sítio de ocupação dos átomos de fase j , F_j é o fator atômico, h, k, l , são os índices de Miller e x_j, y_j, z_j são as coordenadas relativas das posições dos átomos na célula unitária.

Para modelar a forma dos picos de difração obtidos num experimento se usam as funções gaussianas, lorentzinas (que é usado neste trabalho) e pseudo void.

A forma

Gaussiano (G)

$$G = \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} e^{\left(\frac{4 \ln 2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right)} \quad (17)$$

Lorentziano (L)

$$L = \frac{2}{\pi H_k} \frac{1}{\left[1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]} \quad (18)$$

Onde H_k é a largura a meia altura do pico de difração para a k -ésima reflexão e $(2\theta_i - 2\theta_k)$ é o ângulo de Bragg para a k -ésima reflexão.

O cálculo do tamanho do cristalito usando o software GSAS se usa uma relação semelhante à equação Scherrer dada por:

$$\langle D_L \rangle = P = \frac{18000K\lambda}{\pi X} \quad (19)$$

E para o cálculo da tensão residual:

$$\langle \varepsilon_L \rangle = S = \frac{\pi}{18000} (Y - Y_{inst}) \times 100\% \quad (20)$$

Onde: X e Y representam os parâmetros LX e LY no programa GSAS, associados com o tamanho da partícula e a microtensão, respectivamente e K é a constante de Scherrer. As unidades são em angstrom Å.

Pseudo-Void (pV)

Esta função usa uma mistura entre a lorentziana e gaussiana.

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (21)$$

$$\eta = N_A + N_B + 2\theta \quad (22)$$

$\eta=0$ descreve a forma do pico de difração como gaussiana e $\eta=1$ se for lorentziana e N_A e N_B são variáveis refináveis.

Para aplicar o método Rietveld, os seguintes requisitos devem ser levados em consideração:

- Ter uma amostra cristalina e a identificação das fases cristalinas presentes.
- Ter os dados cristalográficos de cada uma das fases presentes no material: grupo espacial, posição dos átomos, tipo de estrutura cristalina, parâmetros de rede, etc.
- Existem alguns software para aplicar este método de refinamento de difratogramas de raios X. Alguns como Fullprof, DBWS e GSAS [76], entre outros, estão disponíveis gratuitamente. Neste trabalho utilizamos o EXPGUI-GSAS.

3.2.3 Microscopia de força atômica (AFM)

Medições de Microscopia de Força Atômica de alta resolução foram feitas na superfície dos filmes. O equipamento utilizado foi um microscópio Nanosurf Flex-Axiom AFM com controlador Nanosurf C3000 que permite resolução de 24 bits, facilitando assim a precisão e aquisição de dados. Essas imagens foram obtidas no Laboratório de Superfícies e Interfaces (LabSInt) do Instituto de Física da UnB, ver Figura 20- (a).

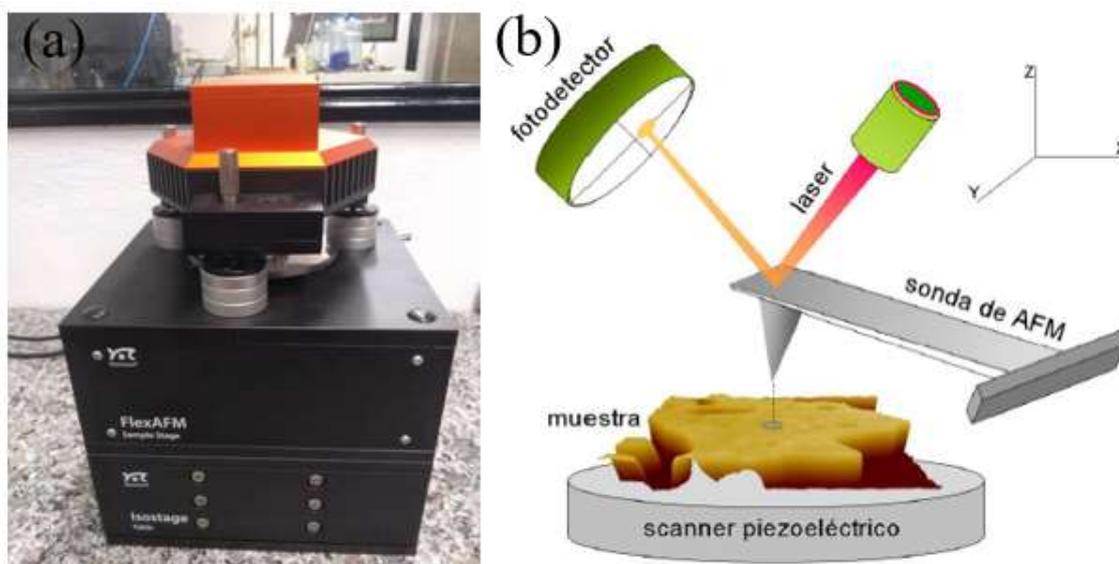


Figura 20: (a) Microscópio de força atômica, Nanosurf, modelo Flex AFM e (b) Esquema de um AFM. A sonda é mantida em contato com a superfície da amostra, que se move com grande precisão no eixo XY graças a um scanner piezoelétrico. A deflexão da alavanca da sonda é acompanhada por um laser que se reflete em um fotodetector, o que permite detectar seus movimentos verticais com precisão subnanométrica. Imagem retirada da Ref. [77].

A técnica de AFM é baseada no contato mecânico entre uma sonda microfabricada (ponta) e a superfície da amostra de estudo conforme mostrado na Figura 20-(b). Sendo uma técnica de varredura, a ponta escaneia a superfície da amostra e resolve seus detalhes de superfície no nível subnanométrico, graças ao fato de que a ponta da sonda é realmente pequena (cerca de 5 nanômetros de raio). De certa forma, seu funcionamento lembra o de um toca-discos de vinil, em que a agulha segue os sulcos gravados no plástico. À medida que o piezoelétrico faz a varredura nos eixos XY, a alavanca que segura a ponta desvia

para cima ou para baixo (eixo Z) e essa deflexão é detectada por um laser, cuja luz reflete sobre a sonda AFM chegando até a superfície de um fotodetector, que é o responsável por acompanhar a movimentação da sonda do microscópio. Normalmente, o piezelétrico responsável pela varredura está localizado abaixo da amostra, embora existam alguns modelos de microscópio em que a sonda é responsável pela varredura e a amostra permanece imóvel durante o experimento. Os piezoelétricos instalados em AFMs modernos permitem a varredura de regiões de superfície que podem variar de centenas de nanômetros quadrados a áreas de 200 microns de lado [77].

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o objetivo de conhecer a morfologia da superfície e a espessura dos filmes de CuO, foram realizadas medidas de microscopia utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo JSM 7001 - F, no Laboratório de Microscopia Eletrônica no Instituto de Ciências Biológicas da UnB, ver Figura 21- (a).

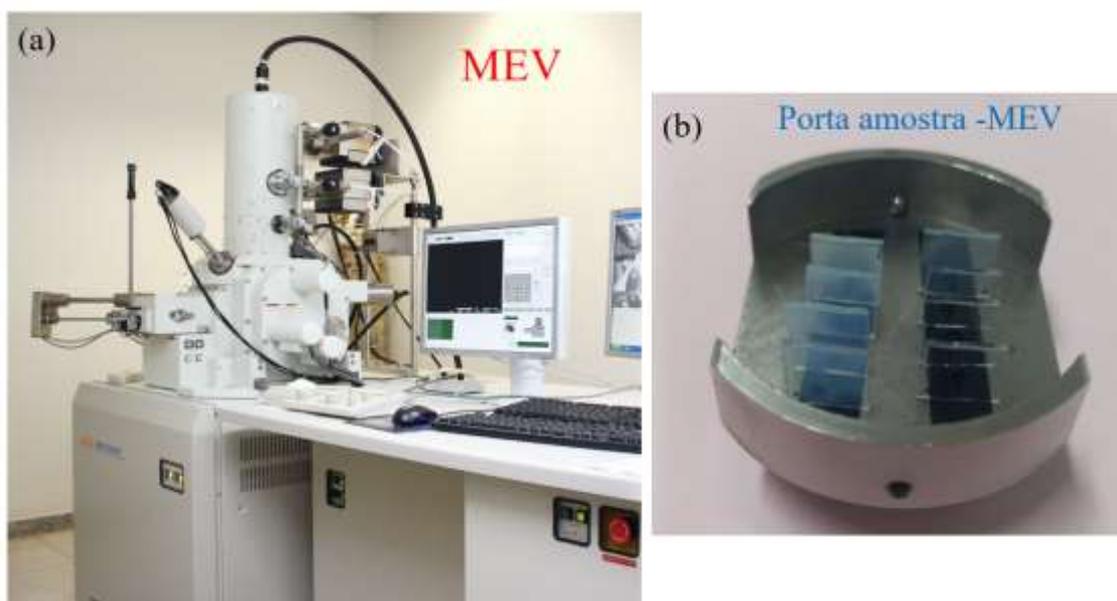


Figura 21: (a) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL, modelo JSM 7001 - F, do Laboratório de Microscopia Eletrônica no Instituto de Ciências Biológicas da UnB. (b) apresenta-se a portamostra usada e os filmes colocados transversalmente.

Os filmes foram colocados transversalmente para determinar a espessura e superficialmente para observar a morfologia da superfície sobre fitas de carbono, ver a Figura 21- (b). Em seguida, foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura operado a 15 kV. As imagens foram obtidas com uma câmera digital integrada ao microscópio com magnificações de até 10 mil vezes.

O funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste basicamente na utilização de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para extrair informações da superfície da amostra, ponto a ponto, varrendo em linhas sucessivas e transmitindo o sinal do detector a uma tela catódica com sua varredura sincronizada perfeitamente com a do feixe incidente [78].

É comum o uso de filamento de tungstênio aquecido como fonte de elétrons destes instrumentos. Eles operam numa faixa de tensões de aceleração entre 1 e 50 kV. Assim, devido a alta tensão criada entre o filamento e o ânodo, o feixe é acelerado e, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas. A interação entre o feixe e a amostra produz elétrons e fótons, coletados por detectores e convertidos em um sinal de vídeo.

A formação de imagens de aparências tridimensionais é uma característica desta técnica que merece destaque, devido as elevadas profundidades de campo e de foco oferecidas pelo equipamento, e depende da energia com que as partículas atingem o detector [78].

Na Figura 22 se mostra a estrutura básica de um MEV.

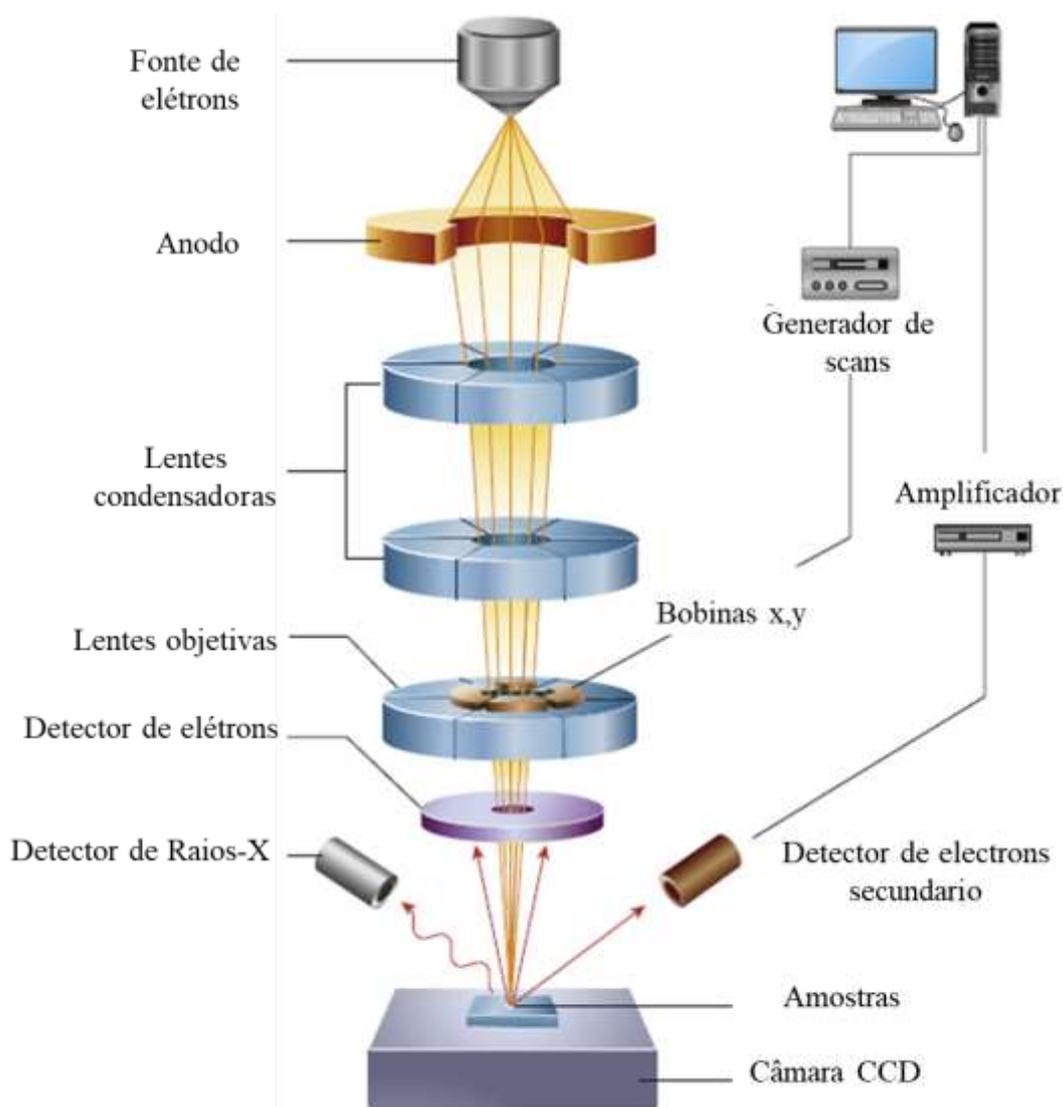


Figura 22: Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura. Figura adaptada de [79].

3.2.5 Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis)

As propriedades ópticas dos filmes finos foram estudadas por espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis). As medidas foram obtidas à temperatura ambiente e na faixa de comprimento de onda de 220 a 1100 nm num espectrómetro comercial SHIMADZU, modelo UV-2600 (ver Figura 23), no Laboratório de Espectroscopia óptica do Núcleo de Física Aplicada (NFA) do Instituto de Física da UnB. Com as medidas feitas

no modo de transmitância (T), foi possível obter o gap óptico (E_g^{opt}) utilizando o método de Tauc, assim como a energia de Urbach (E_u) dos filmes de CuO.

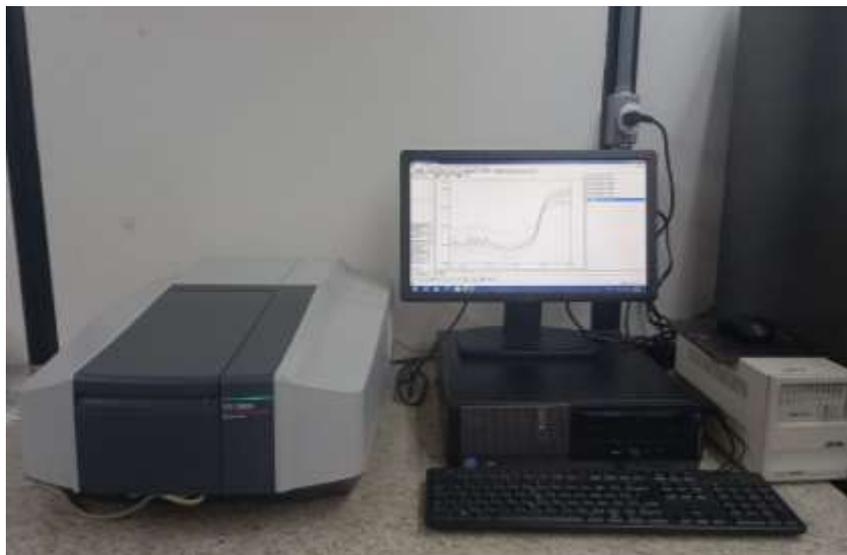


Figura 23: Espectrômetro comercial Shimadzu, Modelo UV-2600.

A técnica de UV-Vis é baseada no fenômeno de absorbância, transmitância ou refletância que ocorrem durante o percurso ótico da radiação eletromagnética e interpretados por meio da lei de Beer-Lambert [80].

A radiação compreende a faixa de comprimento de onda entre 200 e 390 nm para o ultravioleta, entre 390 a 780 nm para a faixa do visível e entre 780 a 1100 nm para a faixa de infravermelho próximo, como se ilustra na Figura 24. Através desta técnica pode-se obter informações muito úteis sobre as propriedades ópticas do material, determinação qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos, compreensão sobre a estrutura eletrônica de íons complexos, entre outras [81].

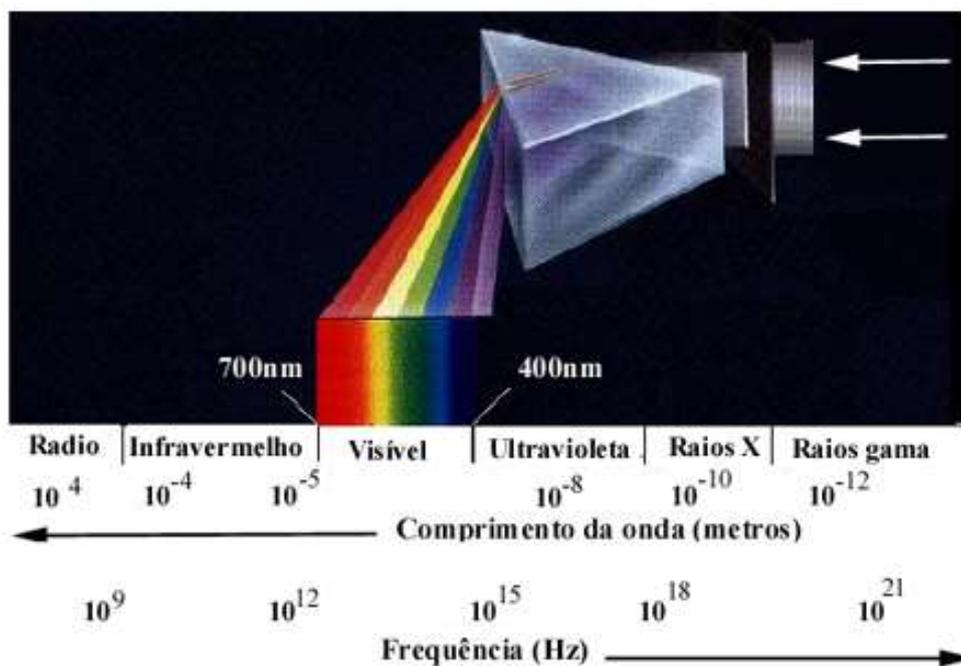


Figura 24: Representação esquemática do espectro na região do visível. Retirado de [https://www2.ibb.unesp.br/Museu_Escola/2_qualidade_vida_humana/Museu2_qualidade_corpo_sensorial_visao3.htm].

Um esquema dos principais componentes básicos de um espectrofotômetro UV-Vis é mostrado na Figura 25. Durante o experimento, devem ser selecionados certos comprimentos de onda de luz adequados para o tipo de amostra a ser analisada. Para realizar essa seleção é usado um monocromador que separa a luz em uma faixa estreita de comprimentos de onda. Qualquer que seja o seletor de comprimento de onda usado no espectrofotômetro, a luz será transmitida, absorvida ou refletida por uma amostra. Depois que a luz passa pela amostra, é utilizado um detector que tem a função de converter a luz em um sinal elétrico. Assim, a corrente elétrica é gerada a partir do detector usado, o sinal é reconhecido e enviado e processado num computador.

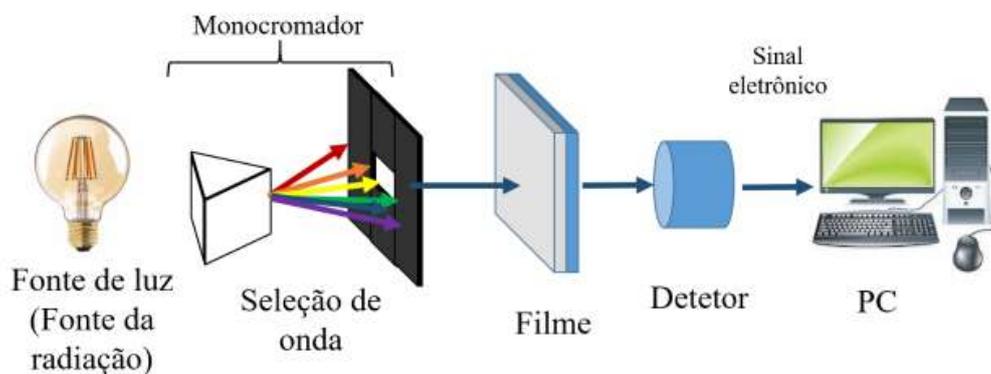


Figura 25: Esquemas mostrando-se os elementos que compõem um espectrofotômetro UV-Vis, figura adaptada de [34].

3.2.6 Espectroscopia Raman

As propriedades vibracionais dos filmes de CuO foram caracterizados por Espectroscopia Raman à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas num espectrômetro Horiba Scientific, modelo LabRam HR Evolution (ver Figura 26). Os espectros Raman foram obtidos na faixa de 100 a 700 cm^{-1} com resolução de 1 cm^{-1} e usando um laser verde de 532 nm e potência de 5 mW (ver figura inserida na Figura 26). As medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia óptica do NFA do Instituto de Física da UnB.

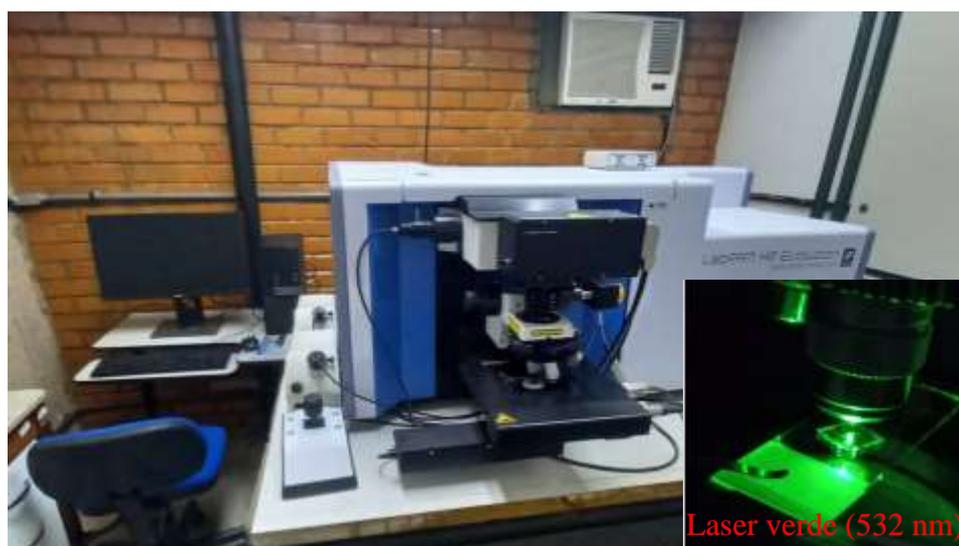


Figura 26: Espectrômetro Raman (LabRam Evolution) utilizado para obter os espectros Raman de filmes de CuO. Na figura inserida apresenta-se a imagem do uso do laser de 532 nm .

O efeito Raman ocorre quando uma radiação monocromática sofre espalhamento inelástico ao incidir sobre uma molécula. No processo de interação da radiação eletromagnética com a molécula, o campo elétrico da radiação excitante induz um momento de dipolo na molécula. Esse momento de dipolo induzido é responsável pelo espalhamento Raman [82].

Este fenômeno tem sido explorado no desenvolvimento de uma variedade de técnicas espectroscópicas que permitem o estudo de modos de baixa frequência de um sistema, como rotações e vibrações. Além disso, um espectro Raman permite a identificação de moléculas e seus grupos funcionais, semelhante a Espectroscopia no infravermelho (IR), mas com luz na faixa visível.

No espalhamento inelástico de luz observado no efeito Raman, a energia do fóton incidente é diferente da energia do fóton espalhado. Essa energia espalhada pode ser maior (efeito Raman Anti-Stokes) ou menor (efeito Raman Stokes) do que a energia da radiação incidente. Quando a radiação espalhada possui a mesma frequência da radiação incidente, recebe o nome de espalhamento Rayleigh, como se ilustra na Figura 27(a-b).

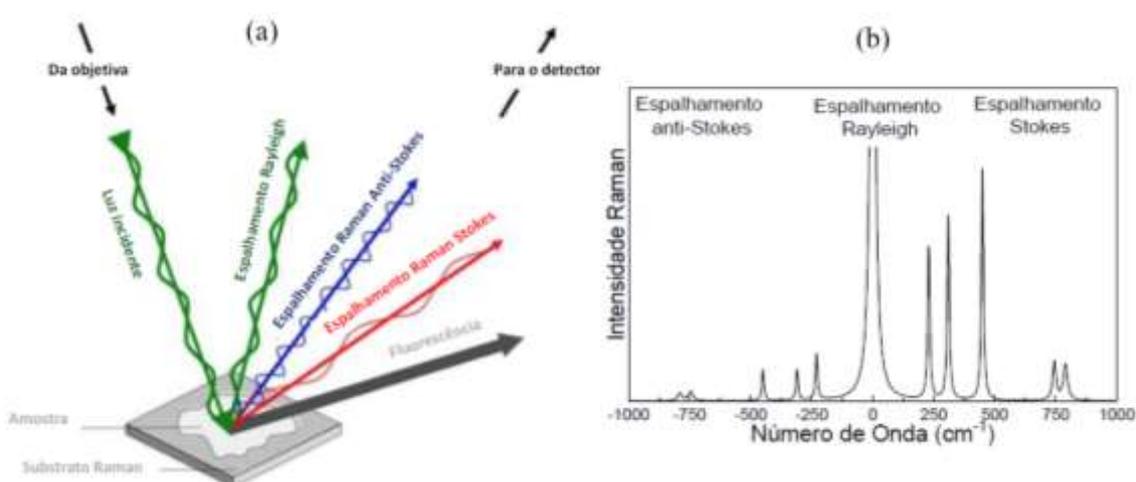


Figura 27: (a) Representação do fenômeno de espalhamento de luz com os três tipos de radiações resultantes possíveis: espalhamento rayleigh espalhamento Stokes e espalhamento Anti-Stokes, figura tirada de [82] e (b) exemplo o espectro Raman do CCl_4 , figura tirada de [83].

O espalhamento Raman clássico parte da teoria eletromagnética, considerando que a intensidade do campo elétrico \vec{E} da onda eletromagnética varia em função do tempo, como mostrado na equação:

$$|\vec{E}| = \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (23)$$

Quando uma molécula diatômica é irradiada, é induzido um momento dipolo elétrico, $\vec{P} = \vec{\alpha}\vec{E}$, assim:

$$|\vec{P}| = \vec{\alpha}\vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (24)$$

Onde: ν_0 é a frequência da radiação eletromagnética e $\vec{\alpha}$ é o tensor de polarizabilidade. Se a molécula está vibrando com uma frequência ν_m , o deslocamento do núcleo, q , pode ser escrito como:

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_m t \quad (25)$$

Onde q_0 é a amplitude máxima vibracional. Para pequenas amplitudes, $\vec{\alpha}$ é uma função linear de q . Dessa forma, pode ser expandido utilizando a série de Taylor, assim

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + \left(\frac{d\vec{\alpha}}{dq}\right)_0 q + \dots \quad (26)$$

$\vec{\alpha}_0$ é a polarizabilidade na posição de equilíbrio e $\left(\frac{d\vec{\alpha}}{dq}\right)_0$ é a taxa de variação em relacionada a posição de equilíbrio. Assim, finalmente combinando as equações obtemos:

$$|\vec{P}| = \vec{\alpha}\vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{d\vec{\alpha}}{dq}\right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_m)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_m)t) \right] \quad (27)$$

Aquí, o primer termo na Eq. (27) representa um dipolo oscilante que irradia luz da frequência ν_0 , onde a radiação espalhada possui a mesma frequência da radiação incidente (espalhamento Rayleigh), o segundo termo da equação corresponde ao espalhamento Raman anti-Stokes com frequência $(\nu_0 + \nu_m)$, onde a radiação emitida tem energia maior energia que a radiação incidida e o terceiro termo da equação com

frequência ($\nu_0 - \nu_m$) está relacionado ao espalhamento Raman Stokes, tendo uma energia de radiação emitida menor do que a energia da radiação incidente sobre a amostra, ver Figura 28.

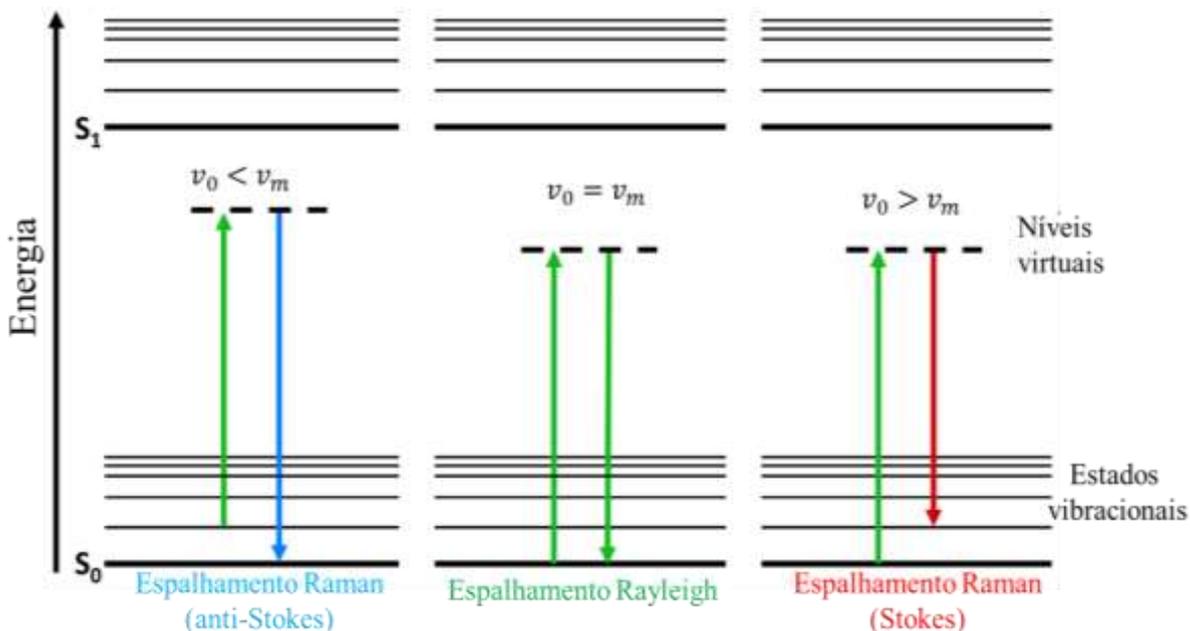


Figura 28: Diagrama mostrando a origem de espalhamento Rayleigh, espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes, figura retirada e adaptada de [<https://www.electricalibrary.com/2021/03/20/o-que-e-espectroscopia-raman/>].

3.2.7 Caracterização elétrica

Para determinar as propriedades de transporte elétrico, foram feitas medidas elétricas usando a configuração de Van der Pauw (quatro pontas). Dessa forma, se obteve a resistência superficial e a resistividade dos filmes de CuO. Essas medidas foram feitas no Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética-LSNCM, Núcleo de Física Aplicada, Instituto de Física, UnB. Além disso, foram realizadas medidas de efeito Hall, utilizando um campo magnético de 5,15 KG (0,515 T) na configuração de Van der Pauw. Para o qual se usou um voltmetro (marca KEITHLEY, modelo 182) e fonte de corrente DC (marca KEITHLEY, modelo 6221 DC). Estes instrumentos foram controlados através de interface num PC e usando o programa LabVIEW.

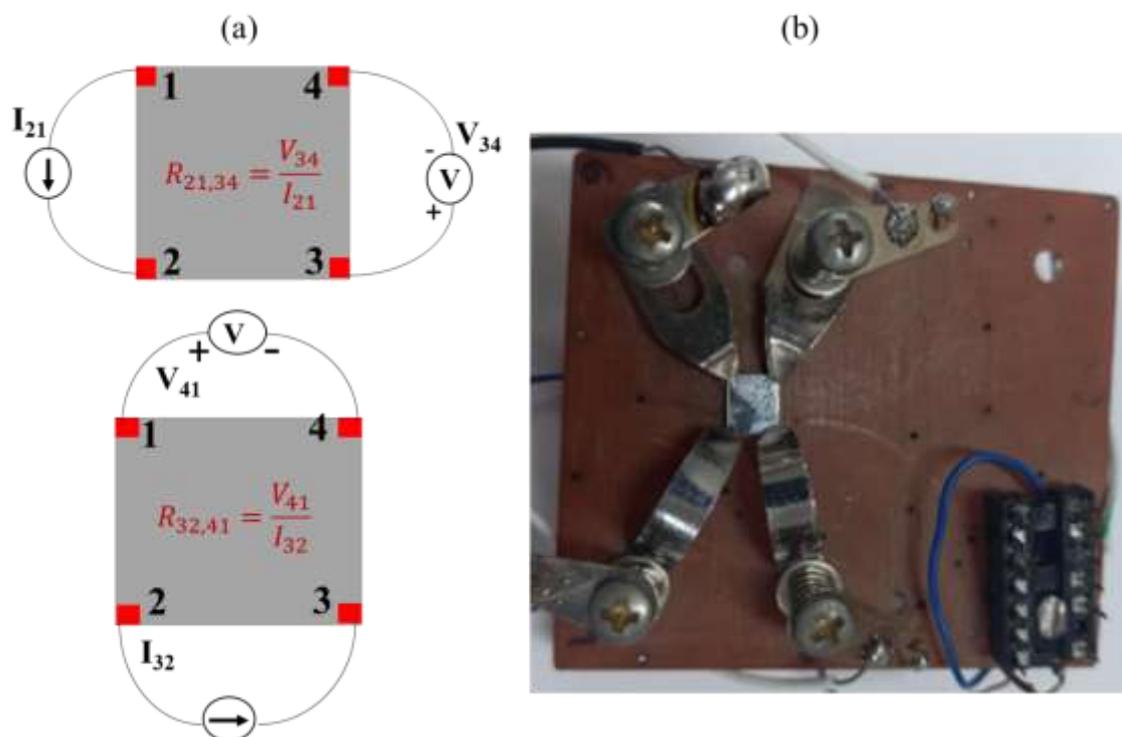


Figura 29: (a) Configurações para obter a resistência elétrica de superfície e (b) Sistema de medidas elétrica de quatro pontas tipo Van der Pauw.

O método Van der Pauw foi desenvolvido em 1958 de acordo com [84], para amostras de formato arbitrário e condições como; que os contatos devem estar na periferia da amostra, contatos suficientemente pequenos, amostras suficientemente finas e que não possuam furos isolados. O uso do método de Van der Pauw é amplamente utilizado para determinar as propriedades de transporte elétrico de materiais. Idealmente, a amostra medida deve conter quatro pequenos contatos colocados na periferia (preferencialmente nos cantos) da amostra. O uso deste método pode ser estendido para filmes de formato arbitrário como o da Figura 29. Para eliminar defeitos de resistência de contato e garantir homogeneidade nas medidas, devem ser consideradas oito medições. Primeiramente, é aplicada uma corrente elétrica entre os pontos 2 e 1 (I_{21}) e é medida a voltagem entre os pontos 3 e 4 (V_{34}), como mostrada na Figura 28-(a). Considerando outras configurações, obtém-se as resistências características R_A e R_B dadas por:

$$R_{A(horizontal)} = \frac{R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,21} + R_{34,21}}{4}$$

$$R_{B(vertical)} = \frac{R_{32,41} + R_{23,14} + R_{41,32} + R_{14,23}}{4}$$

Estas resistências cumprem com a seguinte relação:

$$e^{-\frac{\pi t}{\rho} R_A} + e^{-\frac{\pi t}{\rho} R_B} = 1 \quad (28)$$

Para calcular a resistência superficial (R_S) e a resistividade (ρ), são utilizadas as seguintes expressões [85]:

$$R_S = \frac{\pi}{\ln 2} \left(\frac{R_A + R_B}{2} \right) f(R) \quad (29)$$

$$\rho = R_S t \quad (30)$$

Onde $f(R)$ é um fator de correção relacionado com a geometria dos contatos elétricos que depende de R_A e R_B , e t é a espessura do filme.

Por outro lado, o Efeito Hall aparece ao aplicar-se uma corrente elétrica entre dois terminais cruzados de um filme de espessura t , que esta sob a ação de um campo magnético B perpendicular à superfície do filme [34, 86]. Como resultado, aparece uma diferença de potencial nos outros dois pontos denominados “voltagem Hall” (V_H).

$$E_H = vB = \frac{V_H}{l} \quad (31)$$

Como a corrente flui através da amostra, ela é proporcional à densidade dos portadores de carga por unidade de volume, à velocidade dos portadores e à seção transversal, $A = lt$, logo temos que:

$$I = qn_e vA = qn_e vlt \quad (32)$$

Assim, o voltage Hall é dada por:

$$V_H = \frac{BI}{qn_e t} \quad (33)$$

Para determinar a concentração de portadores pode-se usar a expressão:

$$n_e = \frac{IB}{qV_H t} \quad (34)$$

Se o valor de n_e resultar em um valor negativo, indica que o material é do tipo n e se for positivo, será do tipo p [34].

3.2.8 Testes de sensibilidade a metano (CH₄)

Para realizar os testes de sensor de gás foi utilizada uma estação de medidas montada para este fim no Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética-LSNCM, Núcleo de Física Aplicada, Instituto de Física-UnB. A estação tem o formato de uma caixa com dimensões de 7.6 cm de comprimento, 5.6 cm de largura e 3 cm de altura, na qual foi medida a resistência elétrica na presença de gás metano (CH₄) e ar (ver Figura 30). A estação possui dois furos por onde entra e sai o gás testado, cujo fluxo é controlado por rotamento manual. O sinal da resistência elétrica é medido com um voltímetro digital (marca KEITHLEY, modelo 196), a temperatura do material sensor é controlada por um controlador de temperatura comercial (marca LAKESHORE, modelo 331) e estes instrumentos são controlados por interface a um computador implementado no programa LabVIEW (ver Figura 30).

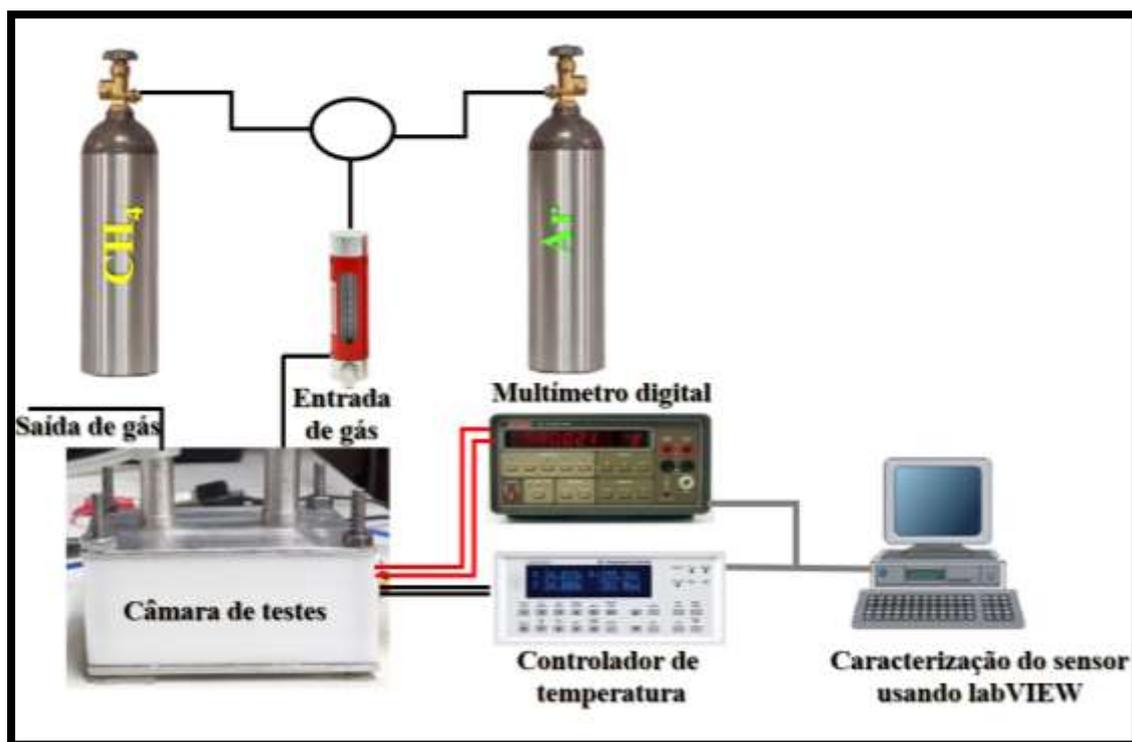


Figura 30: Esquema mostrando a estação de medidas de sensibilidade usada para os testes de sensor de gás.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização estrutural feita através de difração de raios-X

Na Figura 31 mostram-se os padrões de difração de raios X (XRD) dos filmes policristalinos de CuO depositados sobre substrato de vidro (borossilicato) e após tratamento térmico a 500 °C. A boa observação das reflexões de Bragg sugere a formação de filmes de boa qualidade cristalina da fase monoclinica, com grupo espacial $C2/c$ de acordo com difração padrão (JCPDS No. 48-1548) [87, 88], e sem a presença de outras fases adicionais. Como se observa o aumento na intensidade dos picos de difração com o aumento da potência da fonte, sugere-se um aumento da espessura do filme e uma melhora da cristalinidade.

Para extrair outros parâmetros estruturais, os padrões de XRD foram adicionalmente refinados usando o método de refinamento de Rietveld. Para isto, a forma dos picos foi modelada usando a função de perfil Lorentziano. Foram determinadas as constantes de rede (a , b e c), o volume da célula unitária (V), o stress residual ($\langle \epsilon \rangle$) e o tamanho médio do cristalito ($\langle D \rangle$) [76].

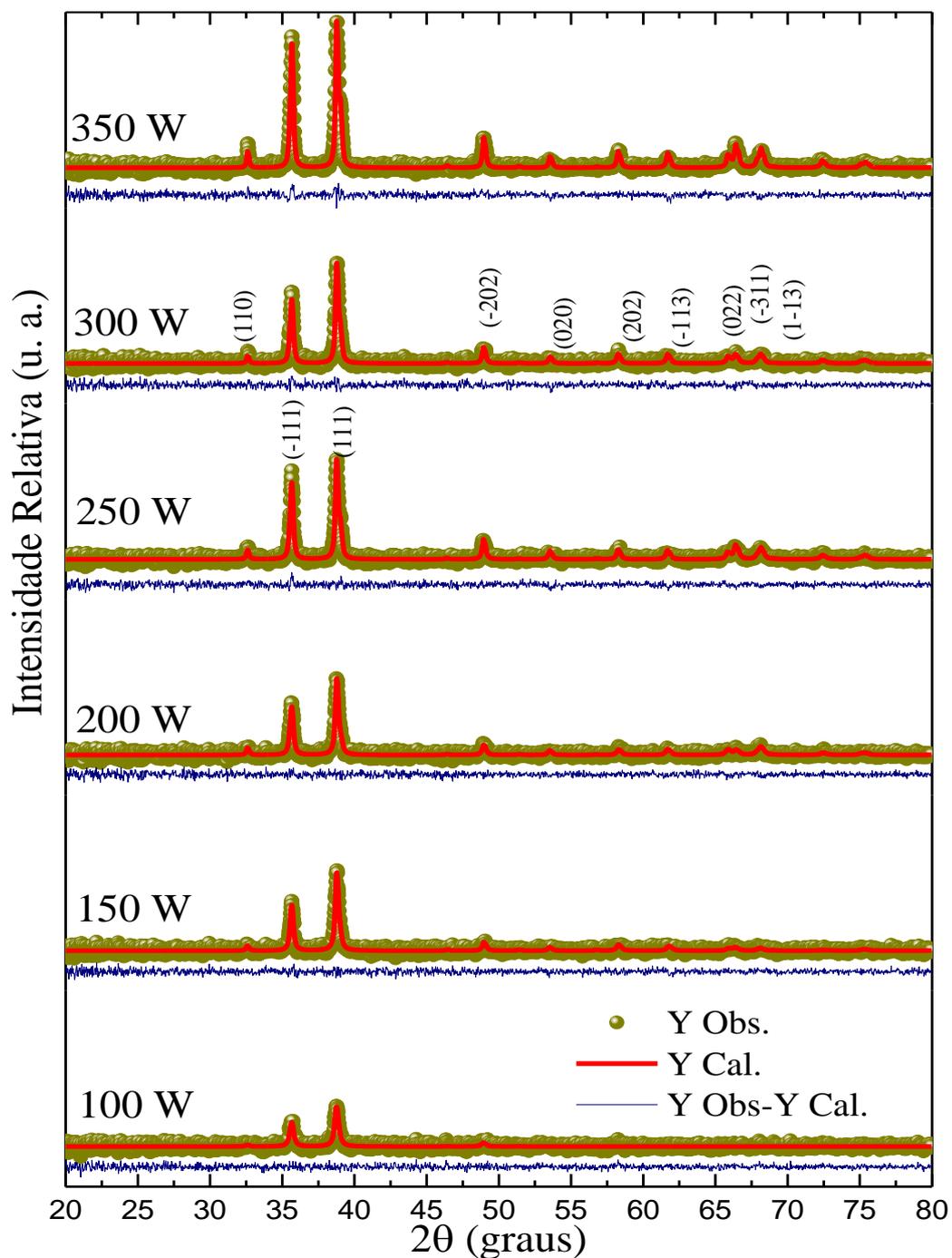


Figura 31: Padrões de XRD dos filmes de CuO obtidos em diferentes potências da fonte e seus respectivos refinamentos de Rietveld. Os pontos de cor marron representam aos dados experimentais, a linha vermelha contínua a curva calculada e a linha azul na parte inferior representa a diferença entre a curva experimental e calculada.

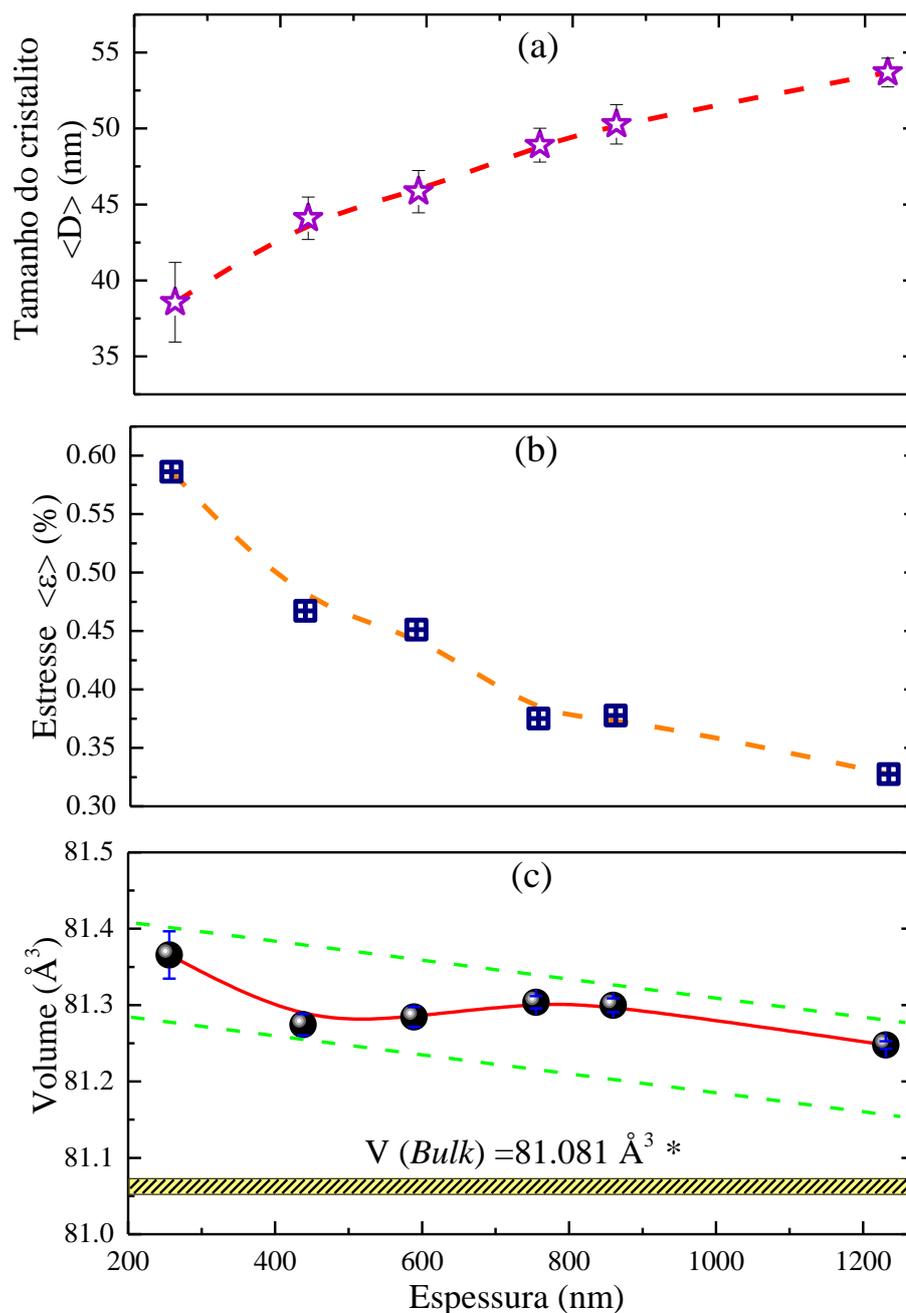


Figura 32: (a) O tamanho médio do cristalito, (b) o estresse residual e (c) o volume da célula unitária em função da espessura do filme.

Como se mostra na Figura 32(a), o tamanho do cristalito mostra uma tendência a aumentar de ~37 para 54 nm a medida que se aumenta a espessura do filme. Da mesma forma, o estresse residual mostra uma tendência de diminuir com a espessura do filme. Esses resultados sugerem que a espessura do filme é proporcional a potência da fonte sputtering. Esse aumento no tamanho dos cristalitos pode ser devido ao fato de que em potências

maiores da fonte, os íons têm mais energia no momento da colisão com o substrato [89]. Os íons ou aglomerados de íons com maior energia podem facilmente obter uma ligação ideal com átomos adjacentes, e isso os ajuda a nuclear e crescer. Além disso, o estresse residual apresenta valores maiores para os filmes mais finos, o que tem sido associado à forte desordem estrutural devido à forte interação filme-substrato. Além disto, esse estresse pode estar associado a um estresse de expansão, similar ao relatado na literatura [90]. Este estresse de expansão diminui com o aumento da espessura do filme, altas tensões de tração são geradas perto da interface substrato-film e tensões de tração mais baixas são geradas mais longe da interface.

O volume da célula unitária mostra uma suave tendência a diminuir com a espessura dos filmes, apesar dos valores estarem acima do valor esperado para o sistema *bulk* de CuO ($81,081 \text{ \AA}^3$ [38]) para todos os filmes. Isto pode estar associado com as diferenças entre as constantes de expansão térmica do filme e o substrato.

4.2 Análise morfológica e topográfica

A Figura 33 (a-f), mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas em seccao transversal de filmes. Estas imagens indicam a espessura do filme que varia na faixa de 0,25 a 1,2 μm . Na Figura 26-(g) se mostra a espessura do filme em função da potência de deposição da fonte sputtering, observando-se um comportamento linear com uma taxa de crescimento de $GR=3,6\pm 0,2 \text{ nm/W}$.

Por outro lado, para determinar ainda mais as características da superfície e a morfologia dos filmes também foram realizadas medidas de AFM. Na Figura 34, se mostra as imagens AFM em 3D dos filmes.

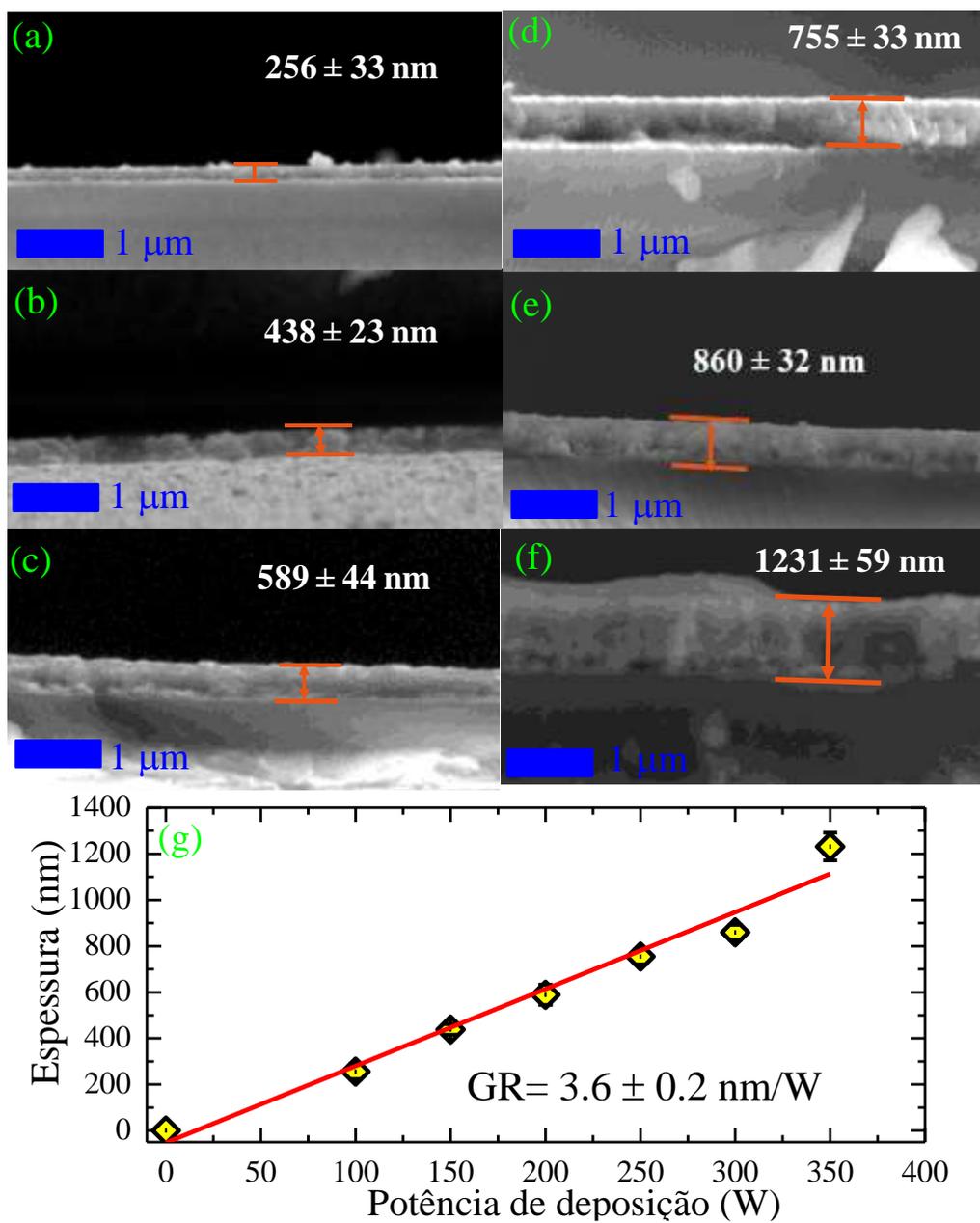


Figura 33: (a)-(f) Imagens MEV de diferentes filmes de CuO e (g) espessura do filme em função da potência de deposição da fonte.

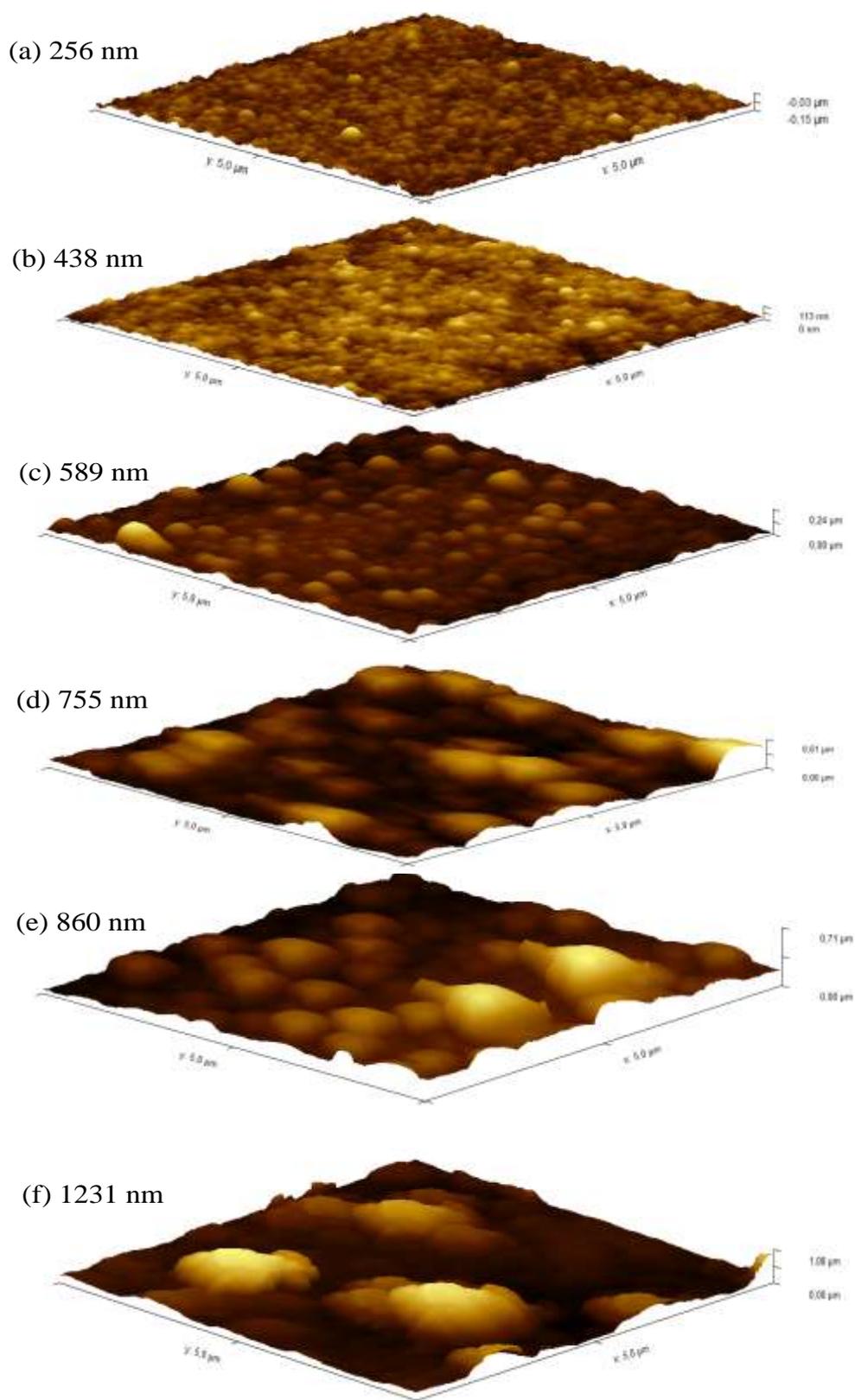


Figura 34: Imagens AFM em 3D dos filmes de diferentes espessuras. (a)256 nm, (b) 438 nm, (c) 589 nm, (d)755 nm, (e)860 nm e (f) 1230 nm.

Uma análise mais detalhada das imagens AFM indica que a rugosidade de superfície dos filmes e o tamanho médio de grão mostra uma dependência com a espessura (ver Tabela 2). Podemos ver que os grãos crescem à medida que a espessura do filme aumenta e este resultado é consistente com o obtido por difração de raios X, onde se observou que o tamanho de cristalito aumenta com o aumento da espessura. O grão maior leva a uma superfície de filme mais áspera ou rugosa [91]. Na Figura 34 se observa que os filmes menos grossos, com espessuras de até 590 nm possuem superfícies granulares homogêneas e são mais lisas do que os filmes com espessuras acima de 755 nm. Essa diferença da topografia dos filmes foi associada a rugosidade já que os filmes de até 590 nm apresentam rugosidade menor a 20 nm e tamanho de grão <400nm, porém, quando a espessura aumenta acima de 755 nm se observa um aumento rápido da rugosidade e tamanho de grão, ver Figura 35 (a-b). Este aumento da rugosidade foi associado com o aumento do tamanho dos grãos, ou provavelmente também com a formação de aglomerados e segregações na superfície dos filmes [92] [93], o que pode ser devido à alta taxa de deposição.

Tabela 2: Lista de parâmetros obtidos das análises das imagens MEV e AFM dos filmes de CuO.

Potência de deposição	100 W	150 W	200 W	250 W	300 W	350 W
Espessura (nm)	256±33	438±23	589±44	755±33	860±32	1231±59
Rugosidade RMS (nm)	10.5±2.0	10.8±0.7	17.7±2.6	80.9±7.1	84.9±18	138.6±5.0
Tamanho de grão (nm)	136±15	187±19	304±47	757±98	974±126	1312±165

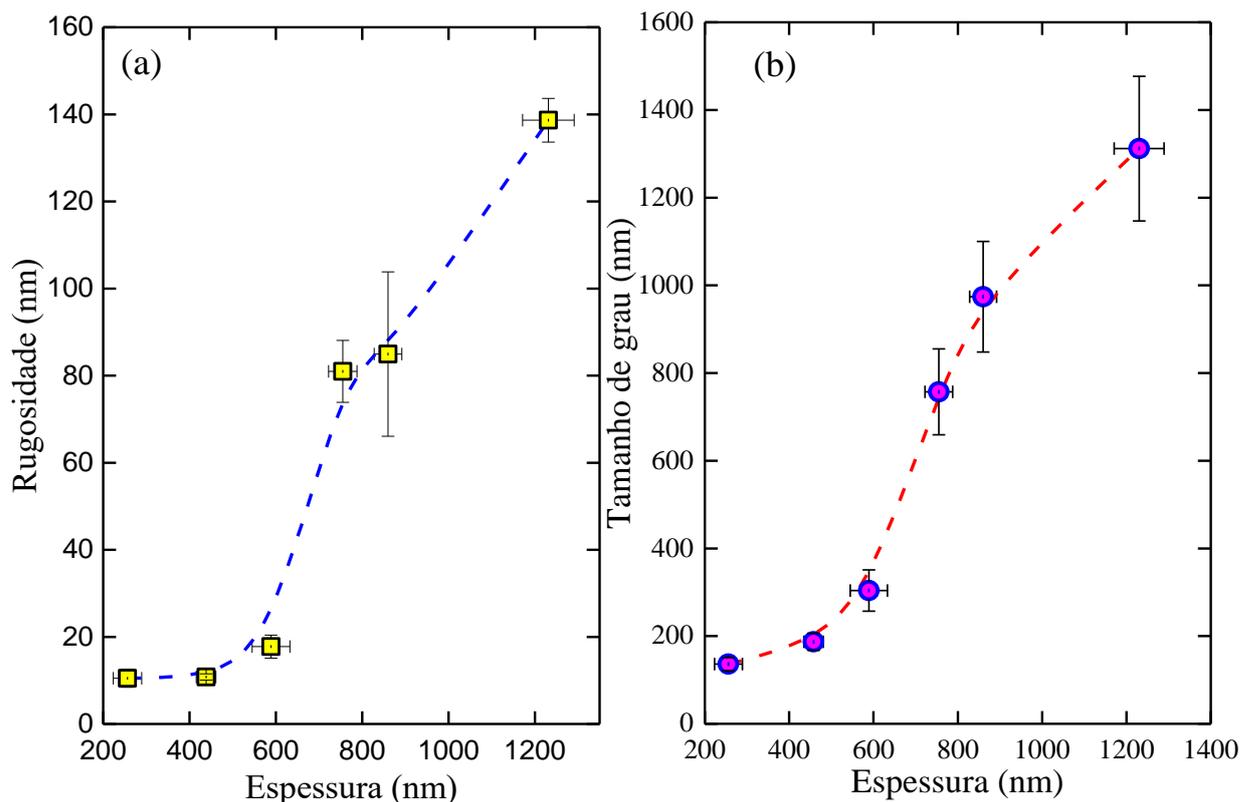


Figura 35: (a) Rugosidade superficial e (b) tamanho de grão em função da espessura dos filmes de CuO.

4.3 Estudo e caracterização das propriedades vibracionais

Os espectros Raman dos filmes de CuO obtidas com diferentes potências da fonte são mostrados na Figura 36. A formação da fase cristalina é confirmada pela presença dos modos canônicos da fase monoclinica de CuO que estão localizados em ~ 297 , ~ 346 e $\sim 631 \text{ cm}^{-1}$ para o filme de 1450 nm de espessura e correspondem aos modos Ag e 2Bg [6]. Em boa concordância com o obtido por difração de raios X. Segundo a literatura, estes três modos Raman em CuO relacionam-se apenas com a vibração dos átomos de oxigênio [94]. Além disso, uma análise da largura de linha (FWHM) do modo Ag (ver Figura 36 inserida) mostra que o pico fica mais estreito com a espessura do filme, o que sugere que o filme sofre um processo de relaxação estrutural com o aumento da espessura,

diminuindo as distorções locais presentes nos filmes mais grossos e conduzindo a uma melhora na cristalinidade.

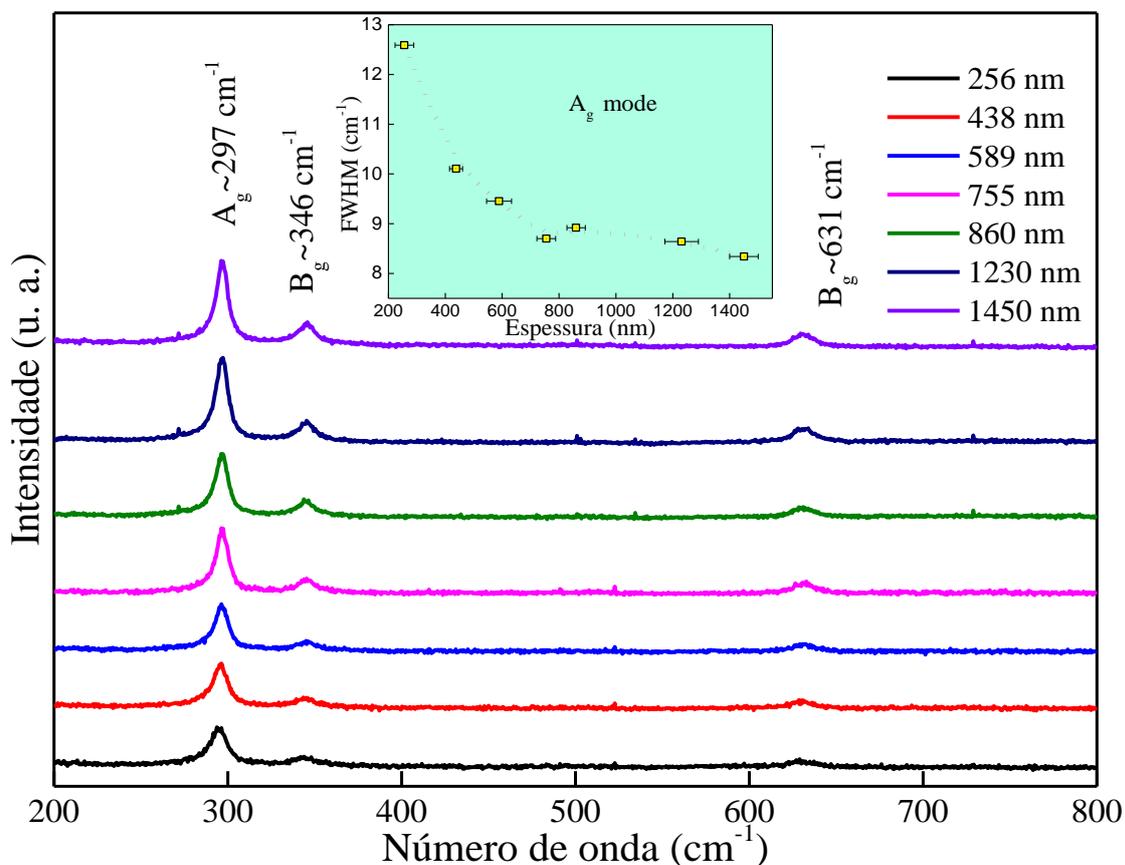


Figura 36: Espectros Raman à temperatura ambiente dos filmes policristalinos de CuO. Na inserção se mostra a dependência da largura de linha do modo A_g com a espessura do filme.

Por outro lado, de acordo com [95], quando em um material todos os modos de fônon exibem um deslocamento para energias maiores (para o azul) sob tensão de compressão, enquanto um deslocamento para energias menores (para o vermelho) sob tensão de expansão. Também, pesquisas em CuO policristalino sob tensão de compressão indicam um deslocamento para o azul [96]. Em nossos resultados existe um desvio para o vermelho (menor número de onda), e sugere um efeito de tração para os filmes mais finos, ver a Figura 37-(a). Além disso, como pode observar-se na Figura 37-(b) os modos sofrem

um deslocamento para maiores números de onda com o aumento da espessura do filme. Isto é mais claramente observado para o modo mais intenso (A_g).

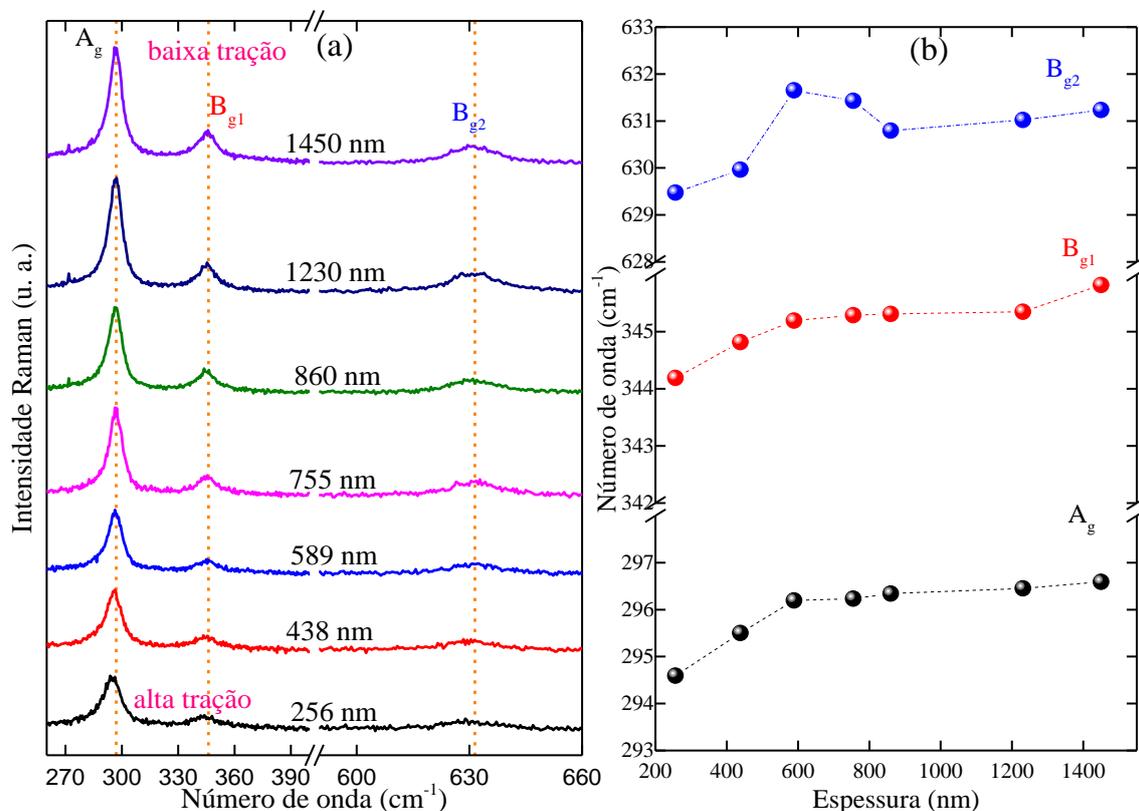


Figura 37: (a) Espectros Raman obtidos à temperatura ambiente dos filmes de CuO, (b) deslocamento Raman em função da espessura dos filmes.

Num estudo feito por Rieman et al. [66], sobre o efeito de pressões hidrostáticas positivas de $P=0$ (298 cm^{-1}) até $P=32 \text{ GPa}$ nos modos Raman para o CuO determinaram um deslocamento para números de onda maiores devido ao efeito de compressão, o modo A_g e B_{g1} apresenta comportamento linear crescente, porém B_{g2} apresenta uma queda em $\sim 10 \text{ GPa}$ o que sugere uma instabilidade estrutural. Também Wang et al. [97], encontraram comportamento semelhante obtendo um valor de número de onda de 298 cm^{-1} para 0 GPa no modo A_g e aumenta linearmente com maiores pressões positivas até 47 GPa . Fazendo uma comparação das posições dos nossos filmes determinou-se que os nossos filmes se

encontram sob a ação de pressões negativas. Os modos A_g e B_{g1} se deslocam para números de onda maiores porém, o modo B_{g2} apresenta uma queda e depois aumenta linearmente. Neste caso, sabe-se que:

$$\gamma = -\frac{d \ln(\tilde{\nu})}{d \ln(V)} = \frac{B(0)}{\tilde{\nu}(0)} \cdot \frac{d \tilde{\nu}}{d P} \quad (4)$$

onde $\tilde{\nu}$ é o número de onda do fônon, P a pressão, V o volume e B o módulo *bulk*.

Usando os dados experimentais da Ref. [66] e através de interpolação no modo A_g se obtiveram os seguintes valores de pressões -1.26, -0.92, -0.67, -0.65, -0.61, -0.57 e -0.53 GPa para os filmes de 256, 438, 589, 755, 860, 1230 e 1450 nm, respectivamente. Esses resultados indicam que o filme de menor espessura (256 nm) apresenta pressão mais negativa, ou seja, maior tensão de expansão (ver Figura 38). Este resultado é consistente com o estresse residual obtido a partir da análise de difração de raios X, onde o filme mais fino apresenta um estresse maior. De acordo com [98], geralmente a mudança de frequência nos espectros Raman pode surgir de fatores extrínsecos como estresse residual, efeito de aquecimento local e portadores fotoexcitados, ou fatores intrínsecos como distúrbios estruturais e impurezas, em nosso caso a mudança de número de onda nos modos A_g e B_g é associado ao efeito de estresse residual. Na interpolação do modo B_{g1} se obtiveram pressões de -0.32, -0.07, +0.08, +0.12, +0.13, +0.14 e +0.33 GPa para espessuras de 256, 438, 589, 755, 860, 1230 e 1450 nm, respectivamente. Neste caso são obtidas pressões negativas e positivas, o que indica efeito de tração para pressões negativas e compressão para pressões positivas. Nós pensamos que as variações de pressão no modo B_{g1} são devido à estatística dos valores experimentais obtidos, por fatores como ruídos produzidos nos espectros Raman.

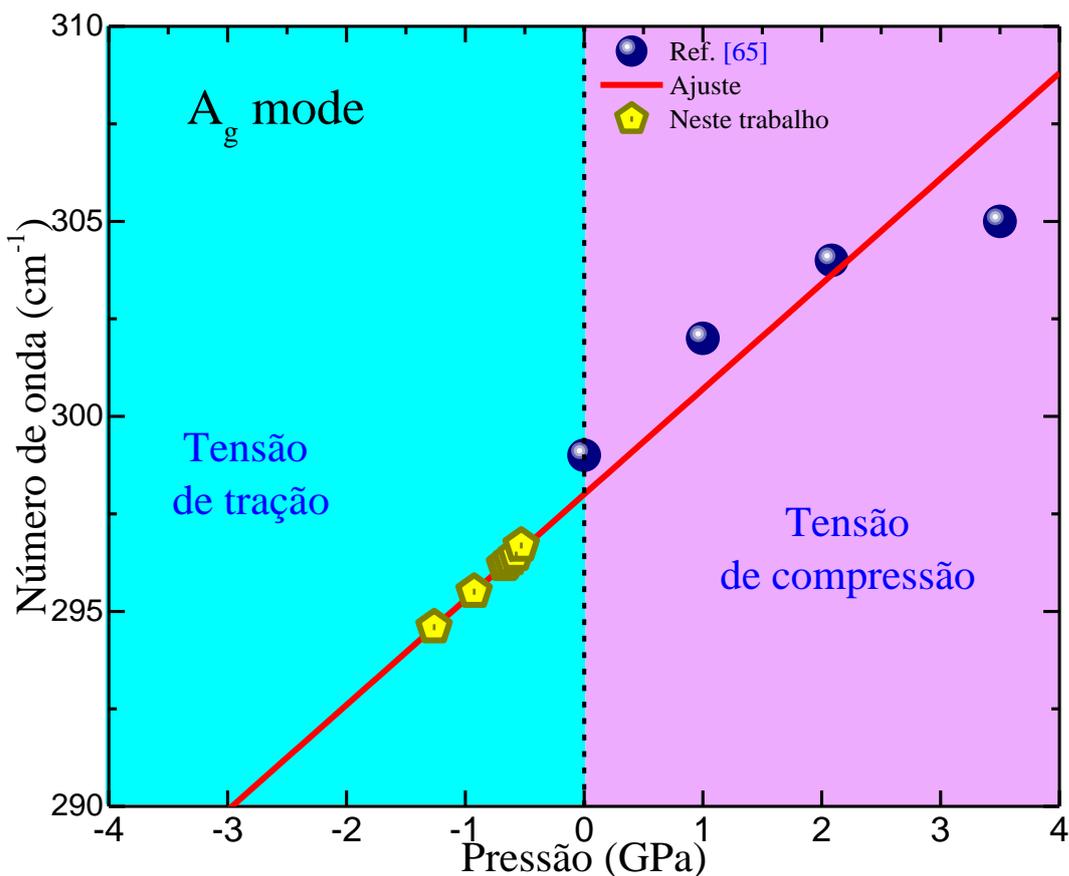


Figura 38: Dependência de pressão do modo Raman A_g em CuO. Os valores da literatura são indicados por círculos [66] e os pentágonos de cor amarelo são os nossos dados experimentais.

4.4 Determinação e caracterização das propriedades ópticas

Os filmes de CuO foram caracterizados por espectroscopia UV-Visível. Na Figura 39 se apresentam os espectros de transmitância óptica na região de 300 a 1100 nm. Os filmes mostram valores de transmitância que estão na faixa de 20 a 70 %. Como se observa, a transmitância tende a diminuir com o aumento da espessura dos filmes. Essa diminuição da transmitância ao aumentar a espessura dos filmes acompanha o aumento da rugosidade. Isto quer dizer que filmes com maior rugosidade transmitem menos a luz, o que é consistente com repores na literatura [49]. A região de comprimentos de onda em

torno de 650 e 900 nm está relacionada com o gap óptico (E_g^{opt}). Por outro lado, a transmitância dos filmes foi considerada baixa na região IR (950-1100nm) para amostras de CuO, o que pode ser atribuído às perdas de reflexão ocorridas na presença de defeitos intersticiais como Cu_i e V_{Cu} , que absorvem mais luz, devido ao aumento da espessura [99]. Além disso, estudos sobre o efeito de vacâncias de Cu mostraram uma ampliação da absorção na região UV-NIR e uma melhora na dinâmica de portadores de carga [100]. Na Figura 40 mostram-se a absorbância dos filmes de CuO em função do comprimento de onda. Também, na figura inserida se apresenta o gráfico de Tauc usado para determinar o gap óptico dos filmes de CuO, usando a equação válida para semicondutores de gap direto [101].

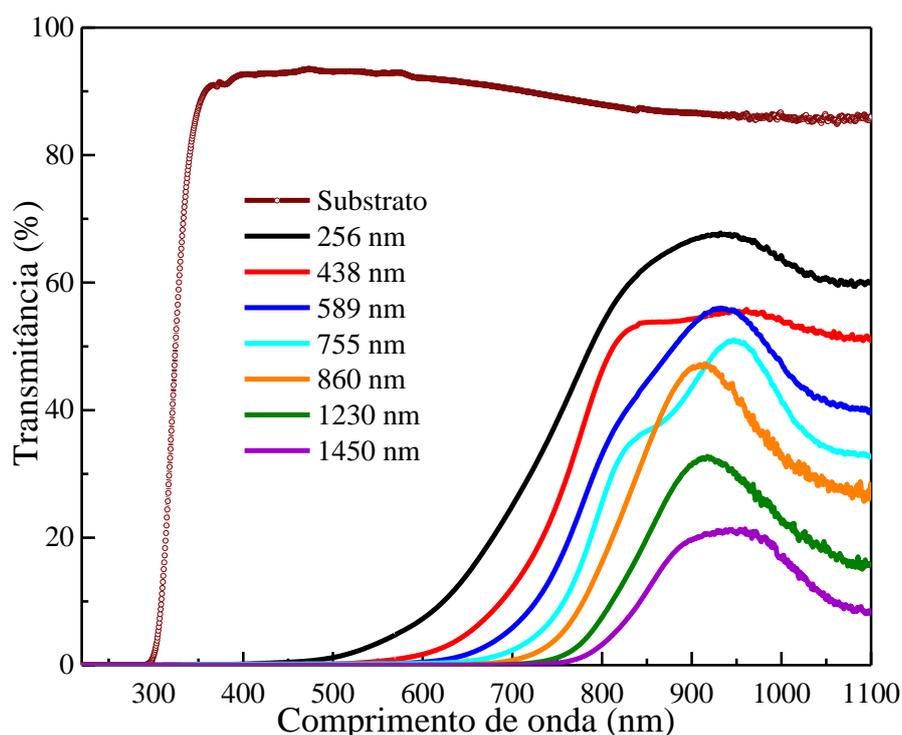


Figura 39: Transmitância dos filmes de CuO em função do comprimento de onda.

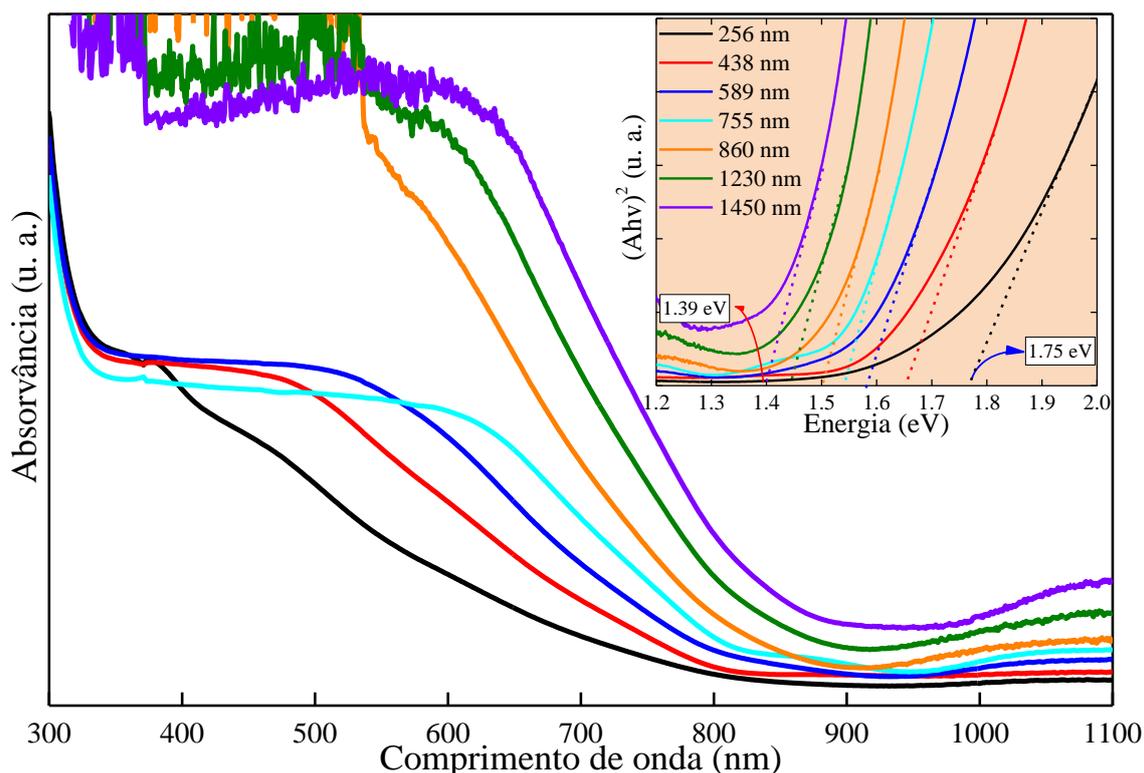


Figura 40: Absorbância dos filmes de CuO em função do comprimento de onda. Na figura inserida se mostra o Gráfico de Tauc usado para determinar o gap de energia.

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g^{opt}) \quad (1)$$

Onde, B é uma constante, n é um parâmetro que assume valores dependendo do tipo de transição, para transição direta $n=2$, α é o coeficiente de absorção e $h\nu$ é a energia do fônon e E_g^{opt} é o gap de energia. A regressão linear dos dados experimentais proporciona valores de E_g^{opt} de $\sim 1,74$ eV para o filme mais fino de 256 nm de espessura e decresce para $\sim 1,39$ eV para o filme mais grosso. Se observou uma diminuição do gap de energia com o aumento da espessura do filme, o que foi associado ao efeito de diminuição de estresse e aumento de tamanho de cristalito. Além disso, entende-se que tanto o aumento do tamanho do cristalito quanto a melhoria da cristalinidade são responsáveis pela diminuição do gap com o aumento de espessura do filme [102]. No entanto, o stress poderia ter um role importante no incremento de gap devido ao incremento de distorções

no filme fino, assim, a medida que a espessura aumenta o estresse tende a diminuir indicando um decrescimento de distorções e tendo um relaxamento do gap com o aumento da espessura do filme. Isso, levaria à diminuição do gap de energia. Nossos valores de energia de banda proibida estão na faixa de bandgaps de CuO reportados na literatura [5, 6, 8]. O gap de energia mostra uma redução de ~20 % em entre o filme mais fino (~256 nm) e o filme mais grosso (~1450 nm). Como pode observar-se na Figura 41-(a), o gap de energia obtido para os filmes estão acima do valor esperado para CuO *bulk* (~1.2 eV), porém, se aproxima ao valor *bulk* quando aumenta a espessura. Isso pode estar associado com a diminuição de distorções no filme. Para avaliar a possibilidade de contribuição de defeitos estruturais, se determinou a energia de Urbach.

A equação para calcular a energia de Urbach é dada por [103]:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left[\frac{hv - E_0}{E_U} \right]} \quad (2)$$

$$\ln \alpha = \frac{hv}{E_u} - \left(\frac{E_0}{E_u} - \ln \alpha_0 \right) \quad (2-a)$$

Aqui, E_u é a energia de Urbach, α_0 e E_0 são as coordenadas do ponto de convergência do feixe de Urbach, que está associado à interação entre portadores, impurezas e defeitos da rede cristalina. A Figura 41 (b) mostra a energia de Urbach determinada da regressão linear no gráfico de $\ln(\alpha)$ vs. hv para todas as amostras, onde E_u é o inverso da pendente. Como se observa, a energia de Urbach mostra uma diminuição com a espessura dos filmes até atingir um valor mínimo, o que sugere uma diminuição da desordem nos filmes [101]. Além disso, a redução da energia de Urbach se deve à melhoria da cristalização e a uma redução no intervalo de energia E_g [56]; o que é coerente com a melhora de cristalinidade com o aumento da espessura mostradas por XRD e Raman.

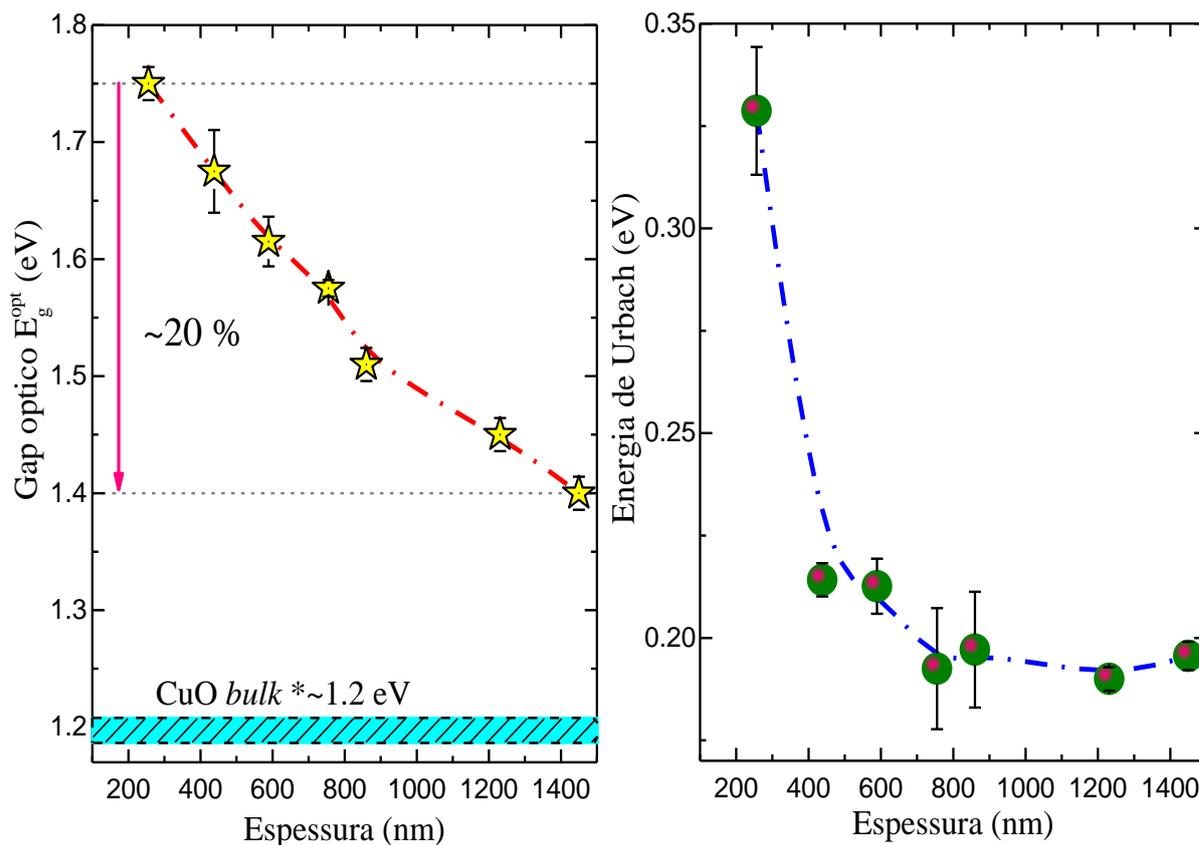


Figura 41: (a) Gap de energia óptica em função da espessura. (b) Energia de Urbach em função da espessura dos filmes.

4.5 Propriedades de transporte elétrico

Foram realizadas medidas elétricas para determinar a resistividade elétrica dos filmes. A configuração de Van der Pauw foi usado para determinar a resistência superficial e a resistividade dos filmes [85, 104]. Na Figura 42 se ilustra as medidas realizadas para verificar a resposta ôhmica (curvas I-V). A menor inclinação nas curvas I-V corresponde à amostra de 256 nm (filme fino), o que indica uma maior resistência superficial da amostra. Quando a espessura do filme aumenta as inclinações aumentam rapidamente indicando menor resistência superficial. Na Tabela 3 se listam os parâmetros obtidos.

Tabela 3: Lista de parâmetros obtidos das medidas elétricas para determinar a resistência de superfície (R_s), resistividade (ρ) e condutividade em filmes de CuO.

Potência (W)	t (nm)	R_s ($M\Omega/sqr$)	ρ (Ωcm)	σ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)
100	256	1.12966	28.95479	0.03454
150	438	0.52338	22.94404	0.04358
200	589	0.37448	22.05285	0.04535
250	755	0.28483	21.50577	0.0465
300	860	0.26521	22.8072	0.0438
350	1230	0.27565	33.9045	0.0295
400	1450	0.30452	37.49544	0.02667

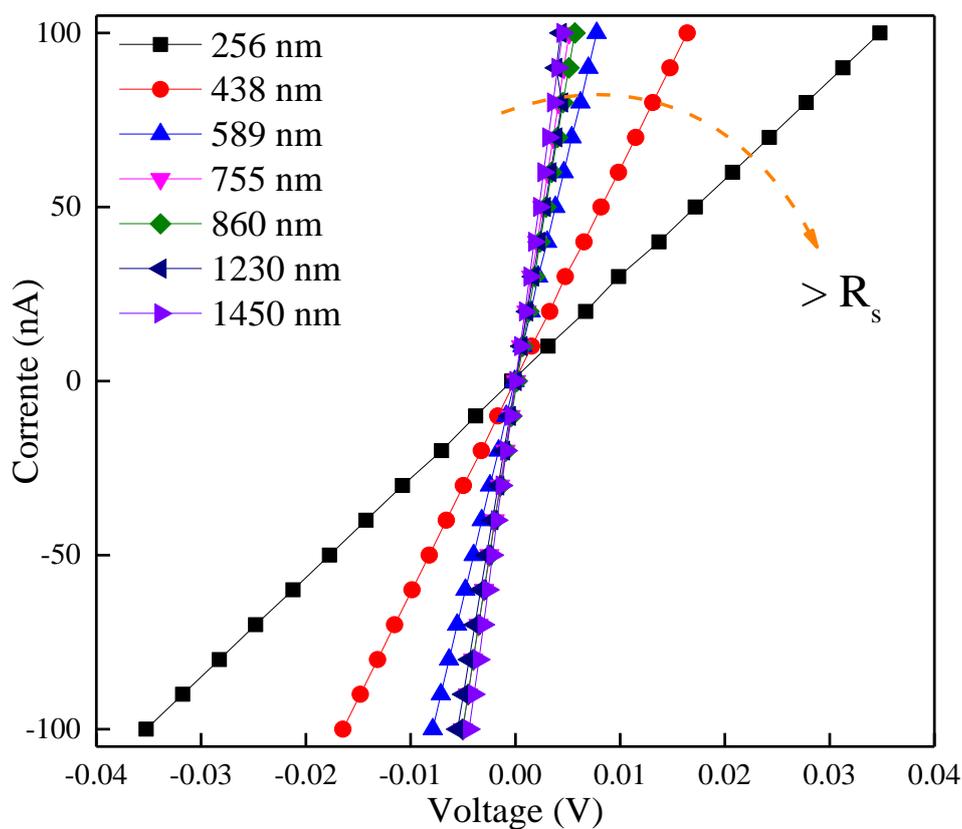


Figura 42: Resposta I-V dos filmes de CuO de diferentes espessuras.

Na Figura 43 se mostra a resistência superficial e resistividade dos filmes em função da espessura dos filmes. Como se observa a resistência superficial diminui com o aumento da espessura ate atingir um valor quase constante para filmes acima de ~ 750 nm. No entanto, a resistividade elétrica mostra um comportamento inicial de diminuição até atingir um valor na faixa de $\sim 21 \Omega \cdot \text{cm}$ para o filme de ~ 750 nm. Ao aumentar a espessura acima de 800 nm, a resistividade volta a crescer ate atingir valores de $\sim 36 \Omega \cdot \text{cm}$. Este resultado foi associado como uma possível depleção na concentração de portadores de carga de acordo com o reportado na literatura [105].

Os valores de resistividade obtido para os filmes de CuO neste trabalho são menores que os relatadas na literatura de 37-119 $\Omega \cdot \text{cm}$ [106]. Como a concentração de portadores de carga é inversamente proporcional à espessura dos filmes, isto sugere que os filmes apresentam uma dopagem associada a defeitos estruturais (alterações de espessura, tensão interna e interação entre filme e substrato, etc) [107]. Por outro lado, o aumento da resistividade elétrica com o aumento do tamanho do cristalito (grão) indica que o mecanismo de condução é impulsionado pelo espalhamento nos limites dos grãos [102].

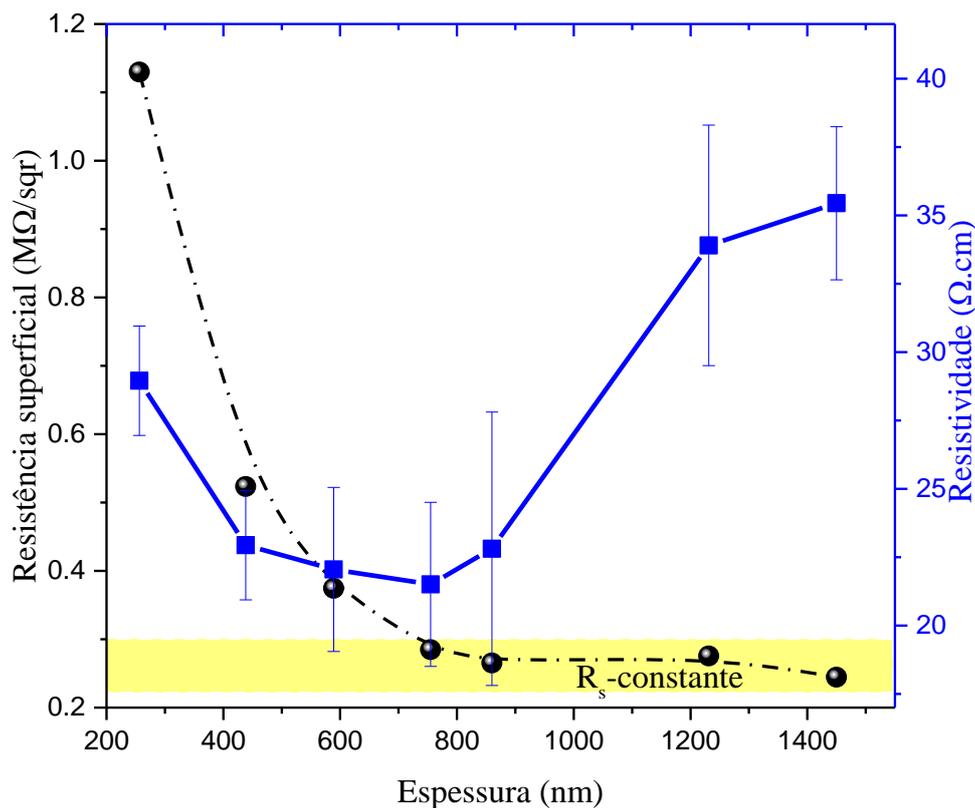


Figura 43: (a) Resistência superficial e resistividade de filmes de CuO em função da espessura.

A melhora da cristalinidade com o aumento da espessura assim como o aumento do tamanho dos grãos contribui com o aumento da mobilidade dos portadores e, conseqüentemente, a diminuição da resistividade como se determinou na região de espessuras abaixo de 750 nm. Por outro lado, um aumento no nível de depleção de portadores de carga aprisionados no contorno de grão causa um aumento da resistividade do filme, o que pode ocorrer para filmes com espessuras acima de 800nm, devido a sua maior rugosidade, em concordância ao reportado na literatura [108].

Foram feitas medidas de efeito Hall para três amostras. Os resultados indicam filmes com carga tipo-p. Determinou-se uma concentração de carga de $3.14 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ para o filme 256 nm de espessura. Esta concentração de carga aumenta para $5.97 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ para o filme de 755 nm, e para $1.84 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ para o filme de 1450 nm, ver Figura 44.

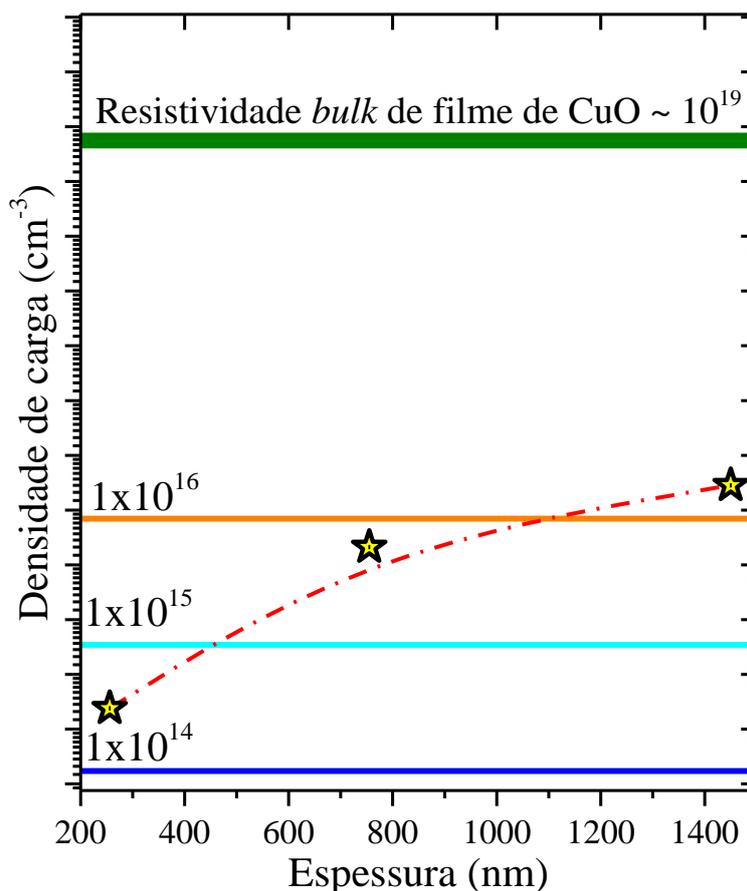


Figura 44: Concentração de portadores de carga em função da espessura dos filmes.

Kamli et al. [109] reportaram filmes de CuO com diferentes espessuras. Os autores reportaram que a medida que diminui a resistividade, aumenta a concentração de portadores de carga na faixa de 1×10^{14} a $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ com o aumento da espessura dos filmes. Isto sugere que a espessura do filme desempenha um papel importante na variação da concentração de portadores de carga.

De acordo com a literatura [3, 110], filmes de CuO *bulk* produzido pelo método de sol-gel apresentam um valor de portadores de carga de $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ e resistividade $\sim 10^6 \Omega \text{ cm}$. Os valores da concentração de portadores de carga obtidos para nossos filmes são inferiores ao valor *bulk*, o que sugere que no transporte de carga pode estar relacionado ao carácter de desordem nos filmes, uma deformação na rede ou variação na resistividade do filme. Relembrando que os resultados obtidos por espectroscopia Raman, o filme fino

de 256 nm apresenta pressão negativa de -1.26 GPa o que poderia influenciar na densidade de portadores de carga $3.14 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ devido à desordem estrutural do filme, e quando o filme é mais grosso (próximo ao estado *bulk*) a densidade de portadores de carga aumenta para $5.97 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ devido à maior pressão negativa de -0.53 GPa. O que sugere que o aumento de espessura está melhorando a densidade dos portadores de carga, aproximando-se ao valor *bulk* reportado na literatura [3].

4.6 Resposta sensorial com gás metano

Testes de sensor de gas preliminares foram realizados na presença de gas metano em filmes de CuO com diferentes espessuras. A resposta de resistência dos filmes de CuO na presença de 9 NL/h (150 cc/min) de metano foi investigada. A técnica de fluxo contínuo foi utilizada para investigar a resposta dos sensores. A temperatura de trabalho foi fixada em 473 K (200 °C), porém, antes de escolher a temperatura de trabalho, variou-se a temperatura de 300, 323, 373, 423 e 473 K, esta última foi escolhida devido à boa resposta de sensibilidade, ver Figura 38. A resposta de detecção de gás foi avaliada através da seguinte equação:

$$S(\%) = \left| \frac{R_{gas} - R_{air}}{R_{gas}} \right| \times 100 \quad (35)$$

Onde, R_{gas} representa a resistência na presença de metano e R_{air} é a resistência no ar, respectivamente.

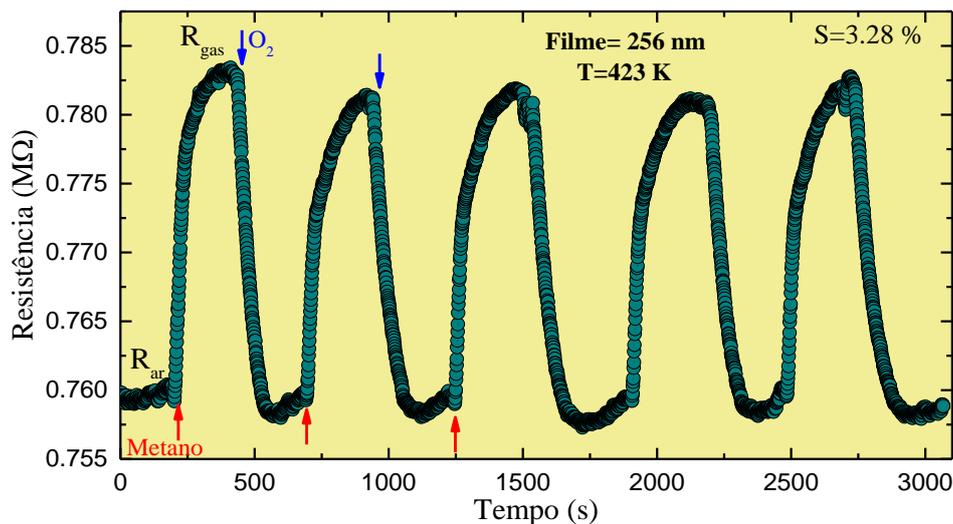


Figura 45: Variação da resistência do filme fino de CuO (256nm) exposto a 9ML/h de metano na temperatura de operação de 423K.

Na Figura 45 se mostra os testes de sensibilidade obtidos na temperatura de operação de 423 K para o filme de 256 nm de espessura. Pode observar-se que na presença do gás metano, as amostras tendem a aumentar sua resistência, enquanto que na presença do gás oxigênio ocorre o processo inverso. Este resultado confirma uma resposta de um semiconductor do tipo-p. O mecanismo pode ser explicado da seguinte forma: na presença de oxigênio, a superfície de um dos grãos de CuO reage com os átomos de oxigênio adsorvendo-os de tal forma que esses oxigênios capturam elétrons do material sensor (CuO), aumentando sua resistência elétrica. Já na presença do gás metano, as moléculas de metano reagem com os oxigênios adsorvidos na superfície de CuO para formar óxido de carbono e nesse processo (ver Eq.40), os elétrons capturados pelo oxigênio são devolvidos ao material do sensor, diminuindo sua resistência.

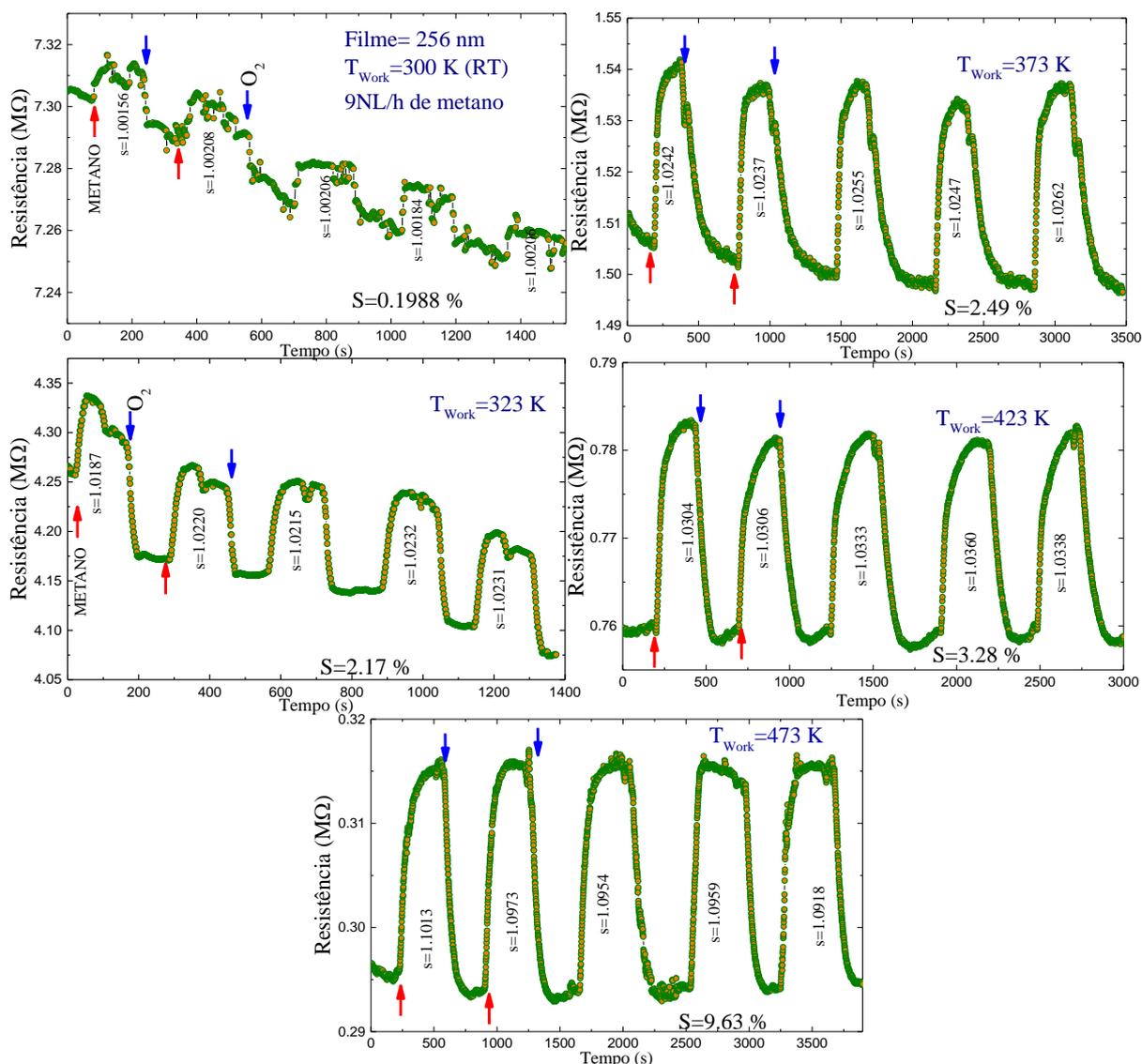


Figura 46: Medidas de sensibilidade do filme de 256 nm ao gás metano na temperatura de operação de 300, 323, 373, 423 e 473 K.

Na Figura 46 se mostra os ciclos de variação da resistência elétrica em função do tempo sob exposição ao gás metano para diferentes temperaturas de operação. O óxido cúprico é do tipo p, o que explica a variação da resistência (condutância) observada na exposição a um gás redutor como o metano. De acordo com a literatura cada tipo de semiconductor (tipo p e tipo n) reage com as espécies químicas de uma maneira diferente, Semicondutores do tipo n expostos a gases redutores diminuem sua resistência e semicondutores do tipo-p aumentam sua resistência [68], que é o caso dos filmes de CuO deste trabalho. Como se observa na Figura 38, a resposta sensorial aumenta com o

aumento da temperatura de operação de 0.19 %, para 9.63 % com a temperatura de operação de 300 K e 473 K respectivamente, para o filme de 256 nm (ver Figura 47).

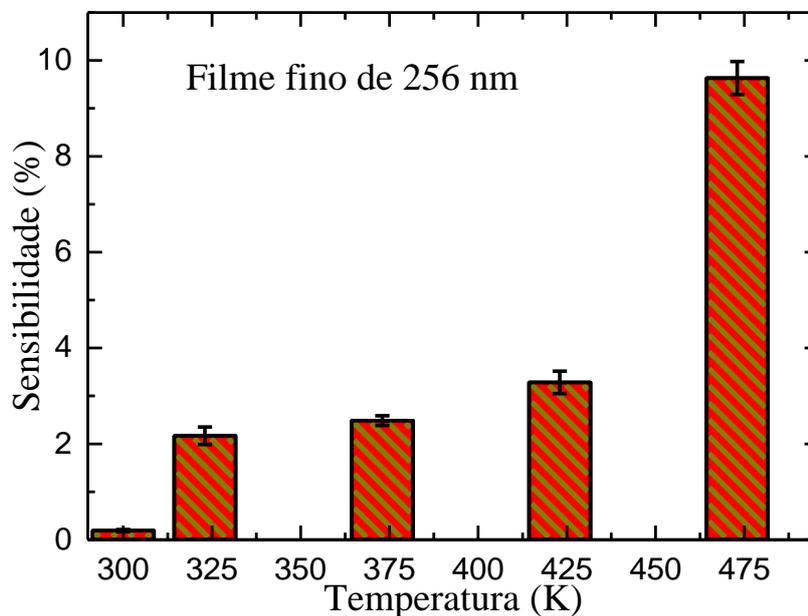
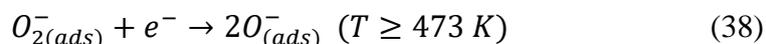
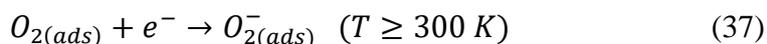
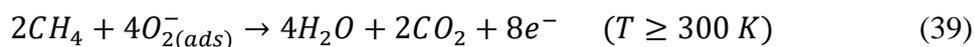


Figura 47: Resposta sensorial a gás metano do film de CuO de 256 nm em função da temperatura de operação.

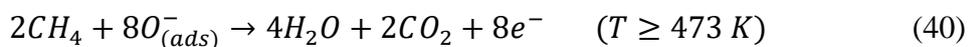
A oxidação na superfície do CuO pode ser explicada pelas seguintes equações (36) (37) e (38) [111].



O mecanismo de redução na presença de metano a temperatura ambiente pode ser explicado usando



Em alta temperatura



As moléculas do gás metano são adsorvidas na superfície do CuO e reagem simultaneamente com as espécies de oxigênio ($O_{(ads)}^-$). Essa reação química é de natureza redutora, o que significa que os elétrons são liberados junto com outros subprodutos como H_2O e CO_2 , ver Figura 48 (a)-(c). Esses elétrons se recombinam com buracos presentes no material do sensor de CuO, resultando em uma diminuição na concentração dos buracos:



Portanto, a diminuição dos portadores de carga majoritários (h^+) no CuO leva a um aumento da resistência. Conseqüentemente, a largura da camada de acumulação de buracos em CuO após a exposição ao metano diminui devido à recombinação de carga como se mostra na Eq. (41). Esse aumento de resistência do material sensor na presença de gás metano foi denotada como R_{gas} , ver a Figura 45.

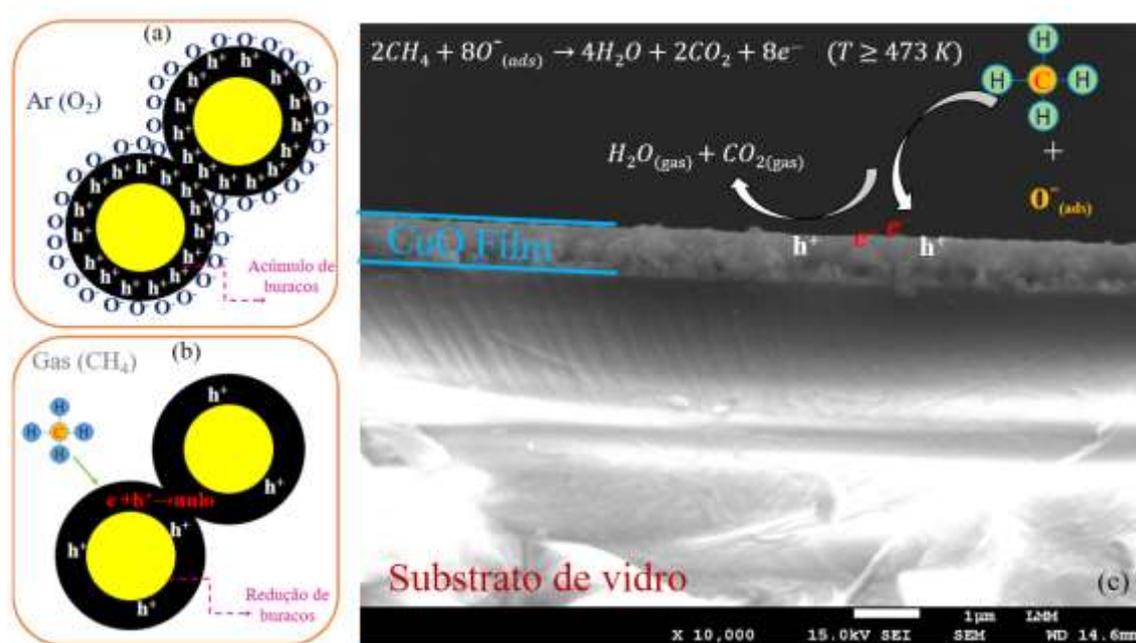


Figura 48: (a) e (b) Esquemas mostrando o mecanismo de detecção de gas reductor, (c)diagrama de detecção de metano CH_4 de filme de CuO.

Na Figura 49, se apresenta a sensibilidade para todas as amostras de CuO na presença de gas metano a uma temperatura de trabalho de 473 K. Esses resultados mostram que os

filmes mais finos apresentam uma melhor resposta sensorial, o que pode estar associado ao tamanho de grão menor, conforme determinado através das caracterizações estruturais e morfológicas. Por outro lado, o aumento do tamanho do grão com o aumento da espessura provoca uma diminuição da área superficial, o que se reflete numa menor área de contato com o gás, o que provoca uma diminuição da resposta sensorial [69, 70].

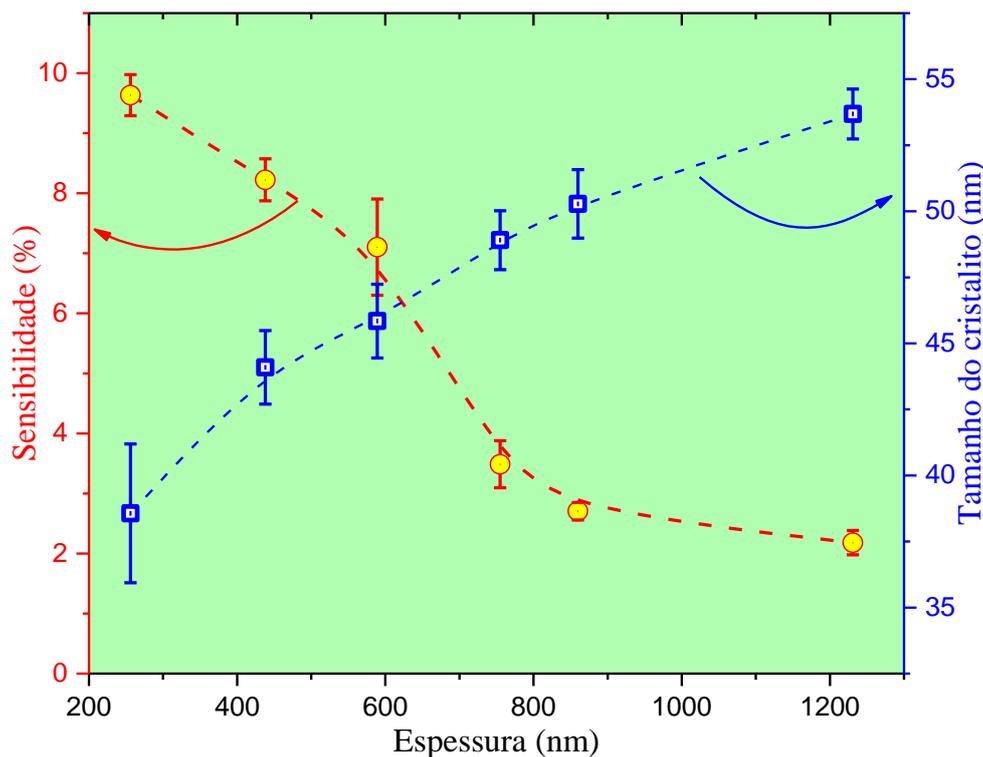


Figura 49: Sensibilidade dos filmes de CuO obtido a temperatura de trabalho de 473 K em função da espessura dos filmes. Tamanho do cristalito em função da espessura dos filmes.

Um modelo fenomenológico que pode explicar a mudança de sensibilidade é o seguinte: a sensibilidade é diretamente proporcional à área superficial do filme (A_s), que por sua vez é inversamente proporcional ao tamanho de cristalito ($\langle D \rangle$) e tamanho de grão. Como o tamanho do grão é diretamente proporcional à espessura do filme (t), temos que

$$S \propto A_s \quad (42)$$

$$S \propto \frac{1}{\langle D \rangle} \propto \frac{1}{t} \quad (43)$$

$$S = \frac{\text{constante}}{t} \quad (44)$$

Na Figura 41 se mostra o gráfico da sensibilidade a gas metano dos filmes em função da espessura, onde se observa a relação de inversamente proporcional da sensibilidade como a espessura do filme. O ajuste dos dados experimentais usando a Equação 44, mostra uma boa correlação como se mostra através a linha continua na Figura 50, que pode prever o comportamento de resposta sensorial de filmes de diferentes espessuras.

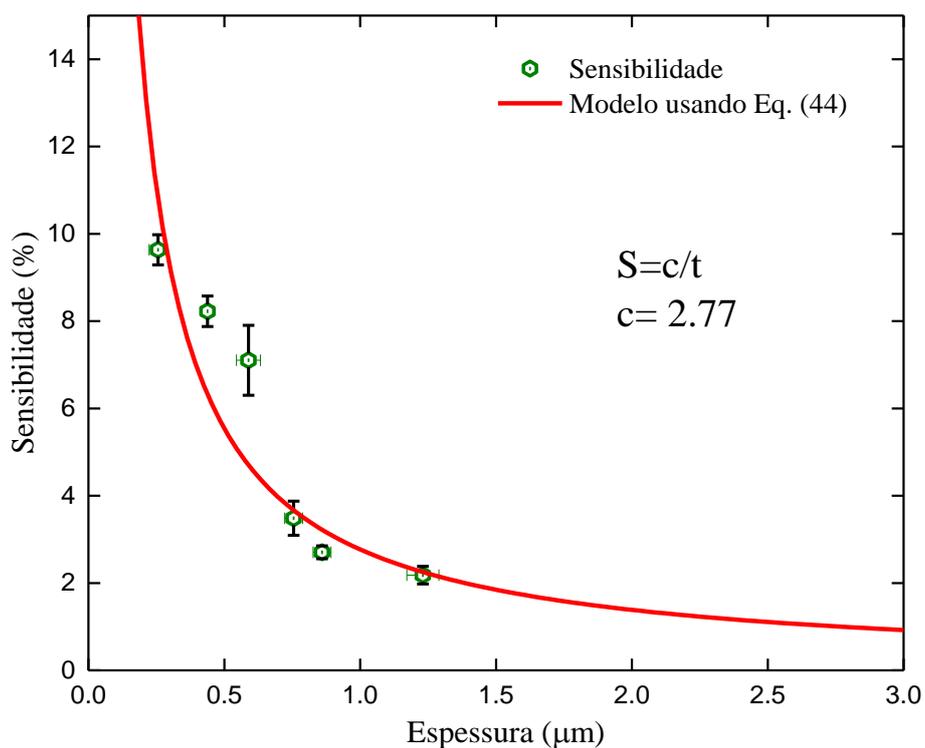


Figura 50: Sensibilidade a gas metano dos filmes de CuO em função da espessura dos filmes. A linha vermelha sólida representa o ajuste dos dados experimentais (modelo proposto).

Os filmes testados neste trabalho são promissores já que mostram boa resposta sensorial a temperatura de trabalho de 200 °C. Os resultados indicam que os filmes com espessuras inferiores a 500 nm apresentam uma resposta de 9.63% (256 nm) e 8.20% (438 nm) na presença de metano e essa sensibilidade tende a diminuir à medida que se aumenta a espessura dos filmes.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1 Conclusões

Filmes de CuO com diferentes espessuras foram depositados com sucesso sobre substratos de vidro pela técnica de magnetron sputtering DC após tratamento térmico em ar a 500°C. Os resultados de difração de raios X indicaram a formação da fase monoclinica, sem a presença de fases adicionais. Também, se determinou que houve uma melhora na cristalinidade à medida que se aumentou a espessura dos filmes. O tamanho médio dos cristalitos aumenta de 37 para 54 nm com a espessura. Também, o filme mais fino (~ 256 nm) apresenta um alto grau de estresse residual e um maior volume da célula unitária o que foi associado com uma alta concentração de defeitos estruturais e efeitos de tensões de expansão. Estas tensões tendem a relaxar quando a espessura do filme aumenta. As imagens de microscopia eletrônica de varredura em seção transversal indicaram uma taxa de deposição linear de $GR=3.6\pm 0.2$ nm/W com o aumento de potência da fonte de deposição. As imagens de topografia por microscopia de força atômica mostram que os filmes apresentam superfícies granulares homogêneas até a espessura de ~600 nm, com um ligeiro aumento da rugosidade. Para filmes de espessura maior, se observou um aumento drástico na rugosidade superficial com evidência de um rápido incremento de tamanho de grão. Os resultados de espectroscopia Raman mostraram modos vibracionais A_g , B_{g1} e B_{g2} consistentes com a estrutura monoclinica de CuO. Estes modos mostram um deslocamento para maiores números de onda quando a espessura aumenta, sugerindo efeitos de expansão. Os resultados também mostram uma diminuição da largura dos picos, principalmente do modo A_g , o que sugere uma

diminuição das tensões e uma melhora gradual da cristalinidade com o aumento da espessura do filme, em consistência com os resultados obtidos por difração de raios X. Medidas de espectroscopia UV-Vis indicam que o gap de energia se fecha de 1.74 para 1.39 eV quando a espessura aumenta, o que foi associado ao efeito de relaxamento das expansões. Além disso, a diminuição na energia de Urbach indica uma melhora na cristalinidade com o aumento progressivo da espessura e uma menor desordem estrutural (tração) no filme mais grosso. Medidas de efeito Hall indicam que os filmes de CuO são de tipo-p, com concentração de carga na faixa de 10^{14} - 10^{16} cm⁻³ e resistividade de 22-35 Ωcm e que à medida que a espessura do filme aumenta, estes valores se aproximam do valor *bulk*. Os testes de resposta sensorial a gás metano mostraram que a sensibilidade diminui com o aumento da espessura de filme. Isto foi associado com o aumento do tamanho do grão, o que provoca uma diminuição na área superficial de contato entre os grãos no material sensor e o gás a ser detectado.

5.2 Perspectivas futuras

Como perspectivas futuras devemos continuar o estudo das propriedades destes filmes de CuO variando outros parâmetros como o tempo de crescimento, variando as pressões de trabalho, alterando as temperaturas de tratamento térmico.

Por outro lado, seria interessante estudar filmes finos dopados, CuO: Metal, ou mesmo estudar bicamadas de filmes de CuO/SnO₂, CuO/ZnO, CuO/NiO, CuO/Fe₃O₄, etc, visando aplicações tecnológicas como sensores de gás e materiais para células solares.

REFERENCIAS:

- [1] A. Umar, A. A. Alshahrani, H. Algarni, and R. Kumar, "CuO nanosheets as potential scaffolds for gas sensing applications," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 250, pp. 24-31, 2017.
- [2] F. Marabelli, G. B. Parravicini, and F. Salghetti-Drioli, "Optical gap of CuO," *Phys Rev B Condens Matter*, vol. 52, no. 3, pp. 1433-1436, 1995.
- [3] Q. Zhang *et al.*, "CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications," *Progress in Materials Science*, vol. 60, pp. 208-337, 2014.
- [4] B. K. Meyer *et al.*, "Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices," *physica status solidi (b)*, vol. 249, no. 8, pp. 1487-1509, 2012.
- [5] Y. Ming *et al.*, "Copper Oxide Nanocrystals," *JACS ARTICLES*, vol. 127, pp. 9506-9511, 2005.
- [6] R. Djebian, B. Boudjema, A. Kabir, and C. Sedrati, "Physical characterization of CuO thin films obtained by thermal oxidation of vacuum evaporated Cu," *Solid State Sciences*, vol. 101, 2020.
- [7] V. Patil *et al.*, "Nanocrystalline CuO Thin Films for H₂S Monitoring: Microstructural and Optoelectronic Characterization," *Journal of Sensor Technology*, vol. 01, no. 02, pp. 36-46, 2011.
- [8] F. A. Akgul, G. Akgul, N. Yildirim, H. E. Unalan, and R. Turan, "Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 147, no. 3, pp. 987-995, 2014.
- [9] A. Rydosz, "The Use of Copper Oxide Thin Films in Gas-Sensing Applications," *Coatings*, vol. 8, no. 12, 2018.
- [10] A. Rydosz, K. Dyndał, W. Andrysiewicz, D. Grochala, and K. Marszałek, "GLAD Magnetron Sputtered Ultra-Thin Copper Oxide Films for Gas-Sensing Application," *Coatings*, vol. 10, no. 4, 2020.
- [11] C.-J. Chang *et al.*, "Fabrication and Characterization of P-Type Semiconducting Copper Oxide-Based Thin-Film Photoelectrodes for Solar Water Splitting," *Coatings*, vol. 12, no. 8, 2022.
- [12] M. M. Koc, "Photoelectrical properties of solar sensitive CuO doped carbon photodiodes," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1208, 2020.
- [13] Y. Chaudhary, "A study on the photoelectrochemical properties of copper oxide thin films," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 29, no. 2, pp. 131-134, 2004.
- [14] J. Chen, S. Z. Deng, N. S. Xu, W. Zhang, X. Wen, and S. Yang, "Temperature dependence of field emission from cupric oxide nanobelt films," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 4, pp. 746-748, 2003.
- [15] K. C. Sanal, L. S. Vikas, and M. K. Jayaraj, "Room temperature deposited transparent p-channel CuO thin film transistors," *Applied Surface Science*, vol. 297, pp. 153-157, 2014.
- [16] H. Z. Asl and S. M. Rozati, "Photoluminescence and Optical Properties of CuO Thin Films Deposited via Spray Pyrolysis: Influence of Substrate Temperature," 2022.
- [17] O. Diachenko *et al.*, "Structural and Optical Properties of CuO Thin Films Synthesized Using Spray Pyrolysis Method," *Coatings*, vol. 11, no. 11, 2021.

- [18] H. T. Das *et al.*, "Tuning the Optical, Electrical, and Optoelectronic Properties of CuO Thin Films Fabricated by Facile SILAR Dip-Coating Technique for Photosensing Applications," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 31, no. 6, pp. 2606-2614, 2021.
- [19] D. Santos-Cruz, S. A. Mayén-Hernández, F. de Moure-Flores, J. Campos-Álvarez, M. Pal, and J. Santos-Cruz, "CuOX thin films by direct oxidation of Cu films deposited by physical vapor deposition," *Results in Physics*, vol. 7, pp. 4140-4144, 2017.
- [20] S. S. Shariffudin, S. S. Khalid, N. M. Sahat, M. S. P. Sarah, and H. Hashim, "Preparation and Characterization of Nanostructured CuO Thin Films using Sol-gel Dip Coating," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 99, 2015.
- [21] I. V. Tudose *et al.*, "Chemical and physical methods for multifunctional nanostructured interface fabrication," in *Functional Nanostructured Interfaces for Environmental and Biomedical Applications*, vol. Chapter 2, 2019, pp. 15-26.
- [22] L. Al-Ghussain, "Global warming: review on driving forces and mitigation," *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 38, no. 1, pp. 13-21, 2018.
- [23] A. A. Ahmed, M. A. Nazzal, B. M. Darras, and I. M. Deiab, "Global warming potential, water footprint, and energy demand of shared autonomous electric vehicles incorporating circular economy practices," *Sustainable Production and Consumption*, vol. 36, pp. 449-462, 2023.
- [24] A. A. Khasnis and M. D. Nettleman, "Global warming and infectious disease," *Arch Med Res*, vol. 36, no. 6, pp. 689-696, 2005.
- [25] A. Feinberg, "Urbanization Heat Flux Modeling Confirms It Is a Likely Cause of Significant Global Warming: Urbanization Mitigation Requirements," *Land*, vol. 12, no. 6, pp. 1-34, 2023.
- [26] D. An, D. Hollenbeck, K. Cao, and Y. Chen, "Soil methane emission suppression control using unmanned aircraft vehicle swarm application of biochar mulch - A simulation study," *Journal of Information and Intelligence*, vol. 1, no. 1, pp. 68-85, 2023.
- [27] J. Liu *et al.*, "Reversibility controls on extreme methane clumped isotope signatures from anaerobic oxidation of methane," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 348, pp. 165-186, 2023.
- [28] C. Liu *et al.*, "An ultra-high sensitivity methane gas sensor based on Vernier effect in two parallel optical fiber Sagnac loops," *Optics Communications*, vol. 540, 2023.
- [29] L. Han, S. Zhang, B. Zhang, B. Zhang, B. Hari, and Z. Zhang, "Constructing porous ZnO/SnO₂ nanocomposites for the detection of methane at low operating temperature," *Journal of Porous Materials*, vol. 29, no. 1, pp. 269-278, 2021.
- [30] S. S. J. Hernández, "Preparación y caracterización de películas delgadas de ZnO y ZnO:Al por la técnica de rocío pirolítico para su aplicación en celdas solares," *IPN*, 2014.
- [31] S. Mandal, "Story of metal, semiconductor and insulator," *Institute of Physics, Bhubaneswar, Odisha, India 751005*, 2022.
- [32] D. M. Mattox, "Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control," *Society of Vacuum Coaters, Albuquerque, New Mexico*, 1998.
- [33] X. Tan *et al.*, "Study on the effect of film formation process and deposition rate on the orientation of the CsI:Tl thin film," *Journal of Crystal Growth*, vol. 476, pp. 64-68, 2017.

- [34] C. A. V. Huayhua, "Efeitos produzidos pelo tratamento térmico nas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas, elétricas e sensoriais de filmes de In₂O₃ dopados com Sn," *Universidade de Brasília, Brasília*, 2022.
- [35] M. Z. Sahdan, M. F. Nurfazliana, S. A. Kamaruddin, Z. Embong, Z. Ahmad, and H. Saim, "Fabrication and Characterization of Crystalline Cupric Oxide (CuO) Films by Simple Immersion Method," *Procedia Manufacturing*, vol. 2, pp. 379-384, 2015.
- [36] T. Kerpan, "Analysis of Functional Models in DFT: Applications to transitions metal oxides," *University of Saskatchewan Saskatoon-Canada*, pp. 34-35, 2013.
- [37] N. F. Adil Es-Smairi, El Houssine Atmani, E. Maskar, Tuan V. Vu, D. P. Rai., "DFT study of structural, electronic, optical and electrical properties of CuO based on GGA plus U and TB-mBJ approximations," pp. 1-17, 2016.
- [38] T. Oku, R. Motoyoshi, K. Fujimoto, T. Akiyama, B. Jeyadevan, and J. Cuya, "Structures and photovoltaic properties of copper oxides/fullerene solar cells," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 72, no. 11, pp. 1206-1211, 2011.
- [39] D. L. Jun Hu, Jia G. Lu and Ruqian Wu, "Effects on Electronic Properties of Molecule Adsorption on CuO Surfaces and Nanowires," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 17120–17126, 2010.
- [40] A. K. Mishra, A. Roldan, and N. H. de Leeuw, "CuO Surfaces and CO₂ Activation: A Dispersion-Corrected DFT+U Study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 4, pp. 2198-2214, 2016.
- [41] K. K. Dey *et al.*, "Growth morphologies, phase formation, optical & biological responses of nanostructures of CuO and their application as cooling fluid in high energy density devices," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 4, pp. 1387-1403, 2012.
- [42] X. Xu, H. Yang, and Y. Liu, "Self-assembled structures of CuO primary crystals synthesized from Cu(CH₃COO)₂-NaOH aqueous systems," *CrystEngComm*, vol. 14, no. 16, 2012.
- [43] M. Vila, C. Díaz-Guerra, and J. Piqueras, "Optical and magnetic properties of CuO nanowires grown by thermal oxidation," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, no. 13, 2010.
- [44] R. G. J. Tauc, A. Vancu, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium," *phys. stat. sol.*, vol. 15, no. 2, 1966.
- [45] C. A. Vilca-Huayhua *et al.*, "Growth and vacuum post-annealing effect on the structural, electrical and optical properties of Sn-doped In₂O₃ thin films," *Thin Solid Films*, vol. 709, 2020.
- [46] I. Hamberg, C. G. Granqvist, K. F. Berggren, B. E. Sernelius, and L. Engström, "Band-gap widening in heavily Sn-doped In₂O₃," *Physical Review B*, vol. 30, no. 6, pp. 3240-3249, 1984.
- [47] B. D. Viezbicke, S. Patel, B. E. Davis, and D. P. Birnie, "Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system," *physica status solidi (b)*, vol. 252, no. 8, pp. 1700-1710, 2015.
- [48] F. H. Aragón *et al.*, "Characterization of polycrystalline SnO₂ films deposited by DC sputtering technique with potential for technological applications," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, no. 10, pp. 3375-3380, 2017.
- [49] K. J. Paz-Corrales *et al.*, "Tuning intrinsic defects in ZnO films by controlling the vacuum annealing temperature: an experimental and theoretical approach," *Physica Scripta*, vol. 97, no. 7, 2022.
- [50] A. A. Al-Ghamdi, M. H. Khedr, M. Shahnawaze Ansari, P. M. Z. Hasan, M. S. Abdel-wahab, and A. A. Farghali, "RF sputtered CuO thin films: Structural,

- optical and photo-catalytic behavior," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 81, pp. 83-90, 2016.
- [51] J. B. Coulter and D. P. Birnie, "Assessing Tauc Plot Slope Quantification: ZnO Thin Films as a Model System," *physica status solidi (b)*, vol. 255, no. 3, 2018.
- [52] H. Zare Asl and S. Mohammad Rozati, "Spray Deposited Nanostructured CuO Thin Films: Influence of Substrate Temperature and Annealing Process," *Materials Research*, vol. 21, no. 2, 2018.
- [53] R. Hong, J. Huang, H. He, Z. Fan, and J. Shao, "Influence of different post-treatments on the structure and optical properties of zinc oxide thin films," *Applied Surface Science*, vol. 242, no. 3-4, pp. 346-352, 2005.
- [54] J. Sengupta, R. K. Sahoo, K. K. Bardhan, and C. D. Mukherjee, "Influence of annealing temperature on the structural, topographical and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films," *Materials Letters*, vol. 65, no. 17-18, pp. 2572-2574, 2011.
- [55] P. S. Suryavanshi and C. J. Panchal, "Investigation of Urbach Energy of CdS Thin Films as Buffer Layer for CIGS Thin Film Solar Cell," *Journal of Nano- and Electronic Physics*, vol. 10, no. 2, pp. 02012-1-02012-5, 2018.
- [56] M. Nagaraja, P. Raghu, H. M. Mahesh, and J. Pattar, "Structural, optical and Urbach energy properties of ITO/CdS and ITO/ZnO/CdS bi-layer thin films," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 32, no. 7, pp. 8976-8982, 2021.
- [57] S. Benramache, Y. Aoun, S. Lakel, B. Benhaoua, and C. Torchi, "The calculate of optical gap energy and urbach energy of Ni_{1-x}CoxO thin films," *Sādhanā*, vol. 44, no. 1, 2019.
- [58] O. V. Rambadey, A. Kumar, A. Sati, and P. R. Sagdeo, "Exploring the Interrelation between Urbach Energy and Dielectric Constant in Hf-Substituted BaTiO₃," *ACS Omega*, vol. 6, no. 47, pp. 32231-32238, 2021.
- [59] N. R. Dhineshababu, V. Rajendran, N. Nithyavathy, and R. Vetumperumal, "Study of structural and optical properties of cupric oxide nanoparticles," *Applied Nanoscience*, vol. 6, no. 6, pp. 933-939, 2015.
- [60] V. Usha, S. Kalyanaraman, R. Thangavel, and R. Vettumperumal, "Effect of catalysts on the synthesis of CuO nanoparticles: Structural and optical properties by sol-gel method," *Superlattices and Microstructures*, vol. 86, pp. 203-210, 2015.
- [61] X. Zeng, M. Zhukova, S. Faniel, J. Proost, and D. Flandre, "Structural and Opto-electronic characterization of CuO thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, no. 6, pp. 4563-4573, 2020.
- [62] D. Cakir, "Enhanced Raman signatures on copper based-materials," *Université Montpellier*, 2017.
- [63] L. Debbichi, M. C. Marco de Lucas, J. F. Pierson, and P. Krüger, "Vibrational Properties of CuO and Cu₄O₃ from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 18, pp. 10232-10237, 2012.
- [64] H. F. Goldstein, D. Kim, P. Y. Yu, L. C. Bourne, J. P. Chaminade, and L. Nganga, "Raman study of CuO single crystals," *Phys Rev B Condens Matter*, vol. 41, no. 10, pp. 7192-7194, 1990.
- [65] J. C. a. J. C. Irwin, "Raman scattering from cupric oxide," *Salid State communications*, vol. 10, pp. 11-14, 1989.

- [66] K. R. K. Syassen, "PRESSURE DEPENDENCE OF RAMAN MODES IN CuO," *Solid state Communications*, vol. 76, pp. 137-140, 1990.
- [67] A. Bejaoui, J. Guerin, and K. Aguir, "Modeling of a p-type resistive gas sensor in the presence of a reducing gas," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 181, pp. 340-347, 2013.
- [68] H.-J. Kim and J.-H. Lee, "Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 192, pp. 607-627, 2014.
- [69] S. Majumdar, "The effects of crystallite size, surface area and morphology on the sensing properties of nanocrystalline SnO₂ based system," *Ceramics International*, vol. 41, no. 10, pp. 14350-14358, 2015.
- [70] Y. Shen, T. Yamazaki, Z. Liu, D. Meng, T. Kikuta, and N. Nakatani, "Influence of effective surface area on gas sensing properties of WO₃ sputtered thin films," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 6, pp. 2069-2072, 2009.
- [71] G. S. a. K. S. Noboru Yamazoe, "Oxide semiconductor gas sensors," *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 7, pp. 63-70, 2003.
- [72] N. S. Ramgir *et al.*, "Sub-ppm H₂S sensing at room temperature using CuO thin films," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 151, no. 1, pp. 90-96, 2010.
- [73] Á. M. Esteban, "Caracterización por difracción de rayos X de heteroestructuras de semiconductores III-V: aplicación al diseño de superredes tensadas para epitaxias de GaAs-Si," *Universidad Complutense de Madrid*, 2002.
- [74] E. M. J. Peña, "Síntesis y caracterización de nanoestructuras tipo cobre-selenio obtenidas mediante las técnicas de microondas y mecano-síntesis," *UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS*, pp. 42-43, 2018.
- [75] S. P. Casagrande and R. C. Blanco, "Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas," pp. 1-5, 2004.
- [76] B. H. T. a. R. B. V. Dreele, "General structure analysis system - GSAS/EXPGUI," vol. 46, pp. 544-549, 2013.
- [77] J. D. Gerard Oncins, "Microscopía de Fuerzas Atómicas," 2015.
- [78] Berenice Anina Dedavid, Carmem Isse Gomes, and G. Machado., "MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA," *Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores.*, 2007.
- [79] B. J. Inkson, "Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization," in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 2016, pp. 17-43.
- [80] D. Skoog, West, D., Holler, F., & Crouch, S., "FUNDAMENTOS DE QUÍMICA ANALÍTICA," *Octava Edición Ed. Thomson*, 2005.
- [81] R. Łobiński and Z. Marczenko, "Recent Advances in Ultraviolet-Visible Spectrophotometry," *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 23, no. 1-2, pp. 55-111, 1992.
- [82] M. A. d. Souza, "Desenvolvimento de métodos para detecção de informações, a partir de substâncias endógenas e exógenas, em impressões digitais latentes utilizando espectroscopia vibracional e nanossensores," *Universidade de Brasília, Brasília*, 2022.
- [83] J. P. S. d. Carvalho, "Estudo do envelhecimento da composição química de resíduos de impressão digital latente por espectroscopia Raman," *Universidade de Brasília, Brasília*, 2022.
- [84] Y. Geng, "Mathematical analysis of Van der Pauw's method for measuring resistivity," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 2321, no. 1, 2022.

- [85] F. S. Oliveira, R. B. Cipriano, F. T. da Silva, E. C. Romao, and C. A. M. Dos Santos, "Simple analytical method for determining electrical resistivity and sheet resistance using the van der Pauw procedure," *Sci Rep*, vol. 10, no. 1, p. 16379, 2020.
- [86] R. A. Dunlap, "The quantum Hall effect," *IOP Concise Physics*, vol. Chapter 1, pp. 1-14, 2019.
- [87] X. Duan *et al.*, "3D hierarchical CuO mesocrystals from ionic liquid precursors: towards better electrochemical performance for Li-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 21, pp. 8402-8411, 2016.
- [88] H. Siddiqui, M. R. Parra, M. S. Qureshi, M. M. Malik, and F. Z. Haque, "Studies of structural, optical, and electrical properties associated with defects in sodium-doped copper oxide (CuO/Na) nanostructures," *Journal of Materials Science*, vol. 53, no. 12, pp. 8826-8843, 2018.
- [89] X. Yu *et al.*, "Effects of sputtering power on the properties of ZnO:Ga films deposited by r.f. magnetron-sputtering at low temperature," *Journal of Crystal Growth*, vol. 274, no. 3-4, pp. 474-479, 2005.
- [90] G. C. A. M. Janssen, "Stress and strain in polycrystalline thin films," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 17, pp. 6654-6664, 2007.
- [91] F.-G. G. Chih-Hao Lee, and Chia-Chin Chu., "The Thickness Dependent of Optical Properties, Resistance, Strain and Morphology of Mo Thin Films for The Back Contact of CIGS Solar Cells," *CHINESE JOURNAL OF PHYSICS*, vol. 50, no. 2, pp. 312-319, 2012.
- [92] M. K. Khalaf, B. A. M. Alhilli, A. I. Khudiar, and A. A. Alzahra, "Influence of nanocrystalline size on optical band gap in CdSe thin films prepared by DC sputtering," *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, vol. 18, pp. 59-66, 2016.
- [93] R. Nasrin, H. Kabir, H. Akter, and A. H. Bhuiyan, "Effect of film thickness on topographic, microstructural, optical and dielectric behaviour of PPMBA thin films," *Results in Physics*, vol. 19, 2020.
- [94] T. W. a. J. F. J C Irwin, "Raman scattering investigation of Cu₁₈O," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 3, p. 299, 1991.
- [95] Z. Huangfu *et al.*, "The effect of different strain on the structural and optical properties of multilayer γ -InSe," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 961, 2023.
- [96] R. Jana *et al.*, "High Pressure Experimental Studies on CuO: Indication of Re-entrant Multiferroicity at Room Temperature," *Sci Rep*, vol. 6, p. 31610, 2016.
- [97] V. P. Zhongwu Wang, S.K. Saxenaa, Peter Lazor, "X-ray diffraction and Raman spectroscopic study of nanocrystalline CuO under pressures," *Solid State Communications* vol. 121, pp. 275-279, 2002.
- [98] Z. Mao *et al.*, "Raman-based measurement of carrier concentration in n-type ZnO thin films under resonant conditions," *Physics Letters A*, vol. 384, no. 7, 2020.
- [99] A. C. Badgular, B. S. Yadav, G. K. Jha, and S. R. Dhage, "Room Temperature Sputtered Aluminum-Doped ZnO Thin Film Transparent Electrode for Application in Solar Cells and for Low-Band-Gap Optoelectronic Devices," *ACS Omega*, vol. 7, no. 16, pp. 14203-14210, 2022.
- [100] N. Ali *et al.*, "Copper vacancy activated plasmonic Cu_{3-x}SnS₄ for highly efficient photocatalytic hydrogen generation: Broad solar absorption, efficient charge separation and decreased HER overpotential," *Nano Research*, vol. 14, no. 10, pp. 3358-3364, 2021.

- [101] A. Mukherjee, M. R. Das, A. Banerjee, and P. Mitra, "Influence of nickel incorporation in CdS: Structural and electrical studies," *Thin Solid Films*, vol. 704, 2020.
- [102] M. Dhaouadi, "Physical Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Sol–Gel Spin–Coating Method," *American Journal of Physics and Applications*, vol. 6, no. 2, 2018.
- [103] N. Ghobadi, P. Sohrabi, and H. Reza Hatami, "Correlation between the photocatalytic activity of CdSe nanostructured thin films with optical band gap and Urbach energy," *Chemical Physics*, vol. 538, 2020.
- [104] L. De Los Santos Valladares *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*, vol. 520, no. 20, pp. 6368-6374, 2012.
- [105] J. L Brousseau, H Bourque , A. T. and, and R. M. Leblanc, "Electrical properties and topography of SnO₂ thin films prepared by reactive sputtering," *Applied Surface Science*, vol. 108, pp. 351-358, 1996.
- [106] W. K. N. K. S. Wanjala, N. E. Makori, J. M. Ngaruiya., "Optical and Electrical Characterization of CuO Thin Films as Absorber Material for Solar Cell Application," *American Journal of Condensed Matter Physics* vol. 6, pp. 1-6, 2016.
- [107] H. C. Vasconcelos and A. S. Pinto, "Fluorescence Properties of Rare-Earth-Doped Sol-Gel Glasses," in *Recent Applications in Sol-Gel Synthesis*, 2017, pp. 82-102.
- [108] S. S. Shariffudin, M. Salina, S. H. Herman, and M. Rusop, "Effect of Film Thickness on Structural, Electrical, and Optical Properties of Sol-Gel Deposited Layer-by-layer ZnO Nanoparticles," *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, vol. 13, no. 2, pp. 102-105, 2012.
- [109] K. Kamli, Z. Hadeif, B. Chouial, and B. Hadjoudja, "Thickness effect on electrical properties of copper oxide thin films," *Surface Engineering*, vol. 35, no. 1, pp. 86-90, 2018.
- [110] A. Tombak, M. Benhaliliba, Y. S. Ocak, and T. Kiliçoglu, "The novel transparent sputtered p-type CuO thin films and Ag/p-CuO/n-Si Schottky diode applications," *Results in Physics*, vol. 5, pp. 314-321, 2015.
- [111] A. Umar *et al.*, "Fabrication and characterization of CuO nanoplates based sensor device for ethanol gas sensing application," *Chemical Physics Letters*, vol. 763, 2021.