UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO" – UNESP

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS – POSMAT

JOÃO VICTOR MORAIS LIMA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SULFETOS DE COBRE E FORMAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS COM DIÓXIDO DE ESTANHO

BAURU

2021

JOÃO VICTOR MORAIS LIMA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SULFETOS DE COBRE E FORMAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS COM DIÓXIDO DE ESTANHO

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob orientação do Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi.

BAURU

2021

Lima, João Victor Morais.
Síntese e caracterização de sulfetos de cobre e formação de heteroestruturas com dióxido de estanho / João Victor Morais Lima, 2021
109 f. : il.

Orientador: Luis Vicente de Andrade Scalvi

Dissertação (Mestrado)– Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2021

1. Semicondutores. 2. Sulfeto de Cobre. 3. Dióxido de Estanho. 4. Junção *p-n*. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JOÃO VICTOR MORAIS LIMA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS-CÂMPUS DE BAURU.

Aos 25 dias do mês de maio do ano de 2021, às 14:30 horas, por meio de Video conferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de JOÃO VICTOR MORAIS LIMA, intitulada **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SULFETOS DE COBRE E FORMAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS COM DIÓXIDO DE ESTANHO**. A Comissão Examinadora foi constituida pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI (Orientador(a)-Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, Prof. Dr. ANTONIO RICARDO ZANATTA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física e Informática /Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo, Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Ciências Químicas e Biológicas/Instituto de Biociências - UNESP - Botucatu. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final:_ **APROVADO**_ __. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foiassinada pelo(a) Presidente(a) da ComissãoExaminadora.

Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI

“Eu, um universo de átomos, um átomo no universo.”

Richard Feynman

Dedico este trabalho ao meu avô, Elizeu Alves de Morais, que descansa em paz, por me ensinar os valores mais essenciais da vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha companheira, Luana S. Costa, por toda paciência, companheirismo e amor durante os anos de trabalho.

Aos meus pais, Milena C. M. Garcia e João P. L. Lima, à minha irmã, Yasmim V. M. Garcia, ao meu padrasto, Carlos Garcia, e aos meus avós, Elizeu A. Morais e Marli F. G. S. Morais, por todo amor, carinho e suporte durante toda minha vida. Com certeza não estaria aqui se não fosse por vocês.

Ao meu primo, Marco A. Morais Junior, por todos os estudos, conselhos e motivações que compartilhamos.

Ao meu orientador, prof. Luis V. A. Scalvi, pelo suporte e dedicação durante meus anos de estudo e pesquisa.

Aos meus amigos e também companheiros de pesquisa, Stevan B. O. dos Santos, Luiz F. K. Pedrini, Lucas P. Fonseca, Rafael A. Silva, Roberto Ramos e Miguel H. Boratto, não só pelas contribuições em minha pesquisa, mas também pela nossa amizade.

Ao prof. Carlos. F. O. Graeff, pela disponibilidade de seu laboratório.

Ao prof. José H. D. da Silva, pelas contribuições feitas nas discussões de caracterizações ópticas.

Aos professores Dayse I. Santos, Paulo. N. Lisboa Filho, Gilbert Bannach, Carlos R. Grandini e José H. D. da Silva, pelos equipamentos multiusuários.

À FAPESP (processo 2018/26039-4) e à CAPES pelo suporte financeiro.

LIMA, J. V. M. **Síntese e caracterização de sulfetos de cobre e formação de heteroestruturas com dióxido de estanho**. 2021. 109 f. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2021.

RESUMO

A deposição e caracterização de filmes finos de dióxido de estanho (SnO_2) e sulfetos de cobre ($Cu_{2-x}S$) foi um dos pontos centrais deste trabalho, além da formação da heteroestrutura Cu_2S/SnO_2, que constitui uma junção *p-n* de semicondutores. Filmes finos de SnO_2 de estrutura tetragonal rutilo foram obtidos através da técnica *sol-gel dip-coating*. Os filmes apresentaram alta rugosidade superficial, devido a adição do surfactante Triton X-100. Este aumento de área superficial pode trazer melhoras para o material para aplicações em sensores de gás e fotocatálise. Efeito Poole-Frenkel foi evidenciado nas amostras de SnO_2 a partir de medidas elétricas em diferentes temperaturas. Filmes finos de $Cu_{2-x}S$ foram obtidos através de evaporação resistiva de pós precursores sintetizados a partir de duas rotas químicas distintas e relativamente simples, cuja diferença básica é o precursor do cobre. Parâmetros de tempo e temperatura foram estudados para a obtenção de diferentes fases do sulfeto de cobre, a partir das quais foi possível obter pós não estequiométricos, além das composições CuS e Cu_2S. Os filmes finos depositados apresentam boa aderência ao substrato, boa homogeneidade superficial e uma baixa resistividade elétrica (1×10^{-2} Ω.cm). A junção *p-n* constituída a partir da heteroestrutura Cu_2S/SnO_2, quando polarizada diretamente, apresentou condução elétrica somente para potenciais negativos, um resultado altamente reprodutivo, ainda que diferente do esperado. Um modelo foi proposto para a explicação deste comportamento, assumindo uma condução por portadores minoritários. Este transporte elétrico por portadores minoritários corrobora com os resultados obtidos nos experimentos de difração de raios X, que mostram a formação se filmes semicristalinos e com alta concentração de defeitos.

PALAVRAS-CHAVE: Semicondutores, Sulfeto de Cobre, Dióxido de Estanho, Junção *p-n*.

LIMA, J. V. M. **Synthesis and characterization of copper sulfides and formation of heterostructures with tin dioxide**. 2021. 109 p. Thesis (Master's degree – Post Graduate Program in Materials Science and Technology). UNESP, School of Science, Bauru, 2021.

ABSTRACT

Deposition and characterization of thin films of tin dioxide (SnO_2) and copper sulfides ($Cu_{2-x}S$) was one of the main points of this work, along with the formation of the Cu_2S/SnO_2 heterostructure, which constitutes a p-n junction of semiconductors. Thin films of SnO_2 with a tetragonal rutile structure were obtained using the *sol-gel dip-coating* technique. The films showed high surface roughness, due to the addition of the surfactant Triton X-100. This increase in surface area can bring improvements to the material for applications in gas sensors and photocatalysis. The Poole-Frenkel effect was evidenced in the samples of SnO_2 from electrical measurements at different temperatures. Thin films of $Cu_{2-x}S$ were obtained through resistive evaporation of precursor powders synthesized from two distinct and relatively simple chemical routes, whose basic difference is the copper precursor. Time and temperature parameters were studied to obtain different phases of copper sulfide, from which it was possible to obtain non-stoichiometric powders, in addition to the CuS and Cu_2S compositions. The thin films deposited have good adhesion to the substrate, good surface homogeneity and low electrical resistivity (1×10^{-2} Ω.cm). The p-n junction formed from the Cu_2S/SnO_2 heterostructure, under forward bias, presented electrical conduction only for negative potentials, a highly reproductive result, although different from the expected. A model has been proposed to explain this behavior, assuming that it is conducted by minority carriers. This electrical transport by minority carries corroborates with the results obtained in the X-ray diffraction experiments, which show the formation of semicrystalline films and with a high defects concentration.

KEYWORDS: Semiconductors, Copper Sulfide, Tin Oxide, p-n junction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Diagrama de energias em 0 K para **(a)** metais, **(b)** semicondutores e **(c)** isolantes. Nos metais, a banda de condução é totalmente ou parcialmente preenchida, havendo sobreposição de suas bandas de valência e condução. Nos semicondutores, as bandas de valência e condução são separadas por uma energia de bandgap ≤4,0 eV, enquanto para os isolantes esta energia é >4,0 eV (adaptado de ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2011).....23

Figura 1.2: Diagrama de energias simplificado para **(a)** um semicondutor intrínseco, **(b)** um semicondutor tipo-*n* e **(c)** para um semicondutor tipo-*p*. A posição do nível de Fermi é no ponto médio entre a banda de condução e banda de valência para o semicondutor intrínseco, deslocado para próximo da banda de condução para o semicondutor tipo-*n* e deslocado para próximo da banda de valência para o semicondutor tipo-*p* (adaptado de SZE; NG, 2006).....26

Figura 1.3: Gráfico simplificado de energia em função do vetor de onda (k) para semicondutores de **(a)** *bandgap* de transição direta e **(b)** *bandgap* de transição indireta (adaptado de PANKOVE, 1975).....27

Figura 1.4: Diagrama esquemático da cela unitária tetragonal de SnO_2. Os parâmetros de rede estão indicados na imagem.....29

Figura 1.5: Diagrama de Fases para o $Cu_{2-X}S$, de 0 a 160 °C e da razão de Cu:S de 1,7 a 2,1 (CHAKRABARTI; LAUGHLIN, 1983).....31

Figura 1.6: Diagrama de bandas de energias para dois semicondutores isolados e com diferentes energias de *bandgap*. Na ilustração, o semicondutor tipo-*n* é de maior *bandgap* (nível de Fermi mais próximo da banda de condução) (adaptado de SZE; NG, 2006).....33

Figura 1.7: Diagrama de bandas de energias para junção de semicondutores do tipo *p*-*n*. Na Figura, é possível observar os deslocamentos da camada de valência e da banda de condução, bem como a igualdade do nível de Fermi entre os dois materiais (adaptado de SZE; NG, 2006).....34

Figura 1.8: Diagrama mostrando a posição relativa do nível de Fermi e dos portadores para junção *p*-*n* sob aplicação de um potencial externo. **(a)** Polarização direta e **(b)** polarização reversa (adaptado de KASAP, 2006). **(c)** Curva I × V característica de um dispositivo baseado em uma junção *p*-*n* (adaptado de MISHRA; SINGH, 2007).....35

Figura 2.1: Ilustração da técnica *sol-gel dip-coating*, utilizada neste trabalho para deposição de filmes finos de SnO_2 (adaptado de SANCHEZ-HERENCIA, 2007).....39

Figura 2.2: Diagrama ilustrativo do processo de evaporação resistiva, técnica utilizada neste trabalho para deposição de filmes finos de $Cu_{2-x}S$ e contatos metálicos de In e Al. (Adaptado de http://www.betelco.com/sb/phd/ch3/c34.html, acesso em 15/10/2020).....40

Figura 2.3: Raios X incidindo, com um ângulo θ, em dois planos subsequentes, separados por uma distância D, em um material cristalino. (Adaptado de https://www.veqter.co.uk/residual-stress-measurement/x-ray-diffraction, acesso em 15/10/2020).....43

Figura 2.4: Diagrama esquemático do equipamento utilizado para o experimento de DRX. (Adaptado de https://cutt.ly/cgfjxbv, acesso em 15/10/2020).....44

Figura 2.5: Diagrama esquemático do funcionamento de um microscópico confocal. (Adaptado de https://www.britannica.com/technology/microscope/Confocal-microscopes, acesso em 19/10/2020).....46

Figura 2.6: Ilustração do experimento de espectroscopia de transmitância, utilizado para caracterização óptica dos materiais neste trabalho. (Adaptado de https://www.wikiwand.com/pt/Espectroscopia_UV/visível, acesso em 20/10/2020).....47

Figura 2.7: Formação da barreira Schottky decorrente da junção de um metal com um semicondutor **(a)** tipo-*n* e **(b)** tipo-*p* (adaptado de KASAP, 2006).....51

Figura 3.1: Molécula de Triton X-100 ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$) utilizada para melhoria de aderência dos filmes de SnO_2 com o substrato. (Adaptado de https://pt.wikipedia.org/wiki/Triton_X-100, acesso em 20/10/2020).....54

Figura 3.2: Fluxograma das etapas para deposição dos filmes finos de SnO_2 via *sol-gel dip-coating*.....55

Figura 3.3: Diagrama com a vista superior e lateral das amostras de SnO_2, depositados através da técnica *sol-gel dip-coating*.....55

Figura 3.4: Diagrama com a vista superior e lateral das amostras de $Cu_{2-x}S$, depositados através de evaporação resistiva.....58

Figura 3.5: Diagrama com a vista superior e frontal da amostra baseada na heteroestrutura $Cu_{2-x}S/SnO_2$. O filme de SnO_2 foi depositado por *sol-gel dip-coating*, e o filme de $Cu_{2-x}S$ por evaporação térmica.....59

Figura 4.1: Curvas de TG e DSC para a análise térmica no pó de SnO_2 obtido a partir da evaporação do solvente da solução *sol-gel* precursora.....61

Figura 4.2: DRX do filme de SnO_2 tratado a 500 °C/2h, mostrando a formação da estrutura cristalina Tetragonal de fase Rutilo.....62

Figura 4.3: Microscopia confocal utilizando lente de aumento de 10 vezes no modo **(a)** superfície e **(b)** topografia.....64

Figura 4.4: Espectro de transmitância do filme de SnO_2. O Filme apresentou aproximadamente 0,9 de transmitância em todo o espectro, passando a absorver a partir de 300 nm.....65

Figura 4.5: Gráficos para estimativa do *bandgap* óptico dos filmes de SnO_2 considerando **(a)** transição indireta (3,5±0,1 eV) e **(b)** transição direta (4,3±0,1 eV).....66

Figura 4.6: Diagrama de energia de um semicondutor tipo-*n* e um metal na situação em que **(a)** $\Phi_M>\Phi_S$ com os materiais separados, **(b)** $\Phi_M>\Phi_S$ na junção dos materiais, **(c)** $\Phi_M<\Phi_S$ com os materiais separados e **(d)** $\Phi_M<\Phi_S$ na junção dos materiais (adaptado de RHODERICK et al., 1982).....67

Figura 4.7: (a) Curva característica I × V obtida para o filme de SnO_2 com contatos de In. Resistividade estimada de 5×10^2 Ω.cm. No detalhe, representação da vista frontal da amostra com indicação da espessura do filme. **(b)** Diagrama representativo do mecanismo de emissão Poole-Frenkel (SUMETS, 2017).....69

Figura 4.8: (a) I × V característico para os filmes finos de SnO_2 em diferentes temperaturas. No detalhe, representação da vista frontal da amostra com indicação da espessura do filme. **(b)** $\ln J \times E^{1/2}$ com o ajuste associado ao efeito Poole-Frenkel destacado pela reta em verde.....71

Figura 4.9: Diagrama de Bode referente a amostra de SnO_2, depositado via *sol-gel dip-coating*, com 5 camadas e T.T. de 500 °C/2h. A amostra possui comportamento resistivo em baixas frequências e capacitivo em altas frequências. Além disso, quando a amostra passa a apresentar comportamento capacitivo, há uma queda linear na impedância. No detalhe, representação da vista frontal da amostra, com indicação da espessura do filme.....72

Figura 4.10: Análise térmica para as amostras de $Cu_{2-x}S$, com medidas feitas em ar. Curvas de TG e DTA para amostras **(a)** S_1, **(b)** S_2 e **(c)** S_3. Curvas de TG e DSC para a amostra **(d)** S_4.....73

Figura 4.11: DRX para as partículas de $Cu_{2-x}S$ obtidos a partir da **(a)** rota 1 e **(b)** rota 2.....75

Figura 4.12: Microscopia eletrônica de varredura para os pós de $Cu_{2-x}S$, referente as amostras **(a)** S_1, **(b)** S_2, **(c)** S_3 e **(d)** S_4.....76

Figura 4.13: Microscopia eletrônica de varredura para os pós de $Cu_{2-x}S$ após a adição do surfactante Triton X-100 e agitação ultrassônica, referente as amostras **(a)** S_1, **(b)** S_2, **(c)** S_3 e **(d)** S_4.....77

Figura 4.14: **(a)** DRX dos filmes obtidos dos filmes depositados a partir dos pós S_1 e S_4. O Filme depositado do pó S_1 possui composição Cu_2S de estrutura cristalina Hexagonal Calcocita. O filme depositado do pó S_4 possui composição $Cu_{1,8}S$ de estrutura cristalina Hexagonal Digenita. **(b)** DRX para o filme de Cu_2S, após remoção do *background* do substrato utilizando o programa *Match!*, para facilitar a visualização dos picos.....78

Figura 4.15: Microscopia confocal utilizando lente de aumento de 10 vezes no modo **(a)** superfície e **(b)** topografia.....79

Figura 4.16: Espectro de transmitância para os filmes de Cu_2S e $Cu_{1,8}S$, obtidos via evaporação resistiva.....80

Figura 4.17: Gráficos de $\alpha^2 \times E$ para estimativa do *bandgap* de transição direta dos filmes de **(a)** $Cu_{1,8}S$, obtendo uma energia de 2,3±0,1 eV, e **(b)** Cu_2S, obtendo uma energia de 2,4±0,1 eV.....81

Figura 4.18: (**a)** Curva característica I × V obtida para o filme de Cu_2S. Resistividade calculada de 1×10^{-2} Ω.cm. No detalhe, representação da vista frontal da amostra, com indicação da espessura do filme. **(b)** Diagrama de Bode para a amostra de Cu_2S. A impedância é de aproximadamente 1100 Ω com comportamento estritamente resistivo em todo o espectro analisado.....83

Figura 4.19: (**a)** Curva de ρ × temperatura, mostrando o comportamento semicondutor do Cu_2S. No detalhe, representação da vista frontal da amostra, com indicação da espessura do filme. **(b)** Curva de corrente × temperatura, a partir da qual também pode-se verificar o comportamento semicondutor da amostra.....84

Figura 4.20: Microscopia confocal da heteroestrutura Cu_2S/SnO_2 utilizando lente de aumento de 10 vezes no modo **(a)** superfície e **(b)** topografia.....85

Figura 4.21: Espectro de transmitância para a heteroestrutura Cu_2S/SnO_2. Também estão apresentados os espectros de transmitâncias dos filmes individuais de SnO_2 e Cu_2S para comparação.....86

Figura 4.22: Diagramas de **(a)** Nyquist e **(b)** Bode para a junção *p*-*n* Cu_2S/SnO_2. No detalhe, representação da vista frontal da amostra, com indicação das espessuras dos filmes.....87

Figura 4.23: Curva característica I × V obtida para o dispositivo feito a partir da junção SnO_2/Cu_2S. No detalhe o esquema mostra a polarização direta utilizada para esta caracterização, ou seja, o lado positivo da fonte aplicado no semicondutor tipo-*p* e o lado negativo no semicondutor tipo-*n*.....88

Figura 4.24: Diagrama de bandas de energia qualitativo para a heteroestrutura Cu_2S/SnO_2 **(a)** inicialmente separados e **(b)** após a junção no equilíbrio (igualdade dos níveis de Fermi) (MISHRA; SINGH, 2007).....90

Figura 4.25: Diagrama de bandas qualitativo para a heteroestrutura Cu_2S/SnO_2 na presença de um potencial externo V_F diretamente polarizado (MISHRA; SINGH, 2007).....91

Figura 4.26: Ilustração dos portadores fluindo nos dispositivos sob **(a)** polarização direta e **(b)** polarização reversa. Sob polarização direta, os elétrons e os buracos não possuem energia suficiente para vencer as barreiras, não havendo corrente fluindo no dispositivo. Sob polarização reversa, as posições relativas das bandas do dispositivo favorecem o transporte de elétrons e buracos, havendo condução no dispositivo.....93

Figura A1: Gráfico de densidade de estados vs energia para semicondutores amorfos, com a presença de estados localizados que se estendem para dentro do *bandgap* do material (adaptado de PANKOVE, 1975).....108

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Parâmetros utilizado para obtenção dos pós a partir da Rota 1. Estão apresentados a composição do pó obtido, a razão molar nominal dos reagentes precursores, temperatura/tempo a qual a solução foi mantida, coloração da solução e temperatura/tempo de T.T. do pó.....57

Tabela 3.2: Características dos filmes de $Cu_{2-x}S$ depositados por evaporação resistiva. Estão apresentados o pó precursor utilizado na evaporação, a estrutura cristalina do filme após evaporação, a composição do filme após T.T. e a espessura depositada.....58

Tabela 4.1: Valores de afinidade eletrônica (χ) e energia de *bandgap* $\left(E_{gap}\right)$ para os filmes individuais de SnO_2 e Cu_2S. Valores calculados para a heteroestrutura Cu_2S/SnO_2 de descontinuidade na banda de condução (ΔE_C), descontinuidade na banda de valência (ΔE_V) e diferença de energias entre a barreira para injeção de buracos e barreira para injeção de elétrons $(e\phi_{Bh} - e\phi_{Be})$.....92

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$Fig.$ = Figura

E_{gap} = Energia de *bandgap*

E_C = Energia da banda de condução

E_V = Energia da banda de valência

E_F = Energia do nível de Fermi

k = Vetor de onda

$Uv - Vis - NIR$ = Espectro Ultravioleta-Visível-Infravermelho próximo

CVD = *Chemical vapor deposition* (Deposição química de vapor)

$T.T.$ = Tratamento térmico

αCh = Estrutura cristalina monoclínica com fase baixa-calcocita

βCh = Estrutura cristalina hexagonal com fase alta-calcocita

Dg = Estrutura cristalina cúbica de face centrada com fase digenita

Dj = Estrutura cristalina ortorrômbica com fase djurillite

An =Estrutura cristalina ortorrômbica com fase anallite

Cv = Estrutura cristalina hexagonal com fase covelita

e = Carga do elétron

χ = Afinidade eletrônica

Φ = Função trabalho

Δ = Descontinuidade

V_{bi} = *Built in voltage* (Voltagem embutida)

PVD = *Physical vapor deposition* (Deposição física de vapor)

DRX = Difração de raios X

D = Distância interplanar

$\lambda =$ Comprimento de onda

$\theta =$ Ângulo incidente no experimento de difração de raios X

$x =$ Número inteiro, utilizado na Lei de Bragg

$k_\beta =$ Radiação beta

$\beta =$ Largura a meia altura do feixe difratado

$t =$ Tamanho médio dos cristalitos

$\varphi =$ Ângulo de Bragg

$P =$ Constante de proporcionalidade na equação de Debye-Scherrer

$TG =$ Termogravimetria

$DTA =$ Análise térmica diferencial

$DSC =$ Calorimetria exploratória diferencial

$MEV =$ Microscopia eletrônica de varredura

$\alpha =$ Coeficiente de absorção

$E =$ Energia do fóton

$h =$ Constante de Planck

$\upsilon =$ Frequência da radiação

$h\Omega =$ Energia do fônon

$d =$ Espessura do filme fino

$T =$ Transmitância

$\rho =$ Resistividade elétrica

$R =$ Resistência elétrica

$A =$ Área de seção transversal do filme

$L =$ Distância entre os contatos elétricos

$Z =$ Impedância

$X =$ Reatância

$j =$ Unidade imaginária

$\phi_B =$ Barreira Schottky

$Tab. =$ Tabela

$AFM =$ Microscopia de força atômica

$E_i =$ Energia de Fermi intrínseca do semicondutor

$E_{FM} =$ Energia de Fermi do metal

$E_{FS} =$ Energia de Fermi do semicondutor

$E_0 =$ Energia do nível de vácuo

$FTIR =$ Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

$J =$ Densidade de Corrente

$C =$ Constante

$U =$ Campo elétrico

$E_{io} =$ Energia de ionização do centro coulombico

$\Upsilon_{PF} =$ Coeficiente de Emissão Poole-Frenkel

$K =$ Constante de Boltzmann

$\Theta =$ Temperatura

$V_{d1} =$ Curvatura do lado n de uma junção *p-n*

$V_{d2} =$ Curvatura do lado p de uma junção *p-n*

$\phi_{Be} =$ Barreira para injeção de elétrons

$\phi_{Bh} =$ Barreira para injeção de buracos

$p =$ Densidade de buracos

$n =$ Densidade de elétrons

$n_i =$ Densidade de portadores intrínsecos

N_A = Concentração de impurezas aceitadoras

N_D = Concentração de impurezas doadoras

n_0 = Concentração de elétrons no equilíbrio térmico

p_0 = Concentração de buracos no equilíbrio térmico

SUMÁRIO

MOTIVAÇÃO 21
OBJETIVOS 21

CAPÍTULO 1: CONSIDERAÇÕES SOBRE OS MATERIAIS UTILIZADOS 21
1.1. METAIS, SEMICONDUTORES E ISOLANTES 22
1.2. SEMICONDUTORES INTRÍNSECOS E EXTRÍNSECOS 25
1.3. NATUREZA DAS TRANSIÇÕES EM SEMICONDUTORES 26
1.4. DIÓXIDO DE ESTANHO (SnO_2) 28
1.5. SULFETO DE COBRE ($Cu_{2-x}S$) 29
1.6. CONSIDERAÇÕES SOBRE A JUNÇÃO *p-n* 32
1.7. HETEROESTRUTURA $Cu_{2-x}S/SnO_2$ 35

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS EXPERIMENTAIS 36
2.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS 37
2.1.1. SOL-GEL 37
2.1.2. DIP-COATING 38
2.1.3. EVAPORAÇÃO RESISTIVA 39
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 41
2.2.1. ANÁLISE TÉRMICA 41
2.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) 42
2.2.2.1. ESTIMATIVA DO TAMANHO DOS CRISTALITOS (EQUAÇÃO DE DEBYE-SCHERRER) 44
2.2.3. MICROSCOPIA CONFOCAL 45
2.2.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) 46
2.2.5. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL 47
2.2.5.1. ESTIMATIVA DO *BANDGAP* ÓPTICO EM SEMICONDUTORES CRISTALINOS 48
2.2.6. CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS 49
2.2.6.1. FORMAÇÃO DA BARREIRA SCHOTTKY 51

CAPÍTULO 3: DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS 51
3.1. LIMPEZA DOS SUBSTRATOS 52

3.2. FILMES FINOS DE SnO_2 53
3.3. FILMES FINOS DE $Cu_{2-x}S$ 56
3.4. HETEROESTRUTURA $Cu_{2-x}S/SnO_2$ 58

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES 59
4.1. CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES DE SnO_2 60
4.1.1. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS 60
4.1.2. CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS 64
4.1.3. CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS 67
4.2. CARACTERIZAÇÕES DE $Cu_{2-x}S$ 72
4.2.1. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS 72
4.2.2. CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS 79
4.2.3. CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS 82
4.3. CARACTERIZAÇÕES DA JUNÇÃO *p-n* $Cu_{2-x}S/SnO_2$ 84
4.3.1. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS 84
4.3.2. CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS 86
4.3.3. CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS 86

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES 94
5.1. CONCLUSÕES SOBRE OS FILMES DE SnO_2 95
5.2. CONCLUSÕES SOBRE O $Cu_{2-x}S$ 96
5.3. CONCLUSÕES SOBRE A JUNÇÃO *p-n* Cu_2S/SnO_2 97
5.4. PERSPECTIVAS FUTURAS 98

CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS – ARTIGOS PUBLICADOS 99
ARTIGOS SUBMETIDOS 99
REFERÊNCIAS 100

APÊNDICE A: ENERGIA DE URBACH 107

MOTIVAÇÃO

O envolvimento no estudo de heteroestruturas baseadas em junção *p-n* de semicondutores é decorrente do potencial de aplicação tecnológica em dispositivos eletrônicos. Em especial, a ideia da combinação de dióxido de estanho (SnO_2) com sulfeto de cobre surgiu devido a um trabalho encontrado na literatura (GHIMBEU et al., 2008) onde os autores relatam que filmes finos de SnO_2 dopados com cobre possuem aplicação como sensor de gases poluentes, como o sulfeto de hidrogênio (H_2S). A seletividade da amostra foi determinada pelo aumento na condutividade do SnO_2 quando posto em contato com esse gás, devido a transformação do Cu em sulfeto de cobre ($Cu_{2-x}S$). Daí surgiu a ideia de se estudar a combinação de $Cu_{2-x}S$ diretamente com SnO_2, cuja potencialidade para aplicação em dispositivos pode ser apreciada neste trabalho.

Ainda durante minha iniciação científica (2016-2018), foram realizados estudos onde filmes de dióxido de estanho dopados com Eu^{3+} e sulfeto de cobre foram acoplados na forma de heteroestrutura $SnO_2/Cu_{1,8}S/SnO_2$, e resultados interessantes como alta capacitância e alto índice de histerese, obtidos através de voltametria cíclica, foram obtidos. Sendo assim, sentimos a necessidade de um estudo mais aprofundado acerca da junção *p-n* baseadas nesses dois materiais, para melhor avaliar os fenômenos decorrentes das possíveis heteroestruturas desses óxidos, como também avaliar como as propriedades do dispositivo variam com as diversas fases existentes do $Cu_{2-x}S$

OBJETIVOS

1) Investigação das propriedades morfológicas, ópticas e elétricas de filmes finos individuais de SnO_2 e $Cu_{2-x}S$ ($0 \leq x \leq 1$), visando a potencial aplicação em dispositivos eletrônicos.
2) Estudo das propriedades morfológicas, ópticas e elétricas da junção *p-n* gerada com a formação da heteroestrutura Cu_2S/SnO_2, visando aplicações em dispositivos eletrônicos, particularmente como diodos.

CAPÍTULO 1

CONSIDERAÇÕES SOBRE OS MATERIAIS UTILIZADOS

Neste capítulo estão apresentadas considerações sobre as propriedades com interesse científico e tecnológico dos materiais utilizados neste trabalho: sulfeto de cobre ($Cu_{2-x}S$) e dióxido de estanho (SnO_2). Também estão abordadas as principais características de materiais semicondutores, comparando sua natureza de condução com as de materiais condutores e isolantes. Por fim, está apresentado um panorama sobre a junção *p-n* entre semicondutores, especialmente ao que diz respeito a formação da região de depleção.

1.1. METAIS, SEMICONDUTORES E ISOLANTES

Metais, semicondutores e isolantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura eletrônica (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2011). A Fig. 1.1 mostra um diagrama esquemático simplificado de energias para materiais metálicos, semicondutores e isolantes em 0 K. As regiões destacadas em rosa referem-se a banda de valência dos materiais, enquanto as em ciano representam a banda de condução.

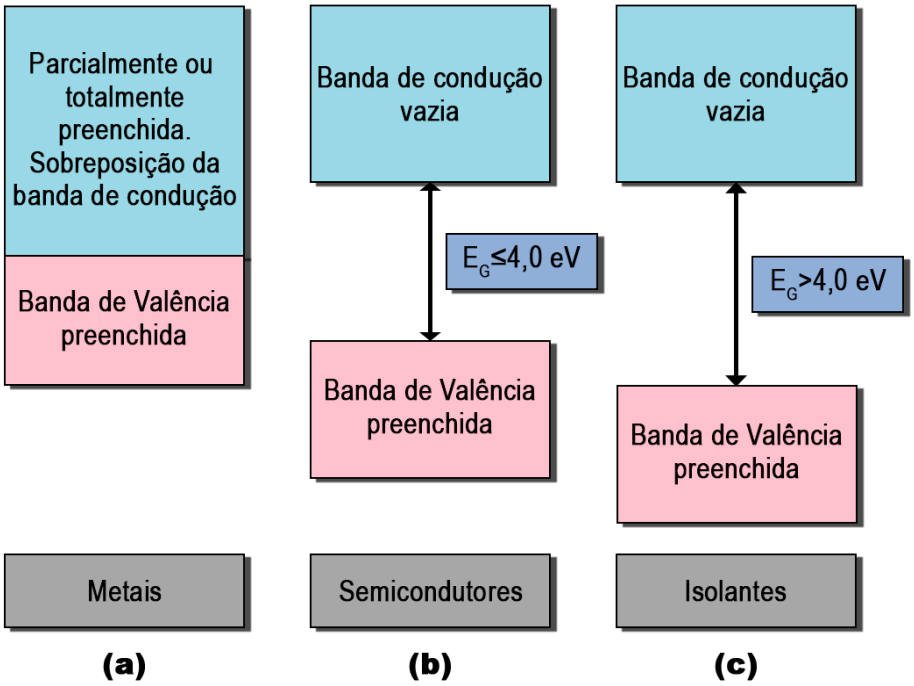

Figura 1.1: Diagrama de energias em 0 K para **(a)** metais, **(b)** semicondutores e **(c)** isolantes. Nos metais, a banda de condução é totalmente ou parcialmente preenchida, havendo sobreposição de suas bandas de valência e condução. Nos semicondutores, as bandas de valência e condução são separadas por uma energia de *bandgap* ≤4,0 eV, enquanto para os isolantes esta energia é >4,0 eV (adaptado de ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2011).

Os metais são materiais que possuem alta condutividade, havendo sobreposição da banda de valência e da banda de condução, devido às ligações metálicas, que são não direcionais, de modo que os elétrons estão livres para fazer a condução (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2011). Por outro lado, quando a temperatura de materiais metálicos é aumentada, sua condutividade tende a diminuir, uma vez que há uma diminuição na mobilidade dos elétrons, devido ao movimento de vibração da rede aumentar com a temperatura (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2011; CALLISTER JR., 2007) .

Enquanto os metais possuem sobreposição das bandas de condução e valência, estas são separadas por uma energia relativamente pequena (≤ aprox. 4,0 eV) em materiais semicondutores (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2011; CALLISTER JR., 2007). Essa energia é chamada de gap de energia ou *bandgap* (E_{gap}). Em 0 K, os níveis de energia da banda de valência estão completamente preenchidos, enquanto os da banda de condução estão vazios. Isto acontece porque os estados de menor energia para os elétrons estão na banda de valência. Os elétrons da banda de valência não estão livres para condução, pois estão sendo utilizados para ligações químicas no material (CALLISTER JR., 2007). Sendo assim, a excitação desses

elétrons necessita de energia térmica, induzindo ligações químicas incompletas na banda de valência e uma concentração de elétrons livres na banda de condução. Conforme a temperatura de desses materiais é aumentada, mais elétrons adquirem a possuir energia suficiente para desocupar a banda de valência e passar para a banda de condução. Assim, diferente dos metais, a condutividade de semicondutores aumenta com a temperatura (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2011; CALLISTER JR., 2007). Estes elétrons que foram excitados deixam estados desocupados na banda de valência, chamados de buracos. Na aplicação de um campo elétrico, quando um elétron se move para preencher este buraco, por sua vez, outro buraco é criado. Deste modo, os buracos agem como portadores de cargas carregados positivamente (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2011). Sendo assim, a corrente elétrica em materiais semicondutores pode ser conduzida por movimentos de elétrons e buracos. Outra característica essencial de materiais semicondutores é que são materiais cujas propriedades ópticas e elétricas são sensíveis à radiação e temperatura, além de poderem ser moduladas pela adição de impurezas. Materiais semicondutores são utilizados em diversos dispositivos eletrônicos, como em diodos, diodos emissores de luz (LEDs) e transistores (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2011; CALLISTER JR., 2007).

Materiais isolantes são materiais que possuem alta resistividade (muitos isolantes possuem resistividade maior que 10^{14} Ω.cm) (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2011), ou baixa condutividade, características geralmente apresentadas por materiais cerâmicos e poliméricos (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2011; CALLISTER JR., 2007). Também são materiais importantes para dispositivos eletrônicos devido a sua característica dielétrica, pois quando polarizados, promovem a separação de cargas carregadas positivamente e negativamente, sendo amplamente utilizados em dispositivos de armazenamento de cargas, como capacitores (CALLISTER JR., 2007). Essa característica dielétrica pode ser rompida em altas temperaturas ou altas tensões, quando energia suficiente é fornecida para que os átomos do isolante sejam ionizados (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2011). Transistores e capacitores são exemplos de dispositivos eletrônicos que utilizam materiais isolantes em sua fabricação. A principal diferença entre os isolantes e os semicondutores é que a energia de *bandgap*, que separa a banda de condução da banda de valência, é maior para materiais isolantes (> aprox. 4,0 eV) (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2011; CALLISTER JR., 2007). Isso significa que é preciso fornecer uma energia maior do que a fornecida para semicondutores para promover elétrons da banda de valência para a banda de condução e estes possam passar a conduzir.

1.2. SEMICONDUTORES INTRÍNSECOS E EXTRÍNSECOS

Materiais semicondutores podem ainda ser separados em dois grupos: semicondutores intrínsecos e semicondutores extrínsecos. Semicondutores intrínsecos são substâncias puras, ou seja, não possuem nenhuma espécie de impurezas. Em temperatura ambiente, possuem uma estrutura de bandas semelhante a apresentada na Fig. 1.1(b), ou seja, a energia térmica na temperatura ambiente faz com que alguns elétrons da banda de valência de semicondutores intrínsecos sejam excitados para banda de condução, deixando um número igual de buracos na banda de valência. A 0 K, todos os estados com energia abaixo do nível de Fermi estão ocupados, e todos estados com energia acima estão desocupados. Entende-se por energia de Fermi a energia na qual a probabilidade de encontrar um elétron é igual a 1/2 (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2011). Conforme a temperatura aumenta, a probabilidade de encontrar estados ocupados em energias ligeiramente acima do nível de Fermi também aumenta, da mesma forma que aumenta a probabilidade de encontrar estados desocupados em energias ligeiramente abaixo do nível de Fermi. Neste tipo de semicondutor, a energia de Fermi é localizada exatamente no centro do *bandgap*, ou seja, com valor médio entre a energia da banda de valência e a banda de condução, o que significa que a concentração de elétrons livres e buracos são iguais (KASAP, 2006). Por outro lado, o comportamento elétrico de semicondutores extrínsecos é determinado por impurezas (dopagem) que, quando presentes no material, introduzem excesso de elétrons (impurezas doadoras), tornando o semicondutor tipo-*n*, ou excesso de buracos (impurezas aceitadoras) tornando o semicondutor tipo-*p* (KASAP, 2006; SZE; NG, 2006). Os elétrons em excesso são fracamente ligados quimicamente, de modo que uma pequena energia é suficiente para excitá-los para a banda de condução. Em semicondutores tipo-*n*, a energia térmica fornecida pela temperatura ambiente é suficiente para excitar um grande número de elétrons das impurezas doadoras, que constituem níveis de energia com densidades de estado localizadas nas proximidades da banda de condução (há também uma excitação de portadores intrínsecos – elétrons e buracos nas bandas de valência e de condução, porém, em uma quantidade muito inferior) (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2011; CALLISTER JR., 2007). Desta forma, o número de elétrons na banda de condução excede o número de buracos da banda de valência. Assim, em semicondutor tipo-*n*, os elétrons são portadores majoritários em virtude de sua densidade (ou concentração), enquanto os buracos são portadores minoritários (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2011; CALLISTER JR., 2007). Além disso, o nível de Fermi em semicondutores tipo-*n* é deslocado para próximo da banda de condução, indicando uma maior concentração de elétrons (SZE; NG, 2006). Para um

semicondutor tipo-*p*, o raciocínio é semelhante, ou seja, a condução é feita majoritariamente por buracos, que ficam em excesso, e o nível de Fermi é deslocado para próximo da banda de valência, indicando uma maior concentração de buracos (SZE; NG, 2006).

Para melhor visualizar as diferenças entre semicondutores intrínsecos e extrínsecos, Fig. 1.2 mostra de modo simplificado a distribuição de elétrons e buracos para semicondutores intrínsecos, semicondutores tipo-*n* e semicondutores tipo-*p*, bem como a posição do nível de Fermi para cada um deles.

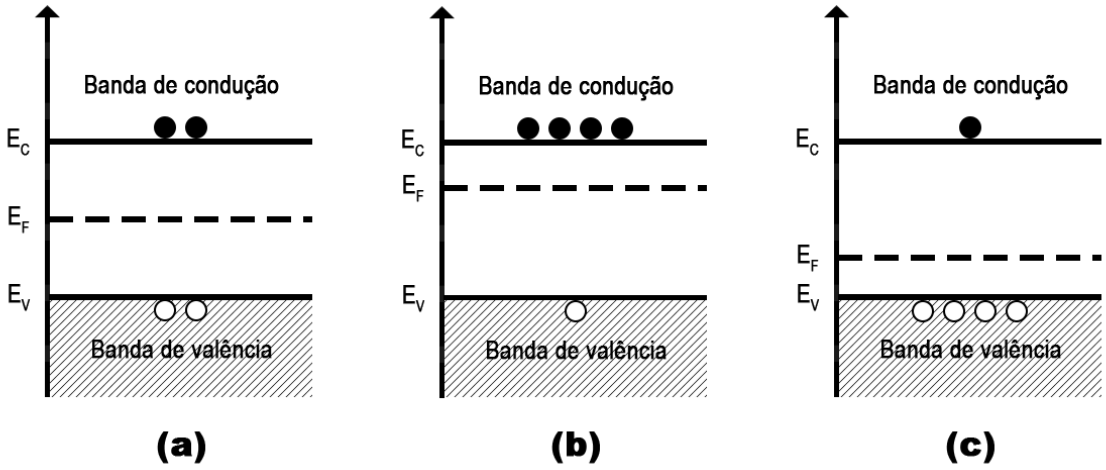

Figura 1.2: Diagrama de energias simplificado para **(a)** um semicondutor intrínseco, **(b)** um semicondutor tipo-*n* e **(c)** para um semicondutor tipo-*p*. A posição do nível de Fermi é no ponto médio entre a banda de condução e banda de valência para o semicondutor intrínseco, deslocado para próximo da banda de condução para o semicondutor tipo-*n* e deslocado para próximo da banda de valência para o semicondutor tipo-*p* (adaptado de SZE; NG, 2006).

1.3. NATUREZA DAS TRANSIÇÕES EM SEMICONDUTORES

As duas principais formas de transição de elétrons excitados da banda de valência para a banda de condução são as transições diretas e transições indiretas. O estado de energia mínima na banda de condução e o estado de energia máxima na banda de valência são caracterizados por um momento de cristal (vetor k) na zona de Brillouin (PANKOVE, 1975). A transição é chamada de direta se o vetor k for o mesmo no topo da banda de valência e na base da banda de condução. Por outro lado, se os vetores k forem diferentes, temos um semicondutor com transição de *bandgap* indireta. Está situação pode ser observada na Fig. 1.3.

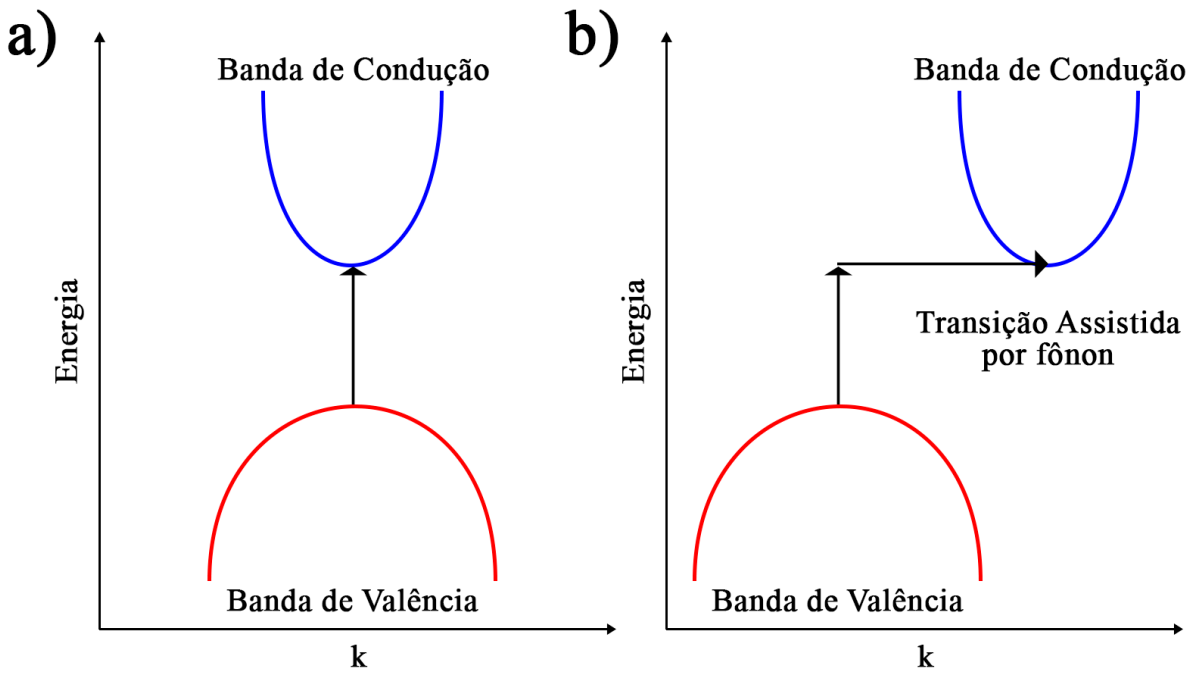

Figura 1.3: Gráfico simplificado de energia em função do vetor de onda (k) para semicondutores de **(a)** *bandgap* de transição direta e **(b)** *bandgap* de transição indireta (adaptado de PANKOVE, 1975).

Nos semicondutores de *gap* direto, os elétrons da banda de valência podem ser excitados diretamente para a banda de condução por um fóton, cuja energia deve ser maior do que o *bandgap* do material. Quando o elétron excitado volta para a banda de valência, elétrons e buracos se combinam e liberam o excesso de energia na forma de fóton (este processo é chamado de recombinação radiativa) (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2011; PANKOVE, 1975). Semicondutores de *bandgap* direto são amplamente utilizados em dispositivos optoeletrônicos, como por exemplo, para fabricação de diodos emissores de luz (LEDs) de diferentes cores e lasers (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2011).

Já em semicondutores de *gap* indireto, a transição dos elétrons para a banda de valência não pode ocorrer sem que haja uma mudança no momento (PANKOVE, 1975). O momento da rede cristalina é conservado através da absorção ou emissão de fonôns (*quantum* de energia de vibração da rede cristalina) (PANKOVE, 1975). Para que a recombinação radiativa ocorra nesse tipo de transição, também é necessária a emissão ou absorção de fônons, de modo que o momento do fônon seja igual a diferença entre o momento do elétron e o momento do buraco (PANKOVE, 1975). Entretanto, o envolvimento de fônons torna esse processo muito menos provável de acontecer (PANKOVE, 1975). Ao invés disto, os elétrons e buracos se recombinam

para produzir calor que é dissipado no material (este processo é chamado de recombinação não-radiativa) (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2011).

1.4. DIÓXIDO DE ESTANHO (SnO_2)

Dióxido de estanho (SnO_2) é um semicondutor tipo-*n*, mesmo sem dopagem, devido à presença de defeitos com características doadoras, uma vez que vacâncias de oxigênio e átomos de estanho intersticiais, introduzidas durante seu processamento, liberam elétrons para a banda de condução, ou seja, agem como doadores de elétrons na matriz (XU et al., 2012). Esse semicondutor óxido possui *bandgap* largo com valor entre 3,6 e 4,0 eV (LUO et al., 2006; MORAIS; SCALVI, 2007). Com relação a transição eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução do dióxido de estanho, alguns autores a consideram o *bandgap* de natureza direta (JAVAID et al., 2015; ZHOU et al., 2014), porém uma busca na literatura mostra que esse é um tópico controverso, pois há estudos que afirmam que essa transição também pode ser considerada do tipo indireta (KIM et al., 2018; OMRAN; HUSSIAN, 2015). Essa discussão sobre o tipo de transição ocorre devido à complexidade do diagrama de bandas deste material.

Filmes finos de SnO_2 tornaram-se tecnologicamente importantes por possuírem uma alta transparência (comparados com outros óxidos) na região do visível, na faixa acima de 90%, podendo apresentar alta condutividade elétrica, dependendo da técnica de deposição, além de boa estabilidade química e mecânica e uma forte interação com espécies adsorvidas (CARDOSO; LONGO; DE PAOLI, 2005). Sua estrutura cristalina é tetragonal, sendo que a cela unitária contém seis átomos, dois de estanho e quatro de oxigênio (BATZILL; DIEBOLD, 2005), como mostrado na Fig. 1.4. Há uma grande área de aplicação deste material, como conversores fototérmicos de energia solar (IGBINOVIA; ILENIKHENA, 2010), sensores de gás (BAMSAOUD et al., 2011), dispositivos optoeletrônicos (RAVARO; SCALVI; BORATTO, 2015) e vários outros.

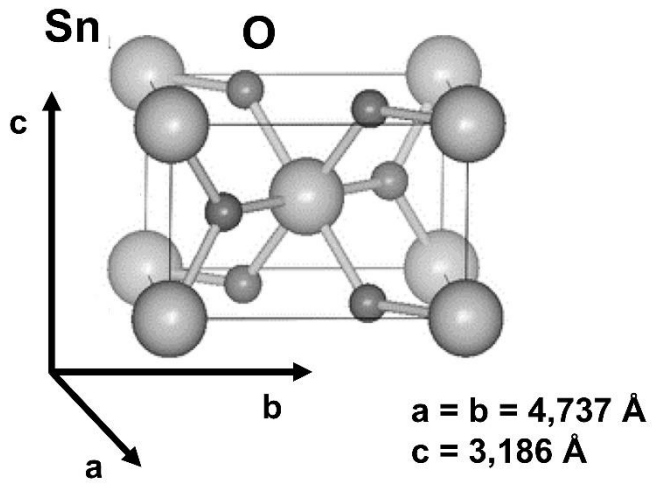

Figura 1.4: Diagrama esquemático da cela unitária tetragonal de SnO_2. Os parâmetros de rede estão indicados na imagem.

A escolha da rota da síntese de filmes finos de SnO_2 é de vital importância nas propriedades do filme, principalmente se, através da rota, for possível otimizar parâmetros fundamentais, tais como composição do filme, cristalinidade, tamanho das partículas e transparência. Em geral, as propriedades dos filmes finos são fortemente influenciadas pela escolha do método de preparação. Uma variedade de técnicas tem sido empregada para depositar filmes de dióxido de estanho (DAS; JAYARAMAN, 2014). A técnica *sol-gel dip-coating* é um método simples e de custo relativamente baixo para a deposição de filmes finos de óxidos. Essa técnica tem se mostrado de alto controle quanto a qualidade da deposição de filmes finos de SnO_2, já que, com ela, é possível controlar taxas relativas de condensação e evaporação, pressão capilar e velocidade de retirada do substrato (BRINKER et al., 1991). Além disso, essa técnica permite a deposição de quantas camadas forem desejadas, dependendo da aplicação, e submeter a tratamento térmicos adequados, possibilitando o controle da densidade, da espessura e da morfologia do filme. Mais detalhes sobre a técnica *sol-gel dip-coating* será apresentado no capítulo 2.

1.5. SULFETO DE COBRE ($Cu_{2-x}S$)

Nas últimas décadas, o sulfeto de cobre ($Cu_{2-x}S$) tem sido foco de intenso interesse, como um importante semicondutor, devido a suas propriedades ópticas, eletrônicas, físicas e químicas (DHASADE et al., 2015). Sulfetos de cobre são encontrados sob diferentes composições e fases, variando de fases ricas em cobre para fases ricas em enxofre. As fases

identificadas para o sulfeto de cobre são as calcocita (Cu_2S), djurleite ($Cu_{1,97}S$), digenita ($Cu_{1,8}S$), anilita ($Cu_{1,75}S$), geerite ($Cu_{1,6}S$), espionkopita ($Cu_{1,4}S$), yarrowite ($Cu_{1,2}S$) e covelita (CuS) (ROY; SRIVASTAVA, 2015). As oito fases podem ainda ser divididas em três grupos de acordo com o empacotamento do enxofre na rede. Sendo assim, temos as estruturas cristalinas: cubica de face centrada (anilita e digenita), hexagonal de face centrada (djurleite e calcocita) e uma combinação de hexagonal de face centrada e ligações covalentes dos átomos de enxofre (covelita) (ROY; SRIVASTAVA, 2015). As estruturas cristalinas das fases yarrowite, espionkopita e geerite ainda não foram bem determinadas devido à complexidade de suas estruturas (ROY; SRIVASTAVA, 2015).

Todas as formas do sulfeto de cobre são semicondutores tipo-*p* devido a vacâncias de cobre na sua rede, independente das fases serem ricas em cobre ou enxofre (ROY; SRIVASTAVA, 2015). Porém, suas propriedades são dependentes de sua fase. Os valores de *bandgap* são maiores em fases ricas em enxofre, conforme pode ser observado para valores de Cu_2S (1,1-1,4 eV), $Cu_{1,8}S$ (1,5 eV) e CuS (~2,0 eV) (ROY; SRIVASTAVA, 2015). O aumento no valor do *bandgap* pode ser explicado através do efeito Burstein-Moss (BURSTEIN, 1954; MOSS, 1954), uma vez que os portadores livres (buracos), resultante das vacâncias de cobre, ocupam o topo da banda de valência do material, levando a um aumento no *gap* óptico. Até o ano de 2007, a transição do *gap* do $Cu_{2-x}S$ era considerada do tipo direta e indireta, devido ao aparecimento de duas bandas de absorção, uma na região UV-Vis e outra na região do infravermelho próximo (NIR) (ZHAO; BURDA, 2012). Lukaschev et al. (2007), posteriormente apoiado por Zhao e Burda (2012), sugerem a não existência da transição indireta, por meio de cálculos teóricos, a partir dos quais foi possível concluir que o coeficiente de absorção do sulfeto de cobre é duas ordens de grandezas maior do que os valores tipicamente encontrados para semicondutores de *bandgap* indireto (LUKASHEV et al., 2007; ZHAO; BURDA, 2012).

As aplicações do $Cu_{2-x}S$ são diversas e altamente dependentes de sua fase. Possui aplicações potenciais como absorvedor de radiação solar e como material de cátodo em baterias recarregáveis de lítio. Na forma de filmes finos, são considerados materiais promissores para conversão de energia (PATIL et al., 2018), tendo encontrado atenção iminente no revestimento de células de controle solar, sensor de gás de amônia à temperatura ambiente, célula solar sensibilizada por corantes (CHAKI; DESHPANDE; TAILOR, 2014), dispositivos de comutação de memória (CONGIU et al., 2016b), decomposição fotocatalítica de poluentes

orgânicos, além de aplicações biomédicas *in vitro* e *in vivo*, como biossensor para DNA, análise de alimentos, biorreator de monitoramento, entre outros.

Atualmente, diferentes métodos de síntese estão sendo utilizados para a deposição de filmes finos de $Cu_{2-x}S$, tais como deposição de vapor químico (*chemical vapor deposition* - CVD), *sputtering* (PATIL et al., 2018) e evaporação resistiva, sendo esta última a escolhida para deposição de filmes finos desse material neste trabalho. Detalhes sobre a deposição de filmes finos através de evaporação resistiva serão apresentados no capítulo 2.

A composição dos pós produzidos neste trabalho foi controlada a partir da razão molar entre o material precursor do cobre e o material precursor enxofre, além da temperatura de tratamento térmico (T.T.) destes pós, como detalhado no capítulo 2. Para melhor controle das fases obtidas, tomou-se como referência o diagrama de fases do sulfeto de cobre apresentado na Fig. 1.5. Na Figura, αCh representa a estrutura monoclínica com a fase baixa-calcocita, βCh a estrutura hexagonal com alta-calcocita, Dg a estrutura cúbica de face centrada (fcc) na fase digenito, Dj a estrutura ortorrômbica com fase djurillite, An estrutura ortorrômbica anallite e, por fim, Cv é a estrutura hexagonal com fase covelita.

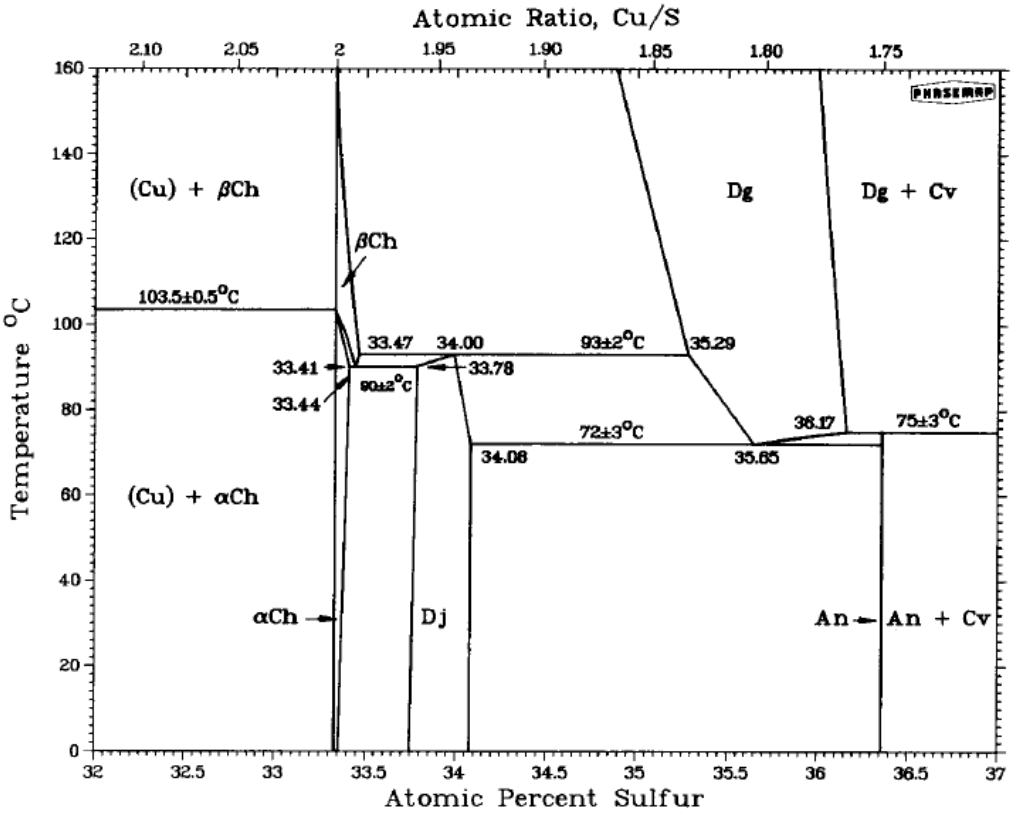

Figura 1.5: Diagrama de Fases para o $Cu_{2-X}S$, de 0 a 160 °C e da razão de Cu:S de 1,7 a 2,1 (CHAKRABARTI; LAUGHLIN, 1983).

O objetivo inicial da proposta deste trabalho era obtenção e caracterização das cinco fases do $Cu_{2-x}S$ com estrutura cristalina bem definidas, ou seja: covelita (CuS), anallite ($Cu_{1,75}S$), digenito ($Cu_{1,8}S$), djurilite ($Cu_{1,95}S$) e calcocita (Cu_2S), bem como a combinação de cada uma delas em heteroestruturas de multicamadas com SnO_2 e suas caracterizações elétricas, ópticas e estruturais. Entretanto, nem todas essas fases foram obtidas, porém algumas foram obtidas com sucesso. Em trabalho anterior, verificou-se que a heteroestrutura $SnO_2/Cu_{1,8}S/SnO_2$ trouxe propriedades elétricas interessantes para o dispositivo formado, como uma alta densidade de corrente, acompanhado de um alto índice de histerese e um comportamento predominantemente capacitivo para uma faixa de frequência de trabalho de 10^2 a 10^6 Hz. Essas características mostraram que o dispositivo possui potencial aplicação como supercapacitor (LIMA et al., 2018). A fase digenito ($Cu_{1,8}S$) foi escolhida naquela oportunidade apenas pela facilidade de obtenção. Neste trabalho, além de apresentar rotas e parâmetros utilizados para obtenção de quatro fases diferentes de $Cu_{2-x}S$, estudou-se as propriedades da junção SnO_2/Cu_2S, discutindo as propriedades morfológicas, ópticas e elétricas da heteroestrutura, visando sua potencial aplicação como dispositivos eletrônicos, especialmente diodos.

1.6. CONSIDERAÇÕES SOBRE A JUNÇÃO *p-n*

O entendimento sobre a junção *p-n* é fundamental para as discussões dos resultados que serão mostrados neste trabalho, uma vez que, como já mencionado, o dióxido de estanho é um semicondutor tipo-*n*, enquanto o sulfeto de cobre é um semicondutor tipicamente tipo-*p*. Sendo assim, ao formarmos a heteroestrutura, estaremos trabalhando com uma junção *p-n* de semicondutores.

Num dispositivo semicondutor é possível a existência de uma região tipo- *p* e uma região tipo-*n*, separadas por uma fina camada de transição (região de depleção), formando o que chamamos de junção *p-n*. As propriedades adquiridas por essa junção são utilizadas em, praticamente, todos os dispositivos eletrônicos.

Para entendermos o que ocorre na junção em equilíbrio, primeiramente, vamos considerar a regiões *p* e *n* fisicamente separadas, como mostrada na Fig. 1.6. Nesta situação, o nível de Fermi do semicondutor tipo *n* está próximo da base da banda de condução, enquanto, para o semicondutor do tipo *p*, o nível de Fermi está mais próximo do topo da banda de valência.

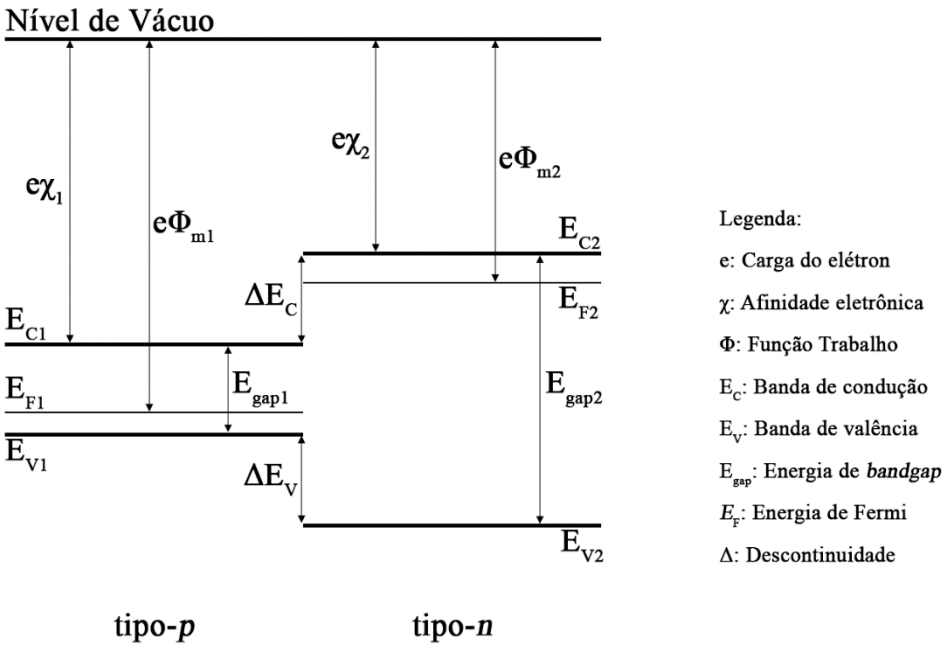

Figura 1.6: Diagrama de bandas de energias para dois semicondutores isolados e com diferentes energias de *bandgap*. Na ilustração, o semicondutor tipo-*n* é de maior *bandgap* (nível de Fermi mais próximo da banda de condução) (adaptado de SZE; NG, 2006).

Então, ao juntar os dois materiais, formamos a junção *p*-*n*. Nesta situação, como o semicondutor tipo *n* possui excesso de elétrons em relação à concentração de buracos, há uma difusão de elétrons do lado *n* para o lado *p*. Da mesma maneira, ocorre difusão de buracos do lado *p* para o *n*. As camadas de carga criadas pela difusão de elétrons e buracos estabelecem, por sua vez, um campo elétrico dirigido de *p* para *n*, empurrando os buracos de volta para o lado *p* e os elétrons para o lado *n*, até se atingir o estado estacionário. No equilíbrio, o campo elétrico criado nas proximidades da junção corresponde a uma diferença de potencial V_{bi} (*built in voltage*), que impede a difusão aparente de elétrons e buracos, ou seja, nessas condições, as difusões se processam simultaneamente a uma mesma velocidade. Devido ao formato deste potencial na interface, tem-se uma barreira de potencial. Essa barreira de potencial é o fenômeno físico mais importante que ocorre na junção *p*-*n*, sendo o principal responsável por suas características elétricas.

Além disso, a formação da barreira de potencial na junção traz implicações importantes nos níveis de energia da junção. De modo simplificado pode-se dizer que a diferença entre as energias da banda de condução do lado *n* e do lado *p* é o valor do potencial V_{bi}. Isto quer dizer que, após a junção ser formada, as referências para os níveis de energia dos lados *p* e *n* se ajustam de maneira que as diferenças das energias da banda de condução e de valência entre os

dois lados seja igual a V_{bi}. Esta alteração nos níveis de energia é decorrente de que o nível de Fermi deve ser o mesmo dos dois lados da junção, já que a igualdade do nível ao longo da junção é a condição de equilíbrio termodinâmico (REZENDE, 2004). A junção *p*-*n* entre dois semicondutores, e a alteração nos níveis de energia decorrentes da igualdade do nível de Fermi pode ser vista na Fig. 1.7.

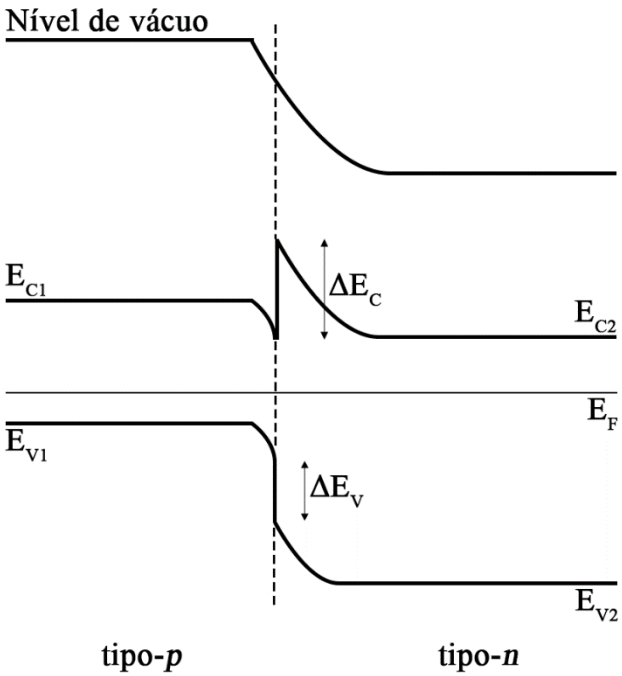

Figura 1.7: Diagrama de bandas de energias para junção de semicondutores do tipo *p*-*n*. Na Figura, é possível observar os deslocamentos da camada de valência e da banda de condução, bem como a igualdade do nível de Fermi entre os dois materiais (adaptado de SZE; NG, 2006).

A junção *p*-*n* pode ainda ser submetida a aplicação de um potencial externo, com polarização direta ou em uma polarização reversa.

Com a aplicação de um potencial externo na polarização direta, os níveis de Fermi dos semicondutores não são mais alinhados, deslocando o semicondutor tipo-*n* para cima em relação ao tipo-*p*, como pode ser visto na Fig. 1.8(a), fazendo com que haja uma redução da barreira para a injeção de elétrons do lado n para o lado p, o que gera uma corrente no circuito.

Em contra partida, no sentido reverso, o potencial externo aplicado a junção está na mesma direção do potencial de contato, ou seja, o lado p está conectado ao terminal negativo, enquanto o lado n está ligado ao positivo. O efeito desta polarização é um aumento da largura

da região de depleção, já que a maioria dos portadores são atraídos pelo potencial externo, o que também causa um deslocamento nos níveis de Fermi dos semicondutores, como mostrado na Fig. 1.8(b). Neste caso, barreira passa a ser maior e a corrente é insignificante neste sentido. A Fig. 1.8(c) apresenta uma curva característica I × V típica de uma junção *p-n* de semicondutores, conforme as discussões apresentadas acima.

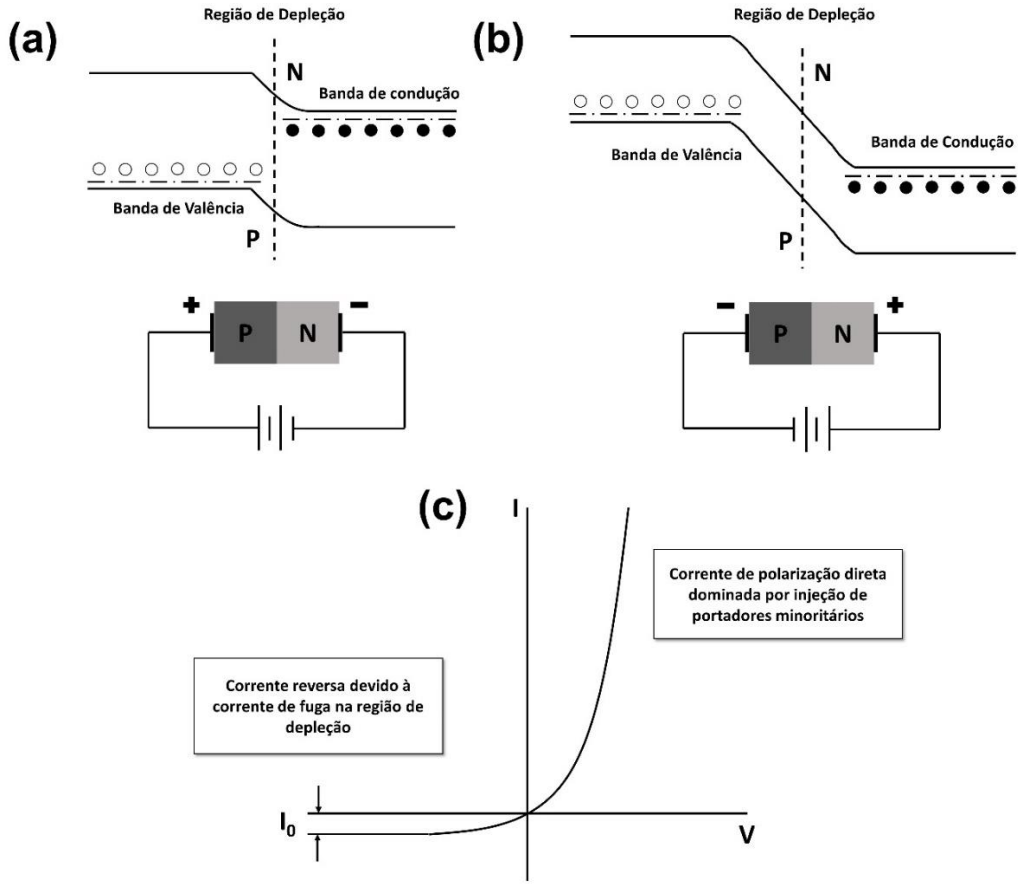

Figura 1.8: Diagrama mostrando a posição relativa do nível de Fermi e dos portadores para junção *p-n* sob aplicação de um potencial externo. **(a)** Polarização direta e **(b)** polarização reversa (adaptado de KASAP, 2006). **(c)** Curva I × V característica de um dispositivo baseado em uma junção *p-n* (adaptado de MISHRA; SINGH, 2007).

1.7. HETEROESTRUTURA $Cu_{2-x}S/SnO_2$

A formação da junção *p-n* a partir de uma heteroestrutura com dióxido de estanho e sulfetos de cobre, até onde sabemos, é um trabalho inédito na literatura. A ideia da combinação de SnO_2 com $Cu_{2-x}S$, conforme já mencionado, nasceu de um trabalho reportado na literatura (GHIMBEU et al., 2008) em que a dopagem de SnO_2 com Cu leva a uma melhor aplicação em

sensores de gás, aumentando a sensibilidade a sulfeto de hidrogênio (H_2S) e melhorando a seletividade para CO_2, H_2 e C_2H_5OH. No referido trabalho, o Cu reage com o S e é convertido em CuS quando em contato com H_2S, fazendo com que a resposta do SnO_2 para este gás sulfuroso seja significativamente melhorada. A melhoria do transporte elétrico e a resposta do sensor de gás é devido à combinação de SnO_2 com CuS. Sendo assim, esta conclusão direcionou a proposta da combinação destes dois materiais conforme é reportado aqui, visando o aprimoramento das propriedades elétricas pela combinação desses filmes para aplicações eletrônicas. Além disso, conforme já mencionado, verificou-se anteriormente (LIMA et al., 2018) que a heteroestrutura na forma $SnO_2/Cu_{1,8}S/SnO_2$ apresenta características capacitivas, com potencial aplicação em capacitores eletroquímicos (supercapacitores).

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo estão apresentados os fundamentos experimentais para a deposição e caracterização das amostras utilizadas neste trabalho. A técnica *sol-gel dip-coating* foi utilizada para a deposição de filmes finos de SnO_2, enquanto os filmes finos de $Cu_{2-x}S$ e dos contatos metálicos de In e Al foram depositados por evaporação resistiva. A caracterização dos materiais foi feita a partir das técnicas: Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de Transmitância Ultravioleta – Visível – Infravermelho próximo (UV-vis-NIR), Microscopia Confocal, Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIS) e Corrente x Tensão (I × V).

2.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

2.1.1. SOL-GEL

O processo *sol-gel* utiliza compostos inorgânicos ou orgânicos metálicos como precursores (BRINKER et al., 1991). Em solventes aquosos ou orgânicos, esses compostos passam por hidrólise e são condensados para formar polímeros inorgânicos compostos de ligações M-O-M (BRINKER et al., 1991). Para compostos inorgânicos, a hidrólise prossegue pela remoção do próton de um *aquo-íon* (íon complexo que contém uma ou mais moléculas de água) para formar M–OH ou M=O (BRINKER et al., 1991).

Sol-gel é um processo químico para preparação de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido (*sol*) e, posteriormente, a formação de um material de fase dupla de um corpo sólido permeado por um solvente (*gel*) (HODES, 2002; KIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995). Quando esse solvente é removido, o *gel* pode ser convertido para um xerogel através de uma secagem a pressão ambiente, ou para um aerogel se for seco acima de uma pressão e temperatura críticas (HODES, 2002; KIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).

A transição *sol-gel*, também chamada de gelatinização, se inicia com a formação de fragmentos sólidos que se espalham por todo o *sol* (HODES, 2002; KIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995). Inicialmente, temos um sistema constituído de partículas dispersas, que resultam do monômero hidrolisado. As partículas dispersas, ao se ligarem, formam pequenas cadeias ramificadas tridimensionais e regiões de *microgel* que não decantam. Quando as regiões assim estruturadas atingem, aproximadamente, metade do volume total, o sistema passa a apresentar um comportamento elástico e sua viscosidade tende ao infinito (HODES, 2002; KIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995). Neste ponto, há a transição de *sol* para *gel*. A partir daí, as regiões estruturadas passam a crescer conjuntamente, até que ocupe todo o volume do sistema.

2.1.2. DIP-COATING

No processo de *dip-coating* (revestimento por imersão), normalmente um substrato é imergido e emergido verticalmente em um *sol* precursor, utilizando uma velocidade controlada, para que haja a formação de um filme em sua superfície. A deposição do filme inorgânico acontece à medida que o precursor inorgânico é rapidamente percolado na superfície do substrato e o excesso sofre drenagem gravitacional. Após a emersão, o substrato passa por uma secagem em ar acompanhada por reações de condensação (BRINKER et al., 1991). Além disso, uma calcinação é feita entre cada camada depositada, seguido de um T.T. final para que haja a remoção total do solvente e cristalização do material (BRINKER et al., 1991).

A técnica *sol-gel dip-coating* é um método simples e de custo relativamente baixo para a deposição de filmes finos de óxidos. Essa técnica tem se mostrado de alto controle quanto a qualidade da deposição de filmes finos de SnO_2, já que, com ela, é possível controlar taxas relativas de condensação e evaporação, pressão capilar e velocidade de retirada do substrato (BRINKER et al., 1991). Além disso, essa técnica permite a deposição de quantas camadas forem desejadas, dependendo da aplicação, e submeter a tratamentos térmicos adequados, possibilitando o controle da densidade, espessura e morfologia do filme. A Fig. 2.1 ilustra o processo de deposição de filmes pela técnica *sol-gel dip-coating*.

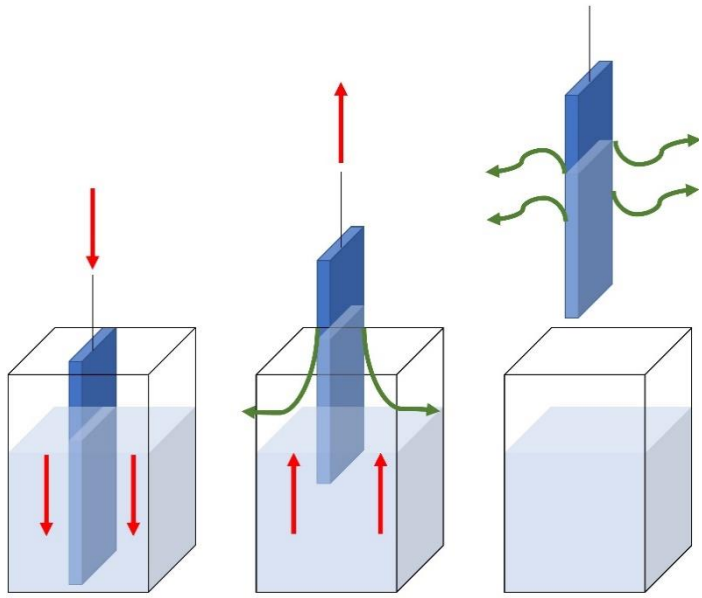

Figura 2.1: Ilustração da técnica *sol-gel dip-coating*, utilizada neste trabalho para deposição de filmes finos de SnO_2 (adaptado de SANCHEZ-HERENCIA, 2007).

2.1.3. EVAPORAÇÃO RESISTIVA

Evaporação resistiva (ou evaporação térmica) é uma das técnicas responsáveis por deposição física de vapor (PVD – *Physical vapor deposition*). A Fig. 2.2 ilustra o processo de evaporação resistiva, no qual um cadinho metálico é aquecido pela passagem de corrente elétrica (efeito Joule) fazendo com que o material sobre ele evapore e seja depositado no substrato preso num suporte localizado na parte de cima da câmara. Além disso, a câmara de evaporação é ligada a um sistema de alto vácuo, com intuito de diminuir a colisão entre as moléculas no interior da câmara e garantir a deposição de filmes finos de alta pureza. Neste tipo de deposição, algumas moléculas evaporadas encontram a superfície do substrato e são adsorvidas por fisissorção, através de ligações de Van der Waals, que são ligações relativamente fracas (aproximadamente 0,1 eV/átomo), permitindo que elas ainda sejam difundidas na superfície do substrato encontrando sítios de menor energia para que sejam acomodadas (SMITH, 1995). Quando isso acontece, ocorre quimissorção, e ligações químicas de maiores energias, como ligações covalentes (>1 eV/átomo), são estabelecidas entre as moléculas e o substrato (SMITH, 1995). Após isso ocorrer, grupos de nucleação passam a ser formados e ocorre a formação do filme fino.

No sistema de evaporação que foi utilizado neste trabalho (Boc Edwards Auto 500), o cadinho escolhido para a deposição dos filmes de $Cu_{2-x}S$ e dos contatos metálicos de In e Al,

foi cadinho de Molibdênio (Mo). O sistema de vácuo é composto por uma bomba mecânica e uma bomba difusora, ambas da EDWARDS, e o monitoramento da pressão no interior da câmera é feito através de um medidor Pirani, com a evaporação sendo iniciada com uma pressão de 2×10^{-5} Torr. Além disso, o suporte (prato), onde os substratos são presos, gira, de modo a garantir uma maior homogeneidade para as amostras, e a espessura do material depositado é estimada a partir de um sensor de quartzo. Para seu funcionamento, dois eletrodos metálicos são conectados em faces opostas de um *wafer* de quartzo fino e com devida orientação cristalográfica. Um dos eletrodos é exposto ao fluxo de vapor, acumulando uma massa de depósito e reduzindo sua frequência ressonante. Essa frequência é, então, comparada a frequência de referência do outro eletrodo e convertida na espessura do filme com base na densidade do material e na taxa de deposição (SMITH, 1995).

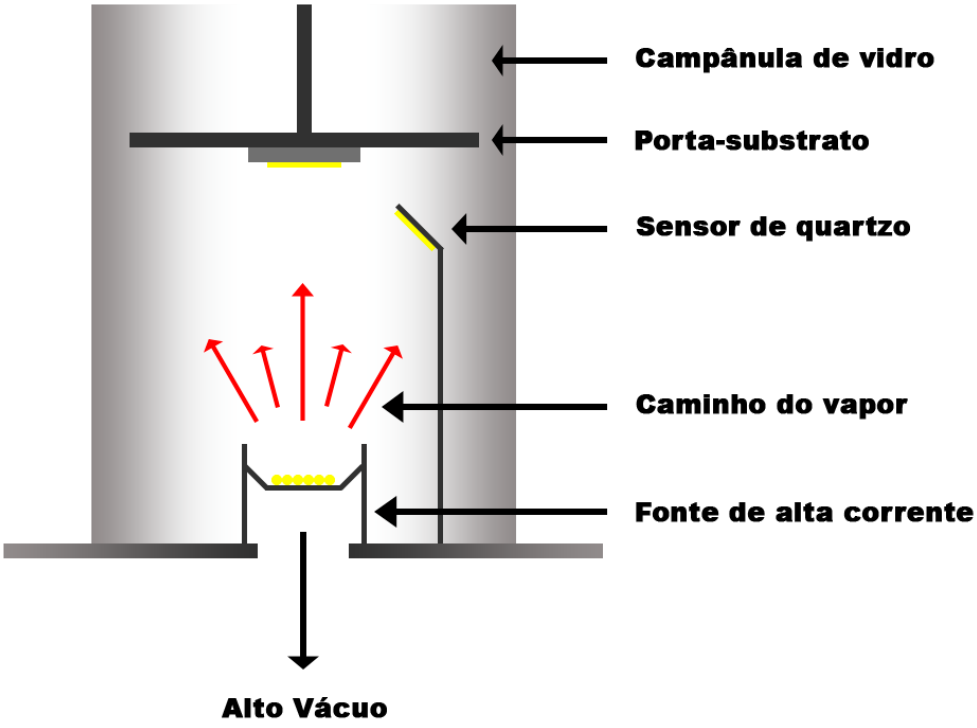

Figura 2.2: Diagrama ilustrativo do processo de evaporação resistiva, técnica utilizada neste trabalho para deposição de filmes finos de $Cu_{2-x}S$ e contatos metálicos de In e Al. (Adaptado de http://www.betelco.com/sb/phd/ch3/c34.html, acesso em 15/10/2020).

2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.2.1. ANÁLISE TÉRMICA

Por análise térmica denomina-se um grupo de técnicas em que uma propriedade da amostra é monitorada em relação ao tempo ou a temperatura, enquanto a temperatura da amostra, em uma certa atmosfera, é monitorada de modo programado (HAINES, 1995). Essa programação diz respeito a um aquecimento ou resfriamento da amostra a uma taxa fixa de variação de temperatura, ou mesmo mantendo a temperatura constante durante o experimento.

Neste trabalho, as análises térmicas dos materiais foram realizadas a partir de três experimentos: 1) Termogravimetria (TG); 2) Análise Térmica Diferencial (DTA); e 3) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). O primeiro dos experimentos é realizado no intuito de observar a perda de massa do material conforme a temperatura aumenta, podendo analisar, assim, em que temperaturas há eliminações de solventes e compostos orgânicos, além de possíveis reações que podem acontecer devido a energia fornecida ao material (HAINES, 1995). No DTA, conforme a temperatura aumenta, é medida a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência termicamente inerte (HAINES, 1995). A partir dos resultados obtidos neste experimento, pode-se observar tanto transições de primeira ordem, que são aquelas que ocorrem com mudanças abruptas (descontinuidades) em algumas variáveis termodinâmicas, como volume molar, entalpia e entropia, quanto transições de segunda ordem, que ocorrem com mudanças suaves no comportamento dessas variáveis, ou seja, a descontinuidade ocorre apenas nas derivadas de primeira ordem das mesmas, obtendo-se, por exemplo, a temperatura de cristalização do material. Por fim, DSC é uma técnica onde são medidas as temperaturas e o fluxo de calor associados às transições de fase dos materiais em função do tempo e da temperatura. A partir dessa técnica, pode-se obter informações qualitativas e quantitativas a respeito das mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos, exotérmicos ou mudança de capacidade calorífica (HAINES, 1995).

Os experimentos de análise térmica foram realizados através do equipamento STA 449 F3 da NETZSCH, localizado no laboratório de Análises Térmicas da UNESP, campus de Bauru, sob supervisão do prof. Gilbert Bannach, em um intervalo de temperatura de 28 a 820 °C. Também foram realizados experimentos no equipamento Thermische Analyse NETZSCH STA 409, localizado no laboratório de supercondutividade, na UNESP, campus de Bauru, sob supervisão da Profa. Dayse Iara dos Santos, em um intervalo de temperatura de 40 a 1175 °C.

Em ambos os equipamentos, a taxa de aquecimento foi de 10 °C/min e as medidas foram realizadas em atmosfera de ar seco (70 mL/min).

2.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A técnica de DRX foi descoberta em 1912 pelo físico Max von Laue, 17 anos após a descoberta da radiação nomeada de raios X, nome decorrente do desconhecimento da natureza desta nova radiação. A descoberta do fenômeno de DRX concedeu ao físico o prêmio Nobel de Física em 1914.

DRX é uma técnica utilizada para determinar a estrutura cristalina de um material. De modo geral, os átomos que compõe o sólido funcionam como centros de espalhamento de raio X. O fenômeno de difração acontece quando os raios X são refletidos por átomos de dois planos cristalinos subsequentes, cuja distância interplanar é D (CULLITY, 1956), conforme mostrado na Fig. 2.3. Nesta situação, se a diferença de caminhos entre as radiações refletidas for um número inteiro de comprimento de onda (em fase), haverá uma interferência construtiva e um feixe de raios X será observado (CULLITY, 1956). Caso a diferença de caminho entre as radiações refletidas não forem um número inteiro de comprimento de onda (fora de fase), a interferência será destrutiva. Essa condição pode ser observada através da Lei de Bragg, onde a diferença de caminho óptico entre as duas radiações é dada pela equação (1):

$$2D \cdot sen\theta = x\lambda \qquad (1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, x é um número inteiro e θ é o ângulo incidente da radiação. Caso a Lei de Bragg seja satisfeita, as ondas estarão em fase e a interferência será construtiva. Caso contrário, estarão fora de fase e será destrutiva.

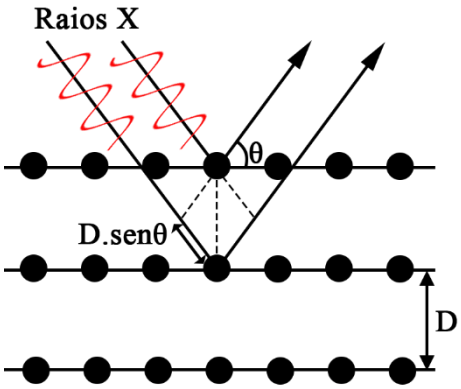

Figura 2.3: Raios X incidindo, com um ângulo θ, em dois planos subsequentes, separados por uma distância D, em um material cristalino. (Adaptado de https://www.veqter.co.uk/residual-stress-measurement/x-ray-diffraction, acesso em 15/10/2020).

No experimento de DRX, o padrão de difração é registrado por um detector, e é gerado um gráfico da intensidade dos raios X em função do ângulo de espalhamento. O experimento é ilustrado na Fig. 2.4.

Medidas de DRX foram feitas utilizando o difratômetro Rigaku D/MAX-2100/PC, utilizando radiação CuK_α (1,5405 Å), equipado com filtro de Ni para atenuação da radiação K_β, com velocidade de varredura de 1°/min, na configuração de filme fino (2θ) com ângulo de incidência fixo de 1,5°, e na configuração de pó (2θ/θ). O equipamento multiusuário que foi utilizado para esta finalidade está localizado no laboratório de Fenômenos Eletro-ópticos em Materiais, na UNESP, campus de Bauru, sob supervisão da Profa. Dayse Iara dos Santos.

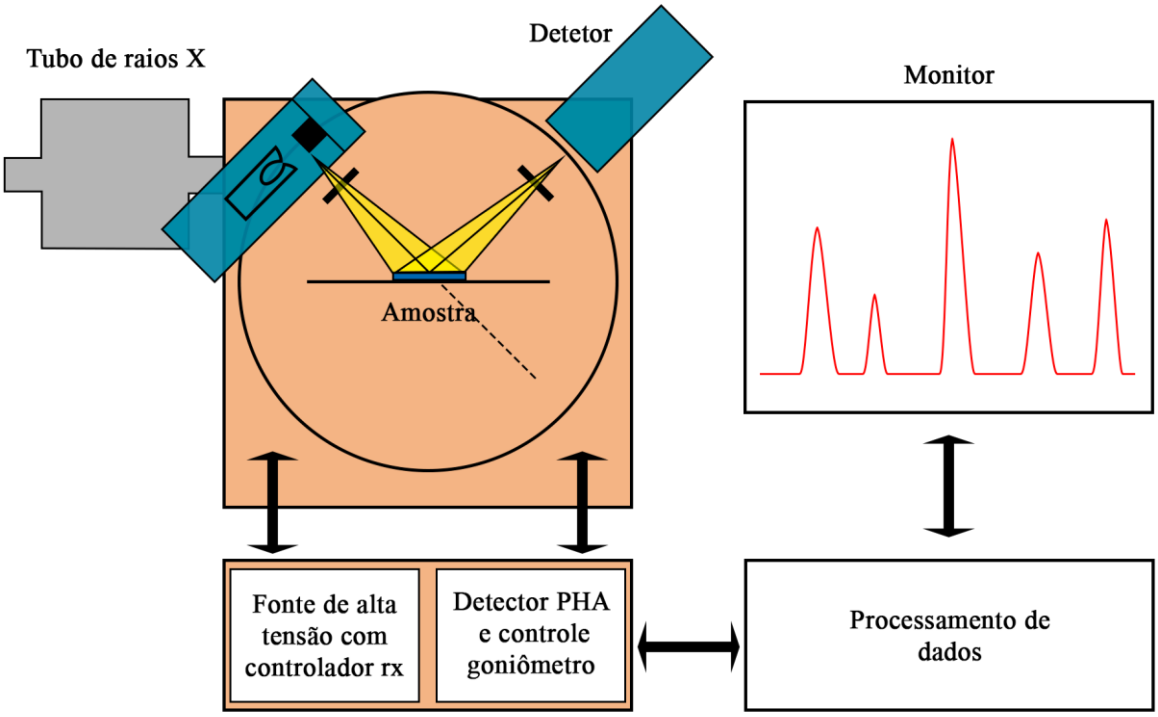

Figura 2.4: Diagrama esquemático do equipamento utilizado para o experimento de DRX. (Adaptado de https://cutt.ly/cgfjxbv, acesso em 15/10/2020).

2.2.2.1. ESTIMATIVA DO TAMANHO DOS CRISTALITOS (EQUAÇÃO DE DEBYE-SCHERRER)

Em 1918, Scherrer (SCHERRER, 1918) mostrou que, quando uma radiação monocromática incide sobre uma massa de cristal orientada aleatoriamente, a largura do feixe difratado depende do tamanho da partícula. Scherrer obteve uma expressão para a largura β à meia altura do feixe difratado. Essa equação é conhecida como equação de Debye-Scherrer, e é dada por (SCHERRER, 1918):

$$\beta = \frac{P\lambda}{t\cos\left(\frac{\varphi}{2}\right)} \qquad (2)$$

onde

t é o tamanho médio dos cristalitos;

φ é o ângulo de Bragg;

P é constante de proporcionalidade que depende da geometria das partículas. Neste trabalho, foi utilizado a constante como 0,9, pois considerou-se que o cristalito possui um formato esférico;

λ é o comprimento de onda dos raios X. Neste caso, foi utilizado 1,5405 Å, referente a radiação K_α do Cu.

Vale ressaltar que a equação de Debye-Scherrer é válida apenas para determinação do tamanho dos cristais na forma de pó.

2.2.3. MICROSCOPIA CONFOCAL

O microscópico confocal foi desenvolvido por Marvin Minskey, da Universidade de Harvard, no ano de 1957. Consiste de uma técnica de secção não destrutiva, que permite a reconstrução 3D de superfícies de materiais (estudos topológicos de superfícies), como também o estudo de estrutura interna de amostras semitransparentes (estudos de massa de subsuperfície) (CLARKE; EBERHARDT, 2002). No confocal patenteado por Marvin Minskey, a luz emitida por uma lâmpada passa por um orifício e é focado na amostra através de lentes de condensação. A luz refletida através da amostra é focada por uma lente objetiva, através de um segundo orifício, em um detector. O nome microscopia confocal surge devido a lente objetiva e o condensador serem confocalmente alinhados, ou seja, possuem o mesmo ponto de foco (CLARKE; EBERHARDT, 2002). Com o avanço das pesquisas e o desenvolvimento de novos microscópicos, os modelos atuais de microscópico confocais passaram a possuir lasers como fonte de luz, filtros e digitalização óptica (CLARKE; EBERHARDT, 2002). Um esquema do funcionamento de um microscópico confocal é apresentado na Fig. 2.5.

O microscópico confocal utilizado neste trabalho foi o Leica DCM 3D, localizado no laboratório multiusuários, na UNESP, campus de Bauru, sob supervisão do prof. Paulo Noronha Lisboa Filho. A luz utilizada nas análises de microscopia confocal era proveniente de um LED de luz azul, com comprimento de onda de 460 nm.

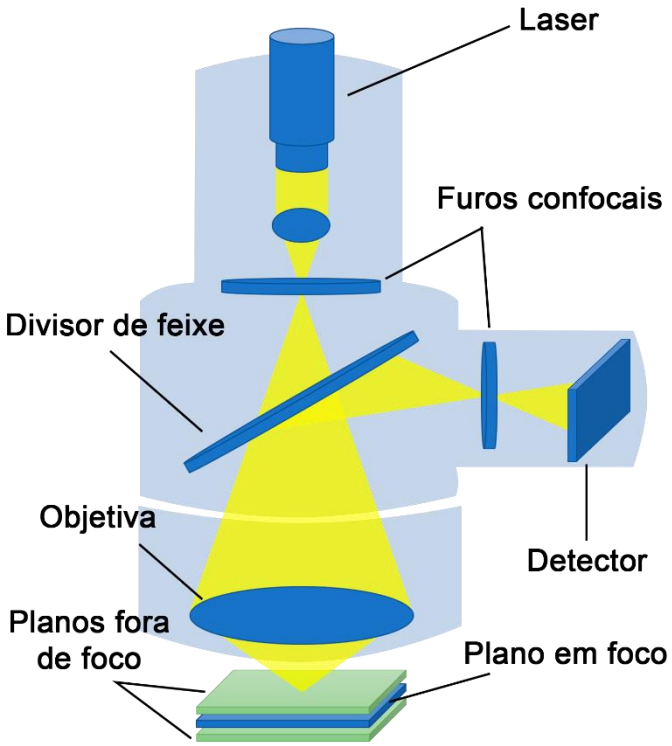

Figura 2.5: Diagrama esquemático do funcionamento de um microscópico confocal. (Adaptado de https://www.britannica.com/technology/microscope/Confocal-microscopes, acesso em 19/10/2020).

2.2.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O primeiro microscópico eletrônico comercial foi fabricado pela *Cambridge Instruments*, no ano de 1965. São microscópicos de alto custo, utilizados para estudar microestruturas superficiais, e exigem que as análises sejam realizadas em vácuo (CLARKE; EBERHARDT, 2002). Além disso, é necessário que a amostra apresente boa condução de eletricidade, para que os elétrons sejam acelerados para a amostra (CLARKE; EBERHARDT, 2002). Para isto, uma camada de ouro é depositada na superfície da amostra. No MEV, a imagem é gerada a partir de variações nas intensidades dos elétrons secundários ou retroespalhados do espécime, produzidas por colisões inelásticas do feixe primário de elétrons ligados na amostra (CLARKE; EBERHARDT, 2002).

Medidas de MEV foram realizadas no equipamento Zeiss EVO 15, localizado no laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, na UNESP, campus de Bauru, sob supervisão do prof. Carlos Roberto Grandini.

2.2.5. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Espectroscopia UV-Vis é uma técnica utilizada para caracterização óptica de materiais, com base nas medidas de transmitância, refletância e absorbância da radiação ultravioleta, passando pelo visível, até o infravermelho próximo. Uma ilustração do experimento é apresentada na Fig. 2.6, onde uma radiação inicial atinge a amostra, interagindo com seus os átomos, íons e elétrons, absorvendo ou refletindo parte desta energia eletromagnética. A transmitância da amostra é, então, comparada a uma referência e convertida digitalmente para que possa ser analisada em um gráfico de transmitância em função do comprimento de onda. Os gráficos de transmitância × comprimento de onda apresentados neste trabalho foram feitos de acordo com trabalhos reportados na literatura, nos quais os valores de transmitância estão na faixa entre 0 e 1 (CISNEROS, 1998; TORRES et al., 1996; ZANATTA, 2019).

As caracterizações ópticas dos materiais deste trabalho foram realizadas por medidas de espectroscopia, modo transmitância no equipamento Perkin Elmer, modelo Lambda 1050, localizado no laboratório multiusuário, na UNESP, campus de Bauru, sob supervisão do Prof. José Humberto Dias da Silva.

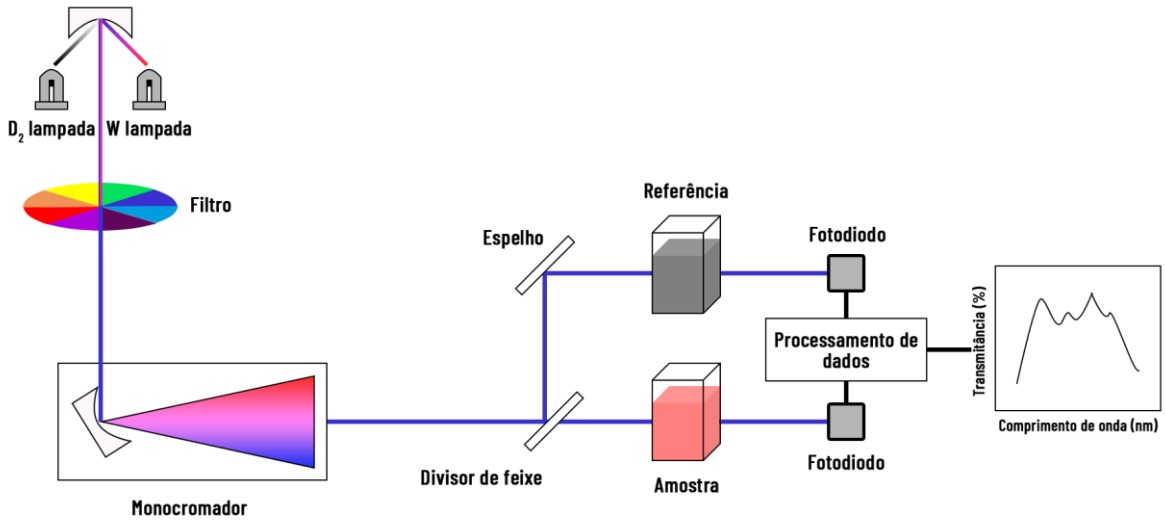

Figura 2.6: Ilustração do experimento de espectroscopia de transmitância, utilizado para caracterização óptica dos materiais neste trabalho. (Adaptado de https://www.wikiwand.com/pt/Espectroscopia_UV/visível, acesso em 20/10/2020).

2.2.5.1. ESTIMATIVA DO *BANDGAP* ÓPTICO EM SEMICONDUTORES CRISTALINOS

Em semicondutores em que a transição entre bandas possui mudanças desprezíveis no vetor de onda do elétron, ou seja, em semicondutores de *bandgap* direto, o coeficiente de absorção $\alpha(E)$ comporta-se como (ZANATTA, 2019):

$$\alpha_{dir} = 0, \text{ se } E < E_{gap} \qquad (3)$$

e

$$\alpha_{dir} = cte \times \left(E - E_{gap}\right)^{1/2}, \text{ se } E \geq E_{gap} \qquad (4)$$

onde E_{gap} é a energia de *bandgap* óptico do material e E é a energia do fóton, dada por:

$$E = h\nu \qquad (5)$$

sendo h a constante de Planck (6,6207 × 10^{-34} J.s) e ν é a frequência da onda incidente. Desta forma, a energia de *bandgap* óptico pode ser determinada ao extrapolar a região linear de α^2 para $E = 0$, em um gráfico de "$\alpha^2 \times E$" (ZANATTA, 2019).

Por outro lado, se o semicondutor possuir transição de *bandgap* indireto, que envolve ao menos um fônon para que haja conservação do momento, o coeficiente de absorção $\alpha(E)$ pode ser escrito como (ZANATTA, 2019):

$$\alpha_{ind} = 0, \text{ se } E < E_{gap} \qquad (6)$$

E

$$\alpha_{ind} = cte \times \left(E \pm h\Omega - E_{gap}\right)^2, \text{ se } E \geq E_{gap} \qquad (7)$$

onde $h\Omega$ corresponde a energia do fônon emitida $(+h\Omega)$ ou absorvida $(-h\Omega)$. Sendo assim, em semicondutores de transição entre bandas indireta, o *bandgap* óptico do material pode ser obtido da extrapolação da região linear de $\alpha^{1/2}$ para $E = 0$, no gráfico de "$\alpha^{1/2} \times E$" (ZANATTA, 2019).

O coeficiente de absorção utilizado nas equações de 3 a 7, para estimativa do *bandgap* óptico de materiais, é definido como a fração do fluxo de radiação incidente que não foi convertido em fluxo de transmissão nem de reflexão (ZANATTA, 2019). Sabe-se ainda que α varia com a energia do fóton, e exibe uma dependência com o comprimento do caminho óptico d (que, neste trabalho, é a espessura do filme), conforme descreve a lei de absorção de Bouguer-Lambert-Beer (BEER, 1852; BOUGUER, 1760; LEMBERT, 1760):

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left[\frac{1}{T}\right] \qquad (8)$$

onde T é a transmitância da amostra.

2.2.6. CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS

As amostras foram caracterizadas por experimentos de corrente vs tensão (I × V) e por espectroscopia de impedância no equipamento Paios FLUXiM. Além disso, foi feito o estudo do comportamento elétrico das amostras termo excitadas, utilizando um criostato e um eletrômetro Keithley, em uma atmosfera de vácuo de 1×10^{-3} Torr, onde a temperatura foi variada da temperatura ambiente (~293 K) até 30 K.

As medidas de I × V foram utilizadas neste trabalho para determinar a resistividade dos materiais trabalhados e verificar o comportamento da junção *p-n* formada. A resistividade das amostras foi calculada através da equação (9):

$$\rho = R\frac{A}{L} \qquad (9)$$

onde:

ρ = resistividade elétrica (Ω.cm)

R = resistência elétrica em ohm (Ω)

A = área de seção transversal do filme (cm^2)

L = distância entre os contatos elétricos no filme (cm)

As análises de impedância foram realizadas para investigar a oposição do material a passagem de corrente quando é aplicado uma tensão alternada. Através desta análise, foi possível verificar o comportamento (capacitivo, resistivo ou indutivo) das amostras numa faixa de frequência de 10^1 a 10^7 Hz. Além disso, através de medidas de impedância é possível verificar valores de resistência e capacitância do material. A equação que rege a impedância é a equação (9):

$$Z = R + jX \qquad (10)$$

na equação, Z é a impedância, R é a resistência, X a reatância e j é a unidade imaginária.

A análise da influência da temperatura sobre as propriedades elétricas dos materiais é importante neste trabalho para que o comportamento semicondutor seja verificado, uma vez que é esperado um aumento na resistividade de semicondutores com a diminuição da temperatura, como discutido no Cap. 1.

Medidas de I × V e análises de impedância realizadas no equipamento Paios FLUXiM foram realizadas na UNESP, campus de Bauru, localizado no laboratório de Novos Materiais e Dispositivos (LNMD) sob supervisão do prof. Carlos Frederico de Oliveira Graeff.

2.2.6.1. FORMAÇÃO DA BARREIRA SCHOTTKY

Um dos fenômenos importantes para se analisar a partir dos resultados de I × V é a formação da barreira Schottky entre o metal e o semicondutor. Esta barreira surge quando se tem um metal em contato com um semicondutor, decorrente da igualdade do nível de Fermi quando os dois materiais são acoplados. A Fig. 2.7 mostra a formação da barreira Schottky decorrente da junção de metal com semicondutores tipo-*n* e tipo-*p*. Na Fig. 2.7, Φ_M é a função trabalho do metal, χ é a afinidade eletrônica do semicondutor (diferença, em termos de energia, do Nível de Vácuo e a base da banda de condução) e ϕ_B é a altura da barreira Schottky.

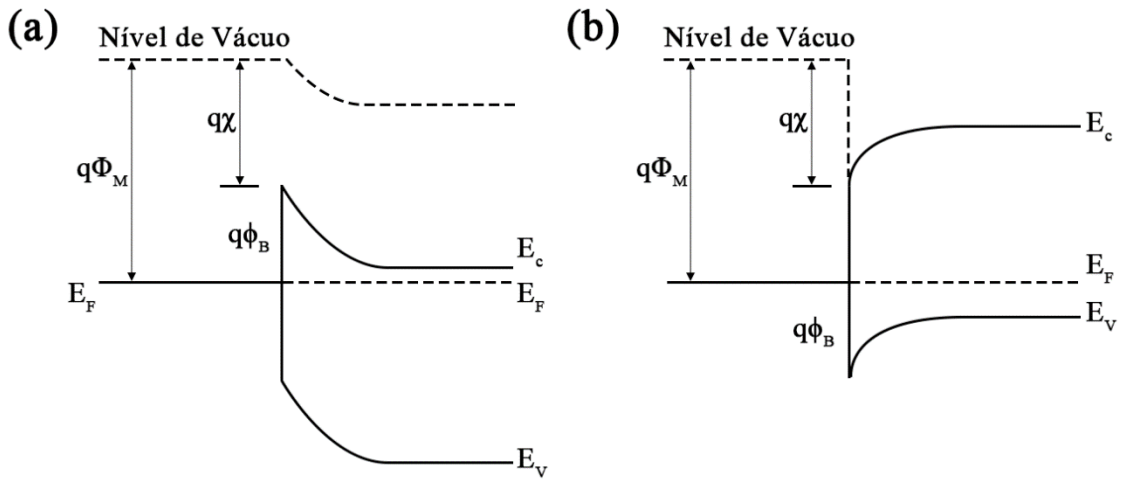

Figura 2.7: Formação da barreira Schottky decorrente da junção de um metal com um semicondutor **(a)** tipo-*n* e **(b)** tipo-*p* (adaptado de KASAP, 2006).

Da Fig. 2.7, a altura das barreiras Schottky para semicondutores tipo-*n* e tipo-*p* podem ser escritas, respectivamente, através das equações (11) e (12):

$$\phi_B = \Phi_M - \chi \text{ (Semicondutor tipo-}n\text{)} \qquad (11)$$

$$\phi_B = E_{gap} - \left(\Phi_M - \chi\right) \text{ (Semicondutor tipo-}p\text{)} \qquad (12)$$

CAPÍTULO 3

DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS

Neste capítulo, são apresentados os processos e parâmetros utilizados para a deposição dos filmes finos de SnO_2 e $Cu_{2-x}S$, bem como dos contatos metálicos de In e Al.

Estão descritos os processos utilizados para a limpeza dos substratos, o processo para a obtenção do *sol* de SnO_2 e dos pós de $Cu_{2-x}S$, além dos parâmetros e características das amostras. Para o processo *dip-coating*, são apresentados parâmetros como velocidade de imersão e emersão do substrato, tempo de secagem em ar, tempo e temperatura de T.T. intermediário, número de camadas e tempo e temperatura de T.T. final. Para a evaporação térmica, os parâmetros descritos são: massa do material utilizado, corrente primária e espessura avaliada através do sensor de quartzo.

3.1. LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Os substratos utilizados para deposição de filmes finos neste trabalho foram substrato de vidro soda-lime da marca *Perfecta*, cortados nas dimensões de 2,5 × 1,5 cm. Excepcionalmente para a caracterização óptica dos filmes de SnO_2, foram utilizados substratos de Sílica, devido a borda de absorção fundamental do vidro soda-lime e do SnO_2 serem no mesmo comprimento de onda, o que dificultaria as análises posteriores do material.

Para limpeza dos substratos, as impurezas macroscópicas na superfície do substrato foram retiradas com água e sabão com o auxílio de um cotonete. Posteriormente, os substratos foram inseridos em uma solução de 30% do volume de detergente Extran neutro e água deionizada. Então, foram postos em banho ultrassônico, utilizando uma lavadora USC-1800, e foram mantidos no banho durante 20 min. Após retirados da solução, os substratos foram mantidos em agitação por mais 20 min em uma solução de acetona e o mesmo processo foi repetido para uma solução com álcool isopropílico. Após retirados da solução, os substratos foram secos com jato de gás nitrogênio.

3.2. FILMES FINOS DE SnO_2

Filmes finos de SnO_2 foram depositados pela rota *sol-gel dip-coating*. A solução precursora foi preparada partindo-se de uma solução aquosa de Sn^{4+} (0,5 mol/L), obtido a partir da dissolução de tetracloreto de estanho penta hidratado ($SnCl_4.5H_2O$). A precipitação de Sn^{4+} foi promovida pela adição de hidróxido de amônia (NH_4OH) sob constante agitação magnética, até a solução atingir pH 11. Em seguida, a suspensão resultante foi separada em saquinhos de diálise, que foram submersos em água deionizada e mantidos sob agitação magnética para que ocorresse retirada de íons Cl^- e NH_4^+ da solução e a desidratação de $Sn(OH)_4$ com cristalização em SnO_2 de tamanho controlado. A água foi mantida em circulação, para manter esse processo ao longo de aproximadamente duas semanas, e a solução dos saquinhos foi transferida para um béquer, para evaporação de 50% e aumento de sua viscosidade. Segundo a Profa. Margarida J. Saeki, da UNESP, Campus Botucatu, a reação que melhor exemplifica esse processo é dada abaixo, sendo bastante similar ao proposto por Sharma, Pravakash e Verma (2009):

$$mSnCl_{4(s)} + 4mNH_4Cl_{(aq)} + xNH_4OH_{(aq)} \rightarrow nSn(OH)_{4(s)} + ySn(OH)_2O + zSnO_{2(s)} + (y + 2z)H_2O_{(l)}$$

Além disso, foi adicionado à solução 1% do volume do surfactante não-iônico Triton X-100 ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$) para que houvesse uma melhor aderência do filme com o substrato. A melhoria de aderência do filme no substrato ocorre devido às ações das partes hidrofóbica e hidrofílica do Triton, as quais estão mostradas na Fig. 3.1. A adição do surfactante evita a formação de partículas acima do volume crítico, além de maximizar a área de contato entre regiões hidrofílicas e minimizar as áreas de contato entre regiões hidrofóbicas (YANG; CORTI; FRANSES, 2017). A escolha desse surfactante foi feita tendo em vista seu efeito na deposição de filmes de dióxido de titânio (TiO_2) por rotas *sol-gel* (STATHATOS et al., 1997; TRINO et al., 2018). Conforme Trino et al. (2018), o Triton X-100 desempenha um papel fundamental no tamanho das partículas e na aderência de filmes de TiO_2.

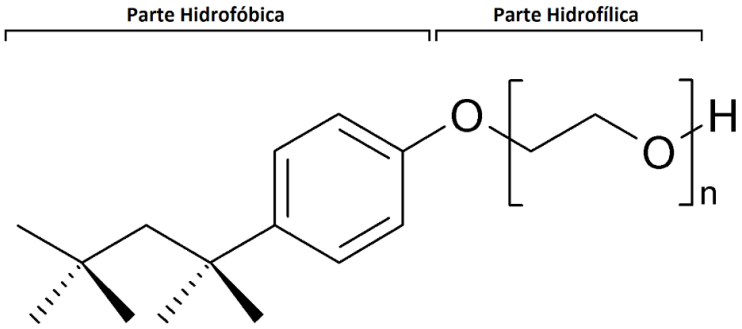

Figura 3.1: Molécula de Triton X-100 ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$) utilizada para melhoria de aderência dos filmes de SnO_2 com o substrato. (Adaptado de https://pt.wikipedia.org/wiki/Triton_X-100, acesso em 20/10/2020).

A imersão e emersão do substrato na solução foram realizadas verticalmente com uma velocidade controlada de 10 cm/min, utilizando uma bomba de seringa MQBSG 1/302, acoplada a um controlador e microprocessador MECTL2000-MP. Após emersão completa do substrato da solução, os substratos foram mantidos em ar durante 10 min para gelatinização, seguido de um T.T. intermediário a 250 °C por 10 min. Estes processos são necessários para remoção do solvente e compostos orgânicos do filme, além de promover a compactação das camadas depositadas, resultando em filmes mais finos e densos. Após a deposição de 5 camadas, as amostras foram submetidas a um T.T. final a 500 °C por 2h, com uma rampa de subida do forno de 3 °C/min, para que houvesse a remoção total do solvente e, principalmente, para fornecer energia e tempo suficientes para rearranjo atômico, de modo a garantir uma melhor cristalização dos filmes. O processo para deposição dos filmes de SnO_2 utilizados neste trabalho está resumido no fluxograma da Fig. 3.2.

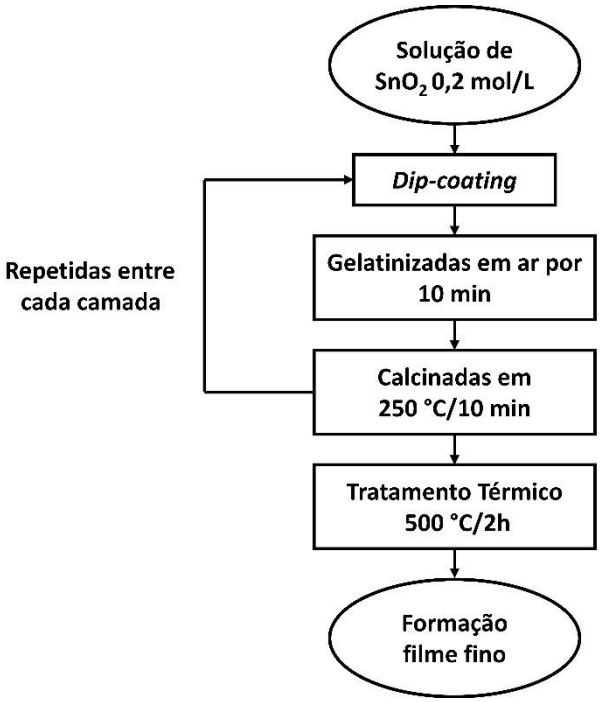

Figura 3.2: Fluxograma das etapas para deposição dos filmes finos de SnO_2 via *sol-gel dip-coating*.

Para a caracterização dos fenômenos envolvidos no transporte elétrico deste material, foram depositados contatos metálicos paralelos de In na superfície do SnO_2, com 200 nm de espessura, através de evaporação resistiva. Uma representação das amostras baseadas no filme de SnO_2 está apresentada na Fig. 3.3.

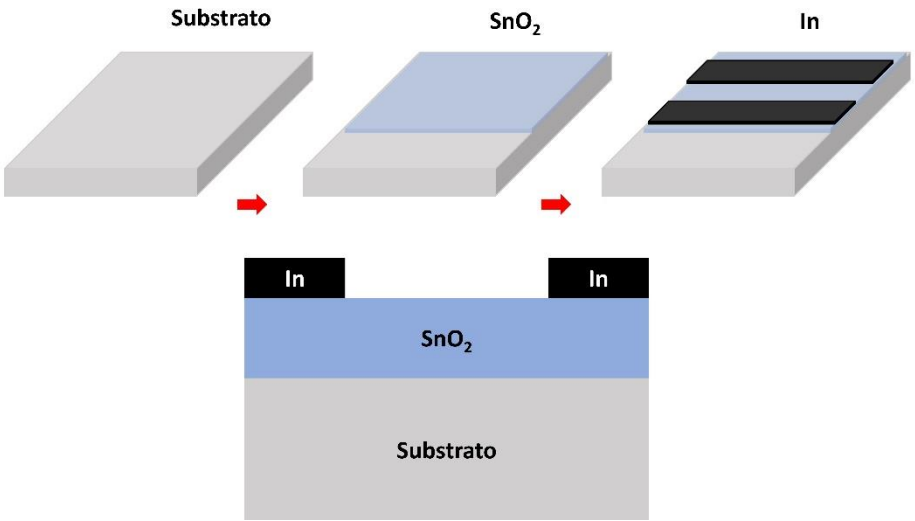

Figura 3.3: Diagrama com a vista superior e lateral das amostras de SnO_2, depositados através da técnica *sol-gel dip-coating*.

3.3. FILMES FINOS DE $Cu_{2-x}S$

A obtenção dos filmes finos de $Cu_{2-x}S$ foi realizada em duas etapas: 1) a obtenção do pó precursor do material via rotas químicas; e 2) evaporação resistiva do pó obtido.

Para obtenção dos pós de $Cu_{2-x}S$ foram utilizadas duas rotas distintas, sendo a primeira delas adaptada do trabalho de I. Grozdanov (GROZDANOV, 1994), enquanto a segunda foi apresentada no trabalho de M Congiu et al. e Lima et al. (CONGIU et al., 2016a; LIMA et al., 2018). As rotas estão apresentadas separadamente a seguir, de maneira a facilitar a discussão dos resultados.

Rota 1: Para uma solução total de 100 ml, foram misturados Sulfato de Cobre ($CuSO_4$) e tiossulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$), ambos dissolvidos em água deionizada. Neste ponto, a solução inicialmente azul, passa a ser verde devido à redução de Cu(II) para Cu(I) pelo tiossulfato. Então, foi utilizada água deionizada para aumentar o volume da solução até 100 ml. O pH do banho foi mantido em 5, ajustando-se com ácido acético. A solução então foi mantida sob agitação e temperatura até o fim da reação. Nestas condições, há uma mudança na coloração da solução até que um precipitado marrom passa a se formar no béquer. Então, a solução foi levada a uma centrífuga Excelsa II 206 BL, e o pó obtido foi macerado e levado ao forno EDGCON 3P para T.T. A razão molar entre o precursor do cobre e enxofre, a temperatura e o tempo de agitação do banho, a coloração final da solução e a temperatura e tempo de T.T. do pó dependem da composição desejada, e estão descritos na Tab. 3.1. A reação para obtenção pós precursores através desta rota pode ser escrita, simplificadamente, como (ABBRUZZESE et al., 1995):

$$Cu^{2+} + S_2SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow CuS + SO_4^{2-} + 2H^+$$

Rota 2: Uma solução com 1,5 M de tiossulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) e 0,5 M de nitrato de cobre $Cu(NO_3)_2$ com pH 6 foram usadas como precursores para a obtenção do pó de $Cu_{2-x}S$. Após a mistura se tornar homogênea, a solução foi submetida a um processo de aquecimento, seguido por filtração e lavagem com água deionizada e álcool isopropílico. Então, o pó obtido a partir da filtragem é aquecido em 80 °C/3h, e é utilizado para deposição de filmes de $Cu_{2-x}S$. Os pós obtidos a partir dessas rotas serão identificados como amostra S_4, de forma a facilitar a discussões dos resultados obtidos.

Tabela 3.1: Parâmetros utilizado para obtenção dos pós a partir da Rota 1. Estão apresentados a composição do pó obtido, a razão molar nominal dos reagentes precursores, temperatura/tempo a qual a solução foi mantida, coloração da solução e temperatura/tempo de T.T. do pó.

Amostra	Composição do pó obtido	$CuSO_4$:$Na_2S_2O_3$ (nominal)	Temp./tempo banho (°C/min)	Coloração da solução	Temp./Tempo T.T.
S_1	$Cu_2S/Cu_9S_5/CuS$	1:2	45 °C/35 min	Marrom	150 °C/1h
S_2	Cu_2S	1:2	45 °C/35 min	Marrom	150 °C/10h
S_3	CuS	1:3	70 °C/45 min	Azul	Sem T.T.

Fonte: elaborada pelo autor.

Como mencionado no Cap. 1, filmes finos de $Cu_{2-x}S$ foram depositados através da evaporação resistiva dos pós obtidos. Para a evaporação, foram utilizados 0,1 g de material, e a câmara foi mantida em vácuo com uma pressão de 2×10^{-5} Torr. Vale ressaltar que alguns cuidados precisam ser tomados durante evaporação deste material: 1) é necessário que a taxa de aquecimento do cadinho metálico seja baixa, uma vez que se o aquecimento for muito rápido, o pó irá saltar do cadinho antes mesmo de ser evaporado; 2) Caso o aquecimento do cadinho não seja feito lentamente, nos primeiros minutos de evaporação haverá um aumento considerável na pressão da câmara, devido a uma rápida evaporação do enxofre. O rápido aumento da pressão da câmara pode ocasionar um erro na evaporadora Boc Edwards Auto 500, como uma medida de segurança, sendo necessário reiniciar o processo de evaporação; 3) Devido a diferença de temperatura de evaporação do enxofre e do cobre, há uma mudança na composição do material, de modo que o pó precursor e o filme fino possuem composições distintas.

O pó da mistura de Cu_2S, Cu_9S_5 e CuS, referente a amostra identificada como S_1, e o pó não estequiométrico obtido a partir da Rota 2 (amostra S_4) foram utilizados para deposição dos filmes finos de $Cu_{2-x}S$. Devido as dificuldades mencionadas, os filmes finos de $Cu_{2-x}S$ depositados a partir de cada um dos pós possuem espessuras diferentes umas das outras. As características dos filmes de $Cu_{2-x}S$ depositados estão apresentadas na Tab. 3.2.

Tabela 3.2: Características dos filmes de $Cu_{2-x}S$ depositados por evaporação resistiva. Estão apresentados o pó precursor utilizado na evaporação, a estrutura cristalina do filme após evaporação, a composição do filme após T.T. e a espessura depositada.

Pó precursor	Filme após evaporação	Filme após T.T. 200 °C/2h	Espessura do filme (nm)
S_1	Amorfo	Cu_2S	40
S_4	Amorfo	$Cu_{1,8}S$	200

Fonte: Elaborada pelo autor.

Contatos metálicos de In, com 200 nm de espessura, também foram evaporados na superfície dos filmes finos de $Cu_{2-x}S$ para investigação do transporte elétrico no material. A arquitetura das amostras com filmes finos de $Cu_{2-x}S$ estão apresentadas na Fig. 3.4, sendo bastante similar às amostras de SnO_2, mostradas na Fig. 3.3.

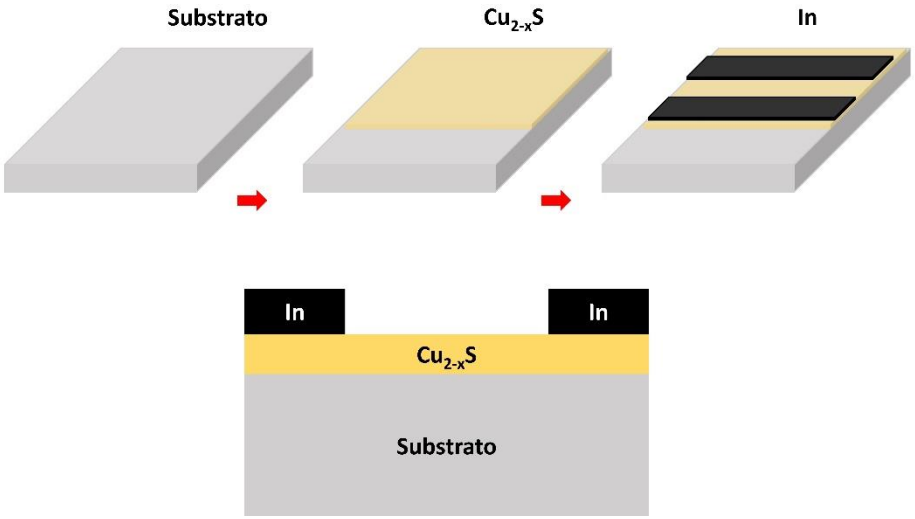

Figura 3.4: Diagrama com a vista superior e lateral das amostras de $Cu_{2-x}S$, depositados através de evaporação resistiva.

3.4. HETEROESTRUTURA $Cu_{2-x}S/SnO_2$

A heteroestrutura foi preparada a partir das técnicas utilizadas para deposição individual de cada um dos materiais, ou seja, *sol-gel dip-coating* para o SnO_2 e evaporação resistiva para $Cu_{2-x}S$. Para a caracterização elétrica da heteroestrutura, primeiramente foi depositado um contato de Al sobre o substrato de vidro, seguido da deposição dos filmes de SnO_2 e $Cu_{2-x}S$, respectivamente, conforme mostrado na Fig. 3.5. Por fim, foram depositados contatos metálicos

de In sobre a superfície do $Cu_{2-x}S$. Essa configuração se mostra necessária para que o contato inferior esteja somente em contato com o SnO_2 (semicondutor tipo-*n*) e os contatos superiores apenas em contato com $Cu_{2-x}S$ (semicondutor tipo-*p*). Assim, as caracterizações elétricas puderam ser feitas com o dispositivo polarizado diretamente, ou seja, potencial positivo aplicado ao semicondutor tipo-*p*, e potencial negativo aplicado ao semicondutor tipo-*n*. O contato de Al foi utilizado devido ao seu ponto de fusão de ~660 °C, o que permite o T.T. dos filmes sem remover o metal. Em contrapartida, nessa configuração, os contatos de In não podem ser utilizados devido a seu ponto de fusão de ~156 °C, ou seja, o In seria fundido quando o SnO_2 e/ou o $Cu_{2-x}S$ fossem submetidos a T.T. Além disso, os dois metais possuem função trabalho bastante próximas, garantindo que não haja grandes diferenças nas propriedades elétricas da junção metal/semicondutor.

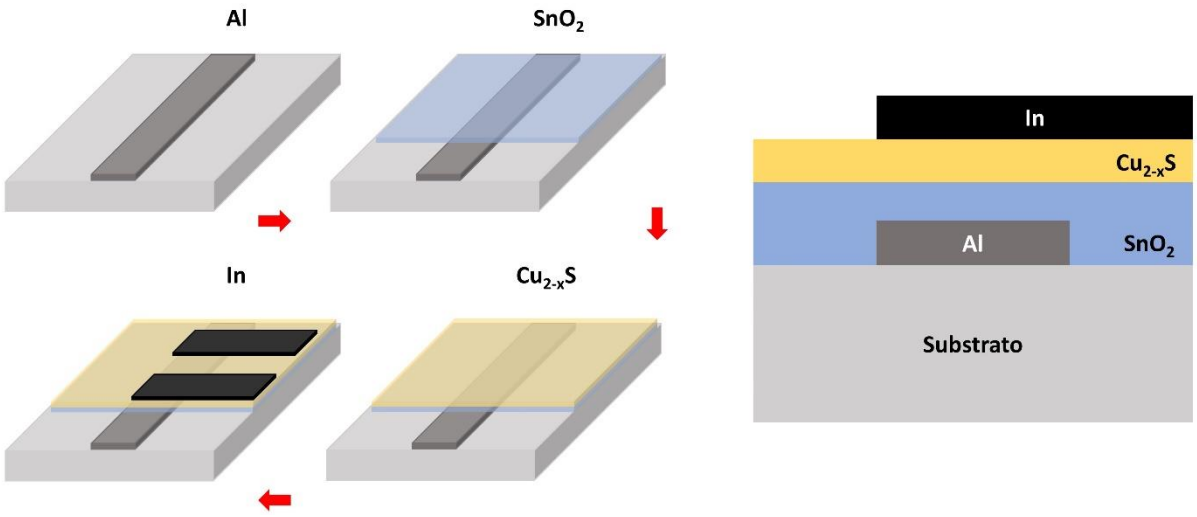

Figura 3.5: Diagrama com a vista superior e frontal da amostra baseada na heteroestrutura $Cu_{2-x}S/SnO_2$. O filme de SnO_2 foi depositado por *sol-gel dip-coating*, e o filme de $Cu_{2-x}S$ por evaporação térmica.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados das caracterizações realizadas nas amostras de SnO_2 e $Cu_{2-x}S$, bem como para a junção *p-n* $Cu_{2-x}S/SnO_2$.

As caracterizações dos filmes depositados individualmente visaram um melhor entendimento das propriedades ópticas, estruturais e elétricas dos materiais, para que os resultados da junção *p-n* pudessem ser melhor interpretados, visando a aplicação destes em dispositivos optoeletrônicos.

4.1. CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES DE SnO_2

4.1.1. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS

A partir de medidas de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), foi realizada análise térmica do pó de SnO_2 e está apresentada na Fig. 4.1. Para isso, o solvente da solução precursora de SnO_2 0,2 mol/L foi totalmente evaporado. O particulado restante no fundo do béquer foi macerado para realização da análise térmica em ar.

A perda de massa mais acentuada (~10%) do material acontece em temperaturas inferiores a 200 °C, e está associada, possivelmente, a eliminação de água, CO, CO_2, decomposição de grupos funcionais e impurezas na amostra que foram adsorvidas durante a síntese do material (GAO et al., 2010). Além disso, o aparecimento do pico endotérmico em aproximadamente 100 °C também pode ser associado com a perda de umidade do material (FRAIGI; LAMAS; WALSÖE DE RECA, 2001). A perda de massa até 550 °C ocorre, possivelmente, devido a completa evaporação dos solventes e produtos voláteis que ainda não haviam sido removidos do material. A presença do pico exotérmico em 380 °C está relacionado, possivelmente, a combustão devido a evaporação do Triton X-100, conforme discutido no parágrafo abaixo.

Mitsuda, Kimura e Murahashi (1989) realizaram um estudo para verificar a evaporação e decomposição do Triton X-100 em temperaturas inferiores a 350 °C e em diferentes

atmosferas. Através de medidas de TG, os autores verificaram que em ar há uma diminuição acentuada da massa do Triton X-100 entre 150 e 250 °C, sendo a restante perdida lentamente somente em temperaturas superiores a 350 °C. Medidas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) mostram o aparecimento de bandas de absorção em temperaturas entre 200 e 300 °C (análises realizadas no depósito evaporado ou resíduo do Triton X-100). (MITSUDA; KIMURA; MURAHASHI, 1989). Os autores argumentam que o aparecimento dessa banda se deve a oxidação da parte hidrofílica do Triton X-100, que ocorre devido a ligação C–O–C da cadeia de polioxietileno. Essa oxidação pode levar à formação de carboxila (–COOH) com uma ligação dupla CO (MITSUDA; KIMURA; MURAHASHI, 1989). Estes resultados sugerem que o mecanismo de evaporação envolve a decomposição da molécula do Triton X-100 (MITSUDA; KIMURA; MURAHASHI, 1989). De acordo com este trabalho, esperamos, então, que a maior parte do Triton X-100, que diz respeito a parte hidrofílica da molécula, seja decomposta durante os T.T. intermediários dos filmes, contribuindo para a perda de massa observada até 200 °C no gráfico da Fig. 4.1. Espera-se também que o restante da molécula seja evaporada durante o T.T. final, e que esteja contribuindo para a perda de massa observada até 550 °C.

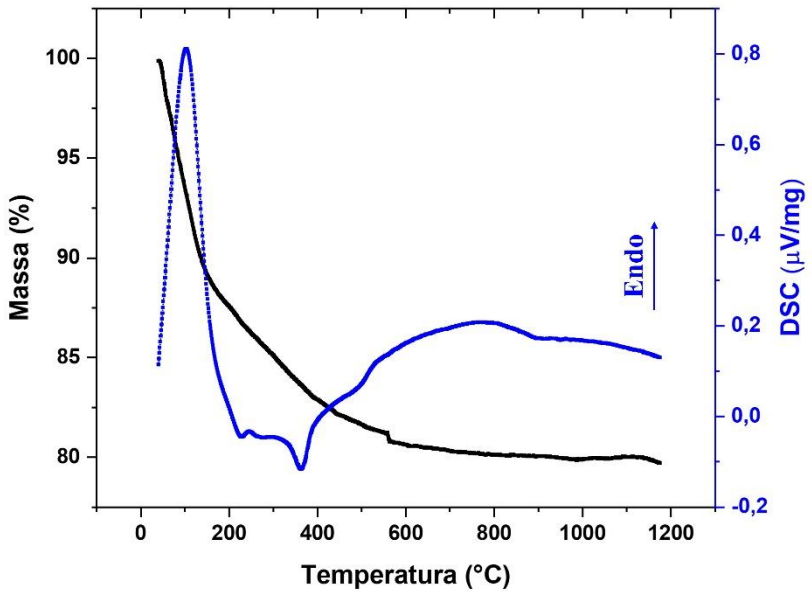

Figura 4.1: Curvas de TG e DSC para a análise térmica no pó de SnO_2 obtido a partir da evaporação do solvente da solução *sol-gel* precursora.

A Fig. 4.2 apresenta um resultado de DRX feita na amostra de SnO_2 com 5 camadas, após T.T. de 500 °C por 2h. Nota-se a presença dos picos referente aos planos (110), (101) e (211), característicos do SnO_2 de estrutura tetragonal de fase rutilo, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 01-088-0287. Este resultado indica que a adição do Triton, no intuito de melhorar a aderência do filme com o substrato, não influencia na formação do filme de SnO_2, o que já era esperado, uma vez que o Triton é eliminado durante tratamentos térmicos intermediários e final. Além disso, a melhoria da aderência do filme ao substrato faz com que menos camadas sejam necessárias para a obtenção do filme com espessura suficiente para observar picos nos resultados de DRX (apenas 5 camadas), uma vez que sem a presença do surfactante eram necessárias pelo menos 10 camadas para se ter uma espessura razoável e para que os picos fossem vistos com evidência no difratograma (FLORIANO; SCALVI; SAMBRANO, 2009). Sendo assim, este resultado sugere que a presença do surfactante aumenta a razão espessura/camada depositada, decorrente da melhor aderência do filme no substrato.

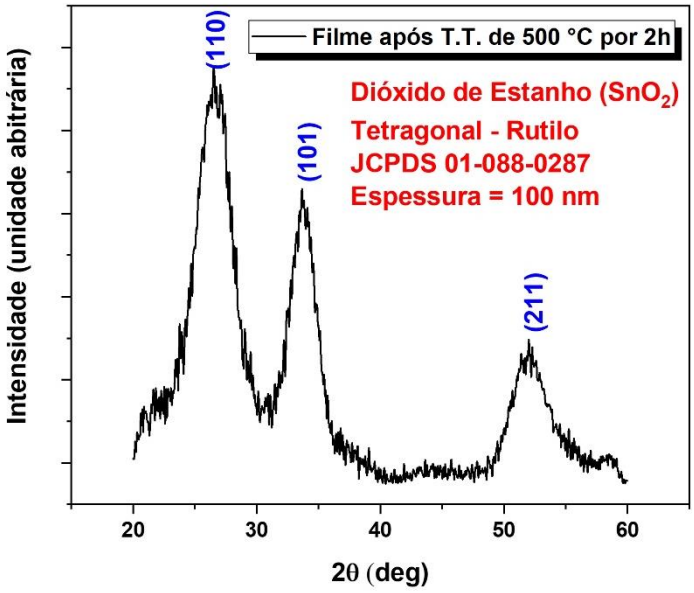

Figura 4.2: DRX do filme de SnO_2 tratado a 500 °C/2h, mostrando a formação da estrutura cristalina Tetragonal de fase Rutilo.

A Fig. 4.3 apresenta imagens obtidas via microscopia confocal, utilizando lente de aumento de 10 vezes. A partir da imagem da Fig. 4.3(a) observa-se uma superfície bastante heterogênea, o que pode indicar uma superfície irregular, além de possíveis aglomerados em algumas regiões da superfície da amostra. Apesar disso, o recobrimento da superfície do

substrato com o filme é bastante evidente. Embora não seja possível verificar a presença de poros devido a amplitude da lente utilizada, o trabalho de Geraldo et al. (GERALDO et al., 2003) mostra que eles são evidentes em amostras de SnO_2 depositados via *sol-gel dip-coating*, com uma porosidade de 47% quando comparado a um SnO_2 monocristalino (resultado obtido a partir de refletividade de raios X). Como discutido anteriormente, apenas a parte hidrofílica do Triton X-100 é decomposta durante T.T. intermediário. Desta forma, durante o T.T. final, há a evaporação do restante da molécula, que pode causar um aumento na rugosidade superficial do filme. Além disso, o T.T. entre cada camada depositada, além de contribuir para compactação das camadas, o que implica em filmes mais densos e finos, é também responsável pela diminuição da porosidade na amostra, resultado que justifica a utilização de um T.T. intermediário de 250 °C/10 min no preparo das amostras. A Fig. 4.3(b) mostra uma imagem da superfície no modo topografia, da mesma região antes observada, onde é possível visualizar a irregularidade da superfície, com a presença de diversos picos e vales. Os resultados mostram que nossos filmes de SnO_2 possuem uma superfície bastante irregular quando comparado ao resultado de Benrabah et al. (BENRABAH et al., 2011), onde filmes de SnO_2 depositados através do processo *sol-gel dip-coating* apresentaram uma superfície relativamente lisa e homogênea, com rms de 45 nm, obtido através de microscopia de força atômica (AFM).

Possíveis explicações para a presença de aglomerados em certas regiões da amostra podem estar ligadas a fatores tais como: presença de impurezas que não foram removidas durante a limpeza do substrato, regiões do substrato com diferentes rugosidades (uma vez que o SnO_2 adere melhor em regiões mais rugosas) ou mesmo a presença do surfactante que, junto ao processo *sol-gel dip-coating*, pode resultar em superfícies de menor homogeneidade.

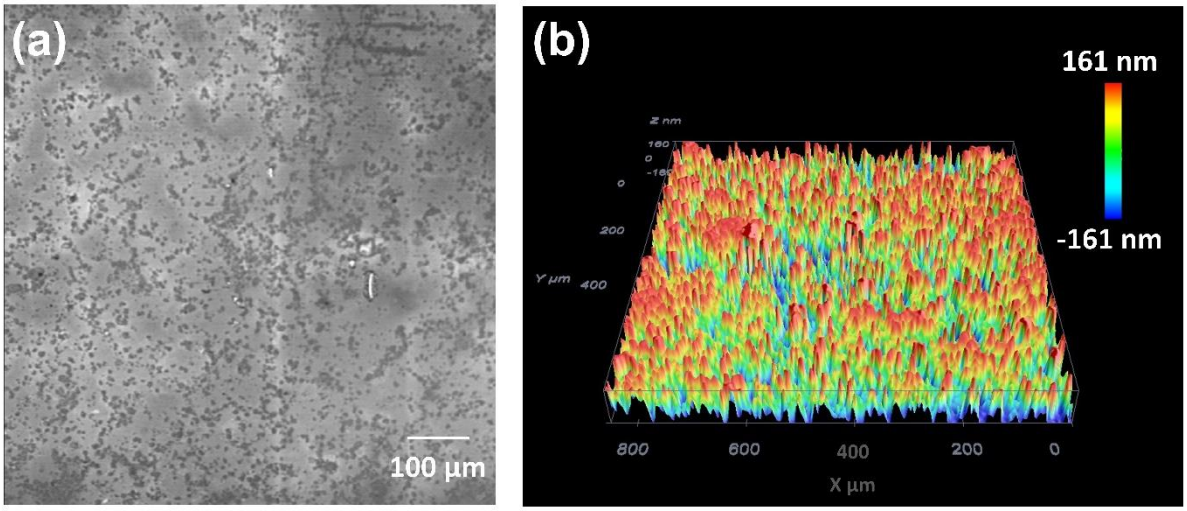

Figura 4.3: Microscopia confocal utilizando lente de aumento de 10 vezes no modo **(a)** superfície e **(b)** topografia.

4.1.2. CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS

A Fig. 4.4 apresenta um espectro de transmitância do filme de SnO_2, depositado através da técnica *sol-gel dip-coating*, com cinco camadas e T.T. de 500 °C/2h, medido em um intervalo de comprimento de onda da luz incidente de 1500 a 250 nm (ordem crescente de energia). Excepcionalmente para esta medida, o filme foi depositado sobre substrato de Sílica. A utilização deste substrato é em razão do vidro soda lime apresentar forte absorção na região de comprimento de onda próxima da borda fundamental de absorção óptica do filme de SnO_2, o que dificultaria a precisão na determinação precisa desta borda (*bandgap*), enquanto o substrato de sílica não apresenta absorção considerável no espectro analisado.

Os resultados mostram que o filme de SnO_2 apresenta uma alta transmitância (~0,9) em todo o espectro analisado, passando a absorver a partir de aproximadamente 300 nm. Este resultado já era previsto pela literatura (YUAN et al., 2018), além de ser uma característica essencial em diversas aplicações deste material. Apesar disso, o espectro de transmitância não apresentou franjas de interferências, a partir das quais seria possível estimar a espessura do filme. Desta forma, na ausência das franjas de interferência, foi considerado que as 5 camadas de SnO_2 resultaram em uma espessura da ordem de 100 nm, tendo como referência um trabalho que publicamos recentemente, com um procedimento totalmente análogo ao apresentado aqui (SANTOS et al., 2019). Neste trabalho reportado, onde foram obtidos filmes finos de SnO_2 com os mesmos parâmetros de deposição, a espessura foi avaliada com 210 nm para dez camadas (espessura obtida através das franjas de interferência do espectro de transmitância). Essa

consideração é essencial para poder estimar o coeficiente de absorção e fazer as análises procedentes. Além disso, resultado de refletividade de raios X em amostras de SnO_2 dopado com Sb, depositadas via *sol-gel dip-coating*, publicado por Geraldo et al. (GERALDO et al., 2003) (produzido anteriormente pelo grupo) mostra uma espessura uniforme no filme depositado (este resultado pode ser obtido a partir das oscilações periódicas no espectro). Além disso, esse mesmo trabalho (GERALDO et al., 2003) mostra espessura de 300 nm para filmes com 50 *dips* observada através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de seção transversal da amostra. Isso mostra que a relação espessura/camada é consideravelmente maior nas amostras produzidas neste trabalho, o que se deve, provavelmente, as diferenças de parâmetros no processo de obtenção do *sol* de SnO_2, como o volume de solução colocada em sacos de diálise e aumento de viscosidade das soluções atuais, de modo que houve ao longo da evolução do trabalho do grupo, variações no processo de deposição de SnO_2.

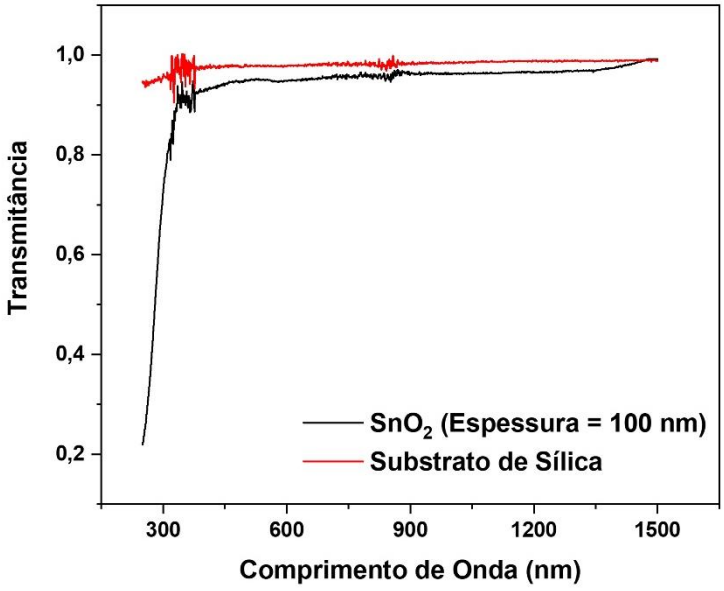

Figura 4.4: Espectro de transmitância do filme de SnO_2. O Filme apresentou aproximadamente 0,9 de transmitância em todo o espectro, passando a absorver a partir de 300 nm.

Após esta análise, foram feitos os gráficos de $\alpha^2 \times E$ e $\alpha^{1/2} \times E$ para estimar o *bandgap* óptico da amostra, representação das Equações (4) e (7). Como mencionado no Cap. 1 deste trabalho, há muitas controvérsias sobre a natureza da transição (*bandgap* direto ou indireto) deste semicondutor na literatura. Como não foi realizada nenhuma medida com intuito de se confirmar qual o tipo de transição é dominante nessas amostras, a Fig. 4.5 apresenta os gráficos

para a amostra considerando os dois casos. Nestas condições, os *bandgaps* ópticos obtidos foram de 4,3±0,1 eV para a transição direta e 3,5±0,1 eV para a transição indireta. Embora diversos trabalhos reportem que o SnO_2 é um semicondutor com energia de *bandgap* de 3,6 a 4,0 eV (AL-JAWAD; ELTTAYF; SABER, 2017; LENG et al., 2012; MACHADO et al., 2019), Khan et al. (KHAN et al., 2010) reporta *bandgap* de 4,22 eV para filmes de SnO_2 evaporado e tratado a 550 °C, enquanto Gu et al. (GU et al., 2004) reporta valores de 4,38 eV para este mesmo material preparado com o método método *spin-coating*. Sendo assim, considerando o desvio padrão de ±0,1 eV, as energias encontradas para as hipóteses da transição dominante ser direta ou indireta estão em bom acordo com os trabalhos citados, não sendo possível definir o tipo de transição.

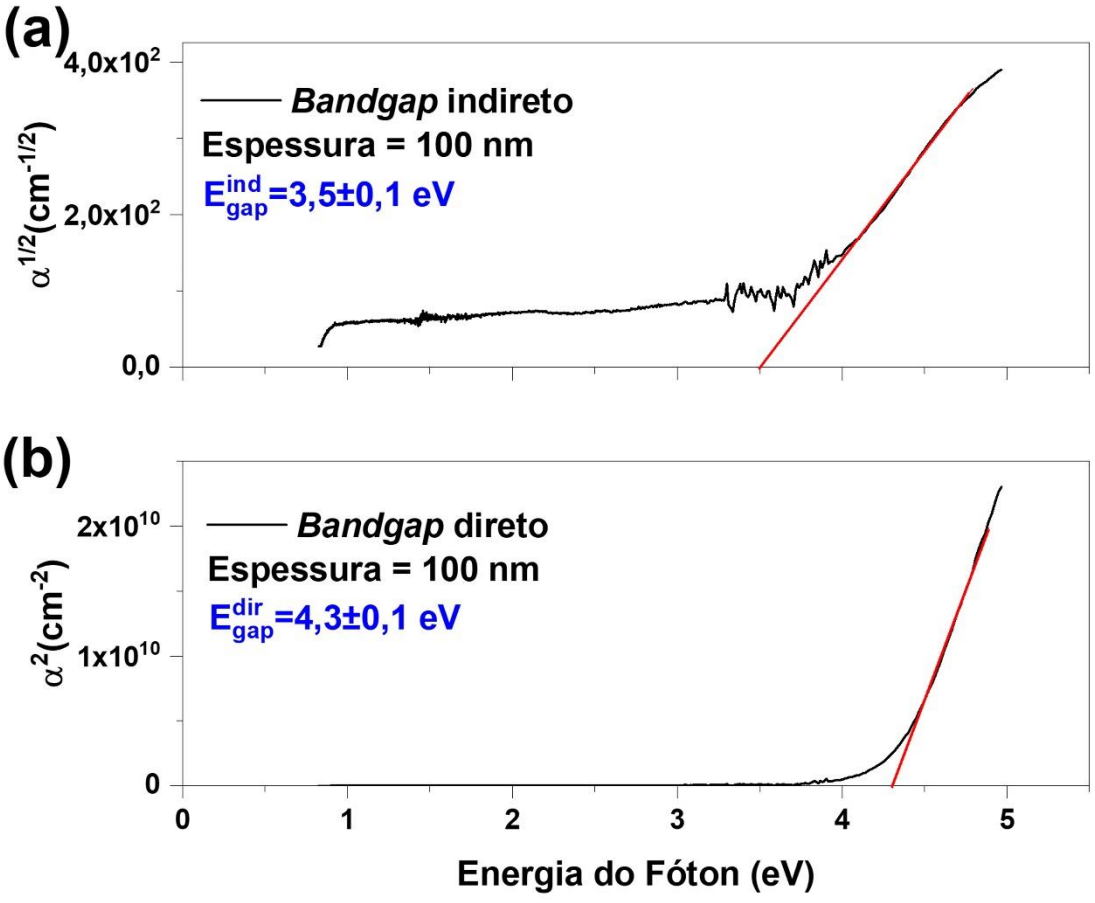

Figura 4.5: Gráficos para estimativa do *bandgap* óptico dos filmes de SnO_2 considerando **(a)** transição indireta (3,5±0,1 eV) e **(b)** transição direta (4,3±0,1 eV).

4.1.3. CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS

Para discutir a possível formação da barreira Schottky na interface SnO_2/In, a Fig. 4.6 mostra o diagrama de energias para um semicondutor tipo-*n* para as situações em que a função-trabalho do metal é maior que a função trabalho do semicondutor ($\Phi_M > \Phi_S$) ou quando é menor ($\Phi_M < \Phi_S$). A função trabalho do In encontrada na literatura é de 4,09 eV e a função trabalho do SnO_2 como 4,75 eV (ISLAM; HAKIM, 1986), de modo que se tem a situação em que $\Phi_M < \Phi_S$. Neste caso, espera-se que haja a formação de um contato ôhmico, sem retificação. Se isso ocorre, não há barreira de potencial na interface metal/semicondutor, ou seja, elétrons podem transportar carga e a resistência de contato é nula. Na Fig. 4.6, E_i é a energia de Fermi intrínseca do semicondutor, E_{FM} é a energia de Fermi do metal, E_{FS} é a energia de Fermi do semicondutor e E_0 é a energia do nível de vácuo.

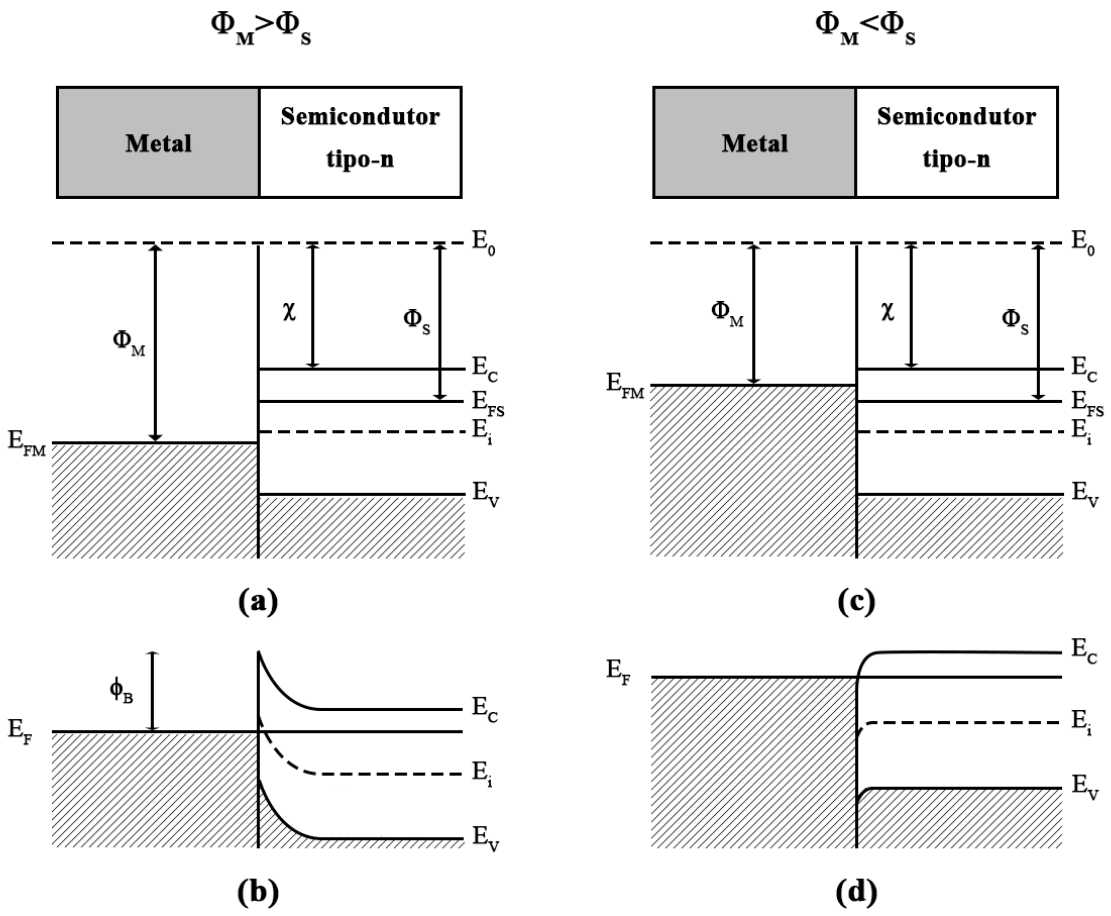

Figura 4.6: Diagrama de energia de um semicondutor tipo-*n* e um metal na situação em que **(a)** $\Phi_M > \Phi_S$ com os materiais separados, **(b)** $\Phi_M > \Phi_S$ na junção dos materiais, **(c)** $\Phi_M < \Phi_S$ com os materiais separados e **(d)** $\Phi_M < \Phi_S$ na junção dos materiais (adaptado de RHODERICK et al., 1982).

A curva I × V característica da amostra, feita no intervalo de -5 a 5V está presente na Fig. 4.7(a), que se refere a média aritmética das medidas realizadas em três dispositivos, enquanto a barra de erro refere-se ao desvio padrão calculado para esta média.

Como discutido, o desvio de linearidade observado na Fig. 4.7(a), possivelmente, não se deve a interface SnO_2/In, uma vez que é esperado a formação de um contato ôhmico. Sendo assim, supomos que o desvio da linearidade pode ocorrer devido a dois fatores: 1) irregularidade na formação da interface semicondutor/metal devido a rugosidade da superfície de SnO_2 conforme observado nas imagens de microscopia confocal, mostradas na Fig. 4.3; 2) devido as características do volume (*bulk*) do SnO_2. Uma possível explicação para curva I × V, referente a junção SnO_2/In, é a existência do mecanismo de condução Poole-Frenkel (FRENKEL, 1938; HALL, 1971) no material semicondutor. Neste mecanismo, assume-se a formação de estados de aprisionamento devido a um potencial Coulombiano na região do contorno de grão do material, como exemplificado na Fig. 4.7(b). Os portadores são ejetados para a banda de condução via excitação térmica através da diminuição da barreira de potencial que causa o aprisionamento dos portadores (SZE; NG, 2006). Além disso, conforme o trabalho de Mitrofanov e Manfra (MITROFANOV; MANFRA, 2004) a taxa de emissão dos elétrons aprisionados para a banda de condução é fortemente influenciada pelo campo elétrico aplicado na amostra, mais especificamente, aumentando com a raiz quadrada do campo elétrico aplicado. Sendo assim, para menores diferenças de potencial (ou seja, baixa intensidade do campo elétrico), a emissão dos elétrons aprisionados devido a existência do potencial Coulombiano é muito menor do que quando aplicado uma diferença de potencial maior (e, consequentemente, um maior campo elétrico) na amostra. Este comportamento pode ser observado através da não linearidade observada na Fig. 4.7(a)

Traçando a reta média da curva obtida e considerando as dimensões da amostra, foi possível obter uma resistividade de 5×10^2 Ω.cm. Embora o valor encontrado esteja em bom acordo com o valor de resistividade para filmes de SnO_2 depositados via *sol-gel dip-coating* reportado por Soitah et al. (SOITAH; YANG; SUN, 2010) ($\rho = 1{,}2 \times 10^1$ Ω.cm), os valores de resistividade encontrados na literatura para filmes de SnO_2 são bastante variados, como por exemplo, Manifacier et al. (MANIFACIER et al., 1977) que reporta resistividade $\rho = 5 \times 10^{-3}$ Ω.cm, depositado via pulverização de solução alcoólica (*spraying*), e $\rho = 1{,}8 \times 10^5$ Ω.cm, para filmes depositados através de evaporação *flash*. Estes resultados mostram que a resistividade do SnO_2 é altamente dependente da técnica de deposição dos filmes.

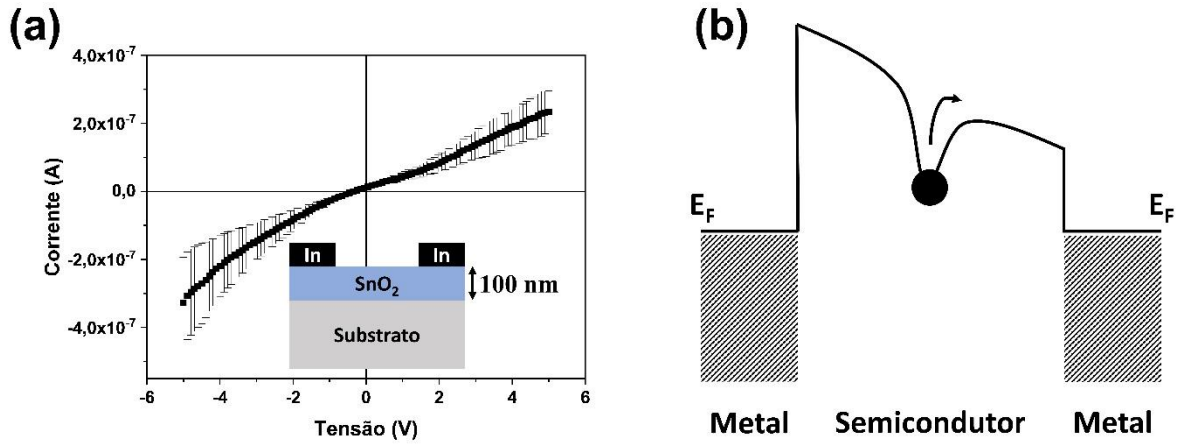

Figura 4.7: (a) Curva característica I × V obtida para o filme de SnO_2 com contatos de In. Resistividade estimada de 5×10^2 Ω.cm. No detalhe, representação da vista frontal da amostra com indicação da espessura do filme. **(b)** Diagrama representativo do mecanismo de emissão Poole-Frenkel (SUMETS, 2017).

O efeito Poole-Frenkel foi evidenciado por Banerjee et al. (BANERJEE et al., 2003) em filmes de SnO_2 dopado com flúor (FTO) e por Morais et al. em amostras de SnO_2 dopado com Er (MORAIS et al., 2005). Entretanto, em ambos os trabalhos, foram apresentadas curvas de corrente e tensão em diversas temperaturas, pois o comportamento não-ôhmico, ou seja, a perda de linearidade da curva, é mais intensificada em temperaturas mais elevadas, o que são fortes evidências do efeito Poole-Frenkel. Desta forma, experimentos de I × V em diferentes temperaturas foi realizado em amostra de SnO_2, na tentativa de corroborar com a hipótese apresentada. Para este experimento, fios esmaltados de cobre foram conectados à amostra com auxílio de tinta de prata condutora da *Electron Microscopy Sciences*. O aumento da temperatura foi realizado em um forno elétrico EDGCON 3P e a curva I × V foi obtida utilizando um eletrômetro Keithley, tanto para polarização como para coleta de dados de corrente elétrica.

Os resultados obtidos estão apresentados na Fig. 4.8. Os comportamentos das curvas obtidas são bastante semelhantes às apresentadas nos trabalhos de Morais et al (2005) e Banerjee et al. (2003), que evidenciam uma maior perda na linearidade da curva em temperaturas mais elevadas, corroborando com a hipótese do efeito Poole-Frenkel na amostra. A perda de linearidade em temperaturas mais elevadas pode ser melhor verificada analisando os ajustes das curvas obtidas, realizados através do *software* OriginLab. O ajuste que melhor representa a curva obtida em 250 °C é uma curva obtida através de uma equação polinomial do tipo $y = B_1x^2 + B_2x + C$. Por outro lado, os ajustes para as curvas obtidas em 180 °C e 210 °C são lineares, representados por equações do tipo $y = Ax + B$. Ainda conforme Banerjee et

al. (2003), a tensão em que a perda de linearidade é iniciada depende das características da amostra. Em geral, amostras com maiores resistividades e energia de ativação tendem a iniciar a perda de linearidade em tensões mais elevadas.

É importante mencionar que os resultados obtidos neste experimento apresentam magnitude de corrente elétrica menor que as curvas apresentadas na Fig. 4.7. Isso ocorre, possivelmente, devido ao efeito da temperatura no fio de cobre conectado à amostra, uma vez que o conjunto da amostra + fios é colocado dentro do forno, e sabe-se que a resistividade de materiais metálicos tende a aumentar com o aumento da temperatura.

Para melhor avaliar o efeito Poole-Frenkel nesta amostra, tem-se que a densidade de corrente em filmes que contem aprisionamento de elétrons é dada pela equação (13) (OHRING, 1992):

$$J = C \cdot U \cdot \exp\left(\frac{E_{io} - \gamma_{PF} \cdot U^{1/2}}{K\Theta} \right) \qquad (13)$$

onde J é a densidade de corrente, C é uma constante, U é o campo elétrico, E_{io} é a energia de ionização do centro coulombico, Υ_{PF} é o coeficiente de emissão Poole-Frenkel, K é a constante de Boltzmann e Θ é a temperatura. Representando esta equação, foram traçadas as curvas de $\ln J \times E^{1/2}$, que estão apresentadas na Fig. 4.8(b). O cálculo da densidade de corrente e do campo elétrico foram realizados considerando as dimensões das amostras. Com exceção da curva obtida em 180 °C, as curvas apresentam duas regiões lineares, com comportamentos semelhantes a trabalhos reportados na literatura (CHANG; LIN, 2001; MORAIS et al., 2005; RIAD; EL-SHABASY; ABDEL-LATIF, 1993). Conforme Morais et al. (2005), o comportamento linear em campos elétricos relativamente altos, como destacado em verde na Fig. 4.8(b), pode ser associado com a redução da barreira associada ao efeito Poole-Frenkel, estando de acordo com a equação (13), enquanto o comportamento em campos elétricos relativamente baixos, destacado pelo ajuste em amarelo, pode ser atribuído a outros efeitos. Desta forma, conforme o ajuste destacado em verde na Fig. 4.8(b), é provável que a redução das barreiras associada ao efeito Poole-Frenkel, nesta amostra, ocorra para campos elétricos superiores a 900 V/m.

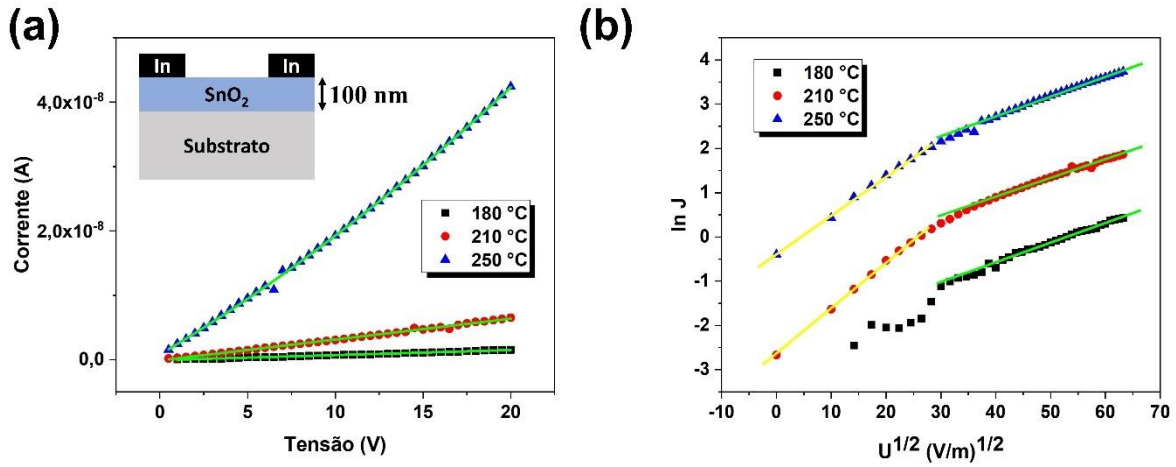

Figura 4.8: (a) I × V característico para os filmes finos de SnO_2 em diferentes temperaturas. No detalhe, representação da vista frontal da amostra com indicação da espessura do filme. **(b)** $\ln J \times U^{1/2}$ com o ajuste associado ao efeito Poole-Frenkel destacado pela reta em verde.

A Fig. 4.9 apresenta o diagrama de Bode, através do qual pode-se também analisar o comportamento da amostra em diferentes frequências. Nota-se que o ângulo de fase e a amplitude de impedância não possuem grandes alterações em seus espectros em baixas frequências (entre 1 e 10^5 Hz), com uma impedância média de aproximadamente $7{,}0 \times 10^6$ Ω e com um comportamento resistivo, indicado por um ângulo de fase em torno de 0° neste intervalo. Como as características elétricas da amostra indicam um comportamento totalmente resistivo, pode-se entender que a leitura da amplitude de impedância de $5{,}0 \times 10^6$ Ω está totalmente ligada com a parte resistiva da impedância. Para maiores frequências analisadas, o dispositivo passa a apresentar um comportamento capacitivo, indicado por uma diminuição no ângulo de fase (aprox. -90°), e há uma queda linear em Z, chegando a aproximadamente 5×10^4 Ω.

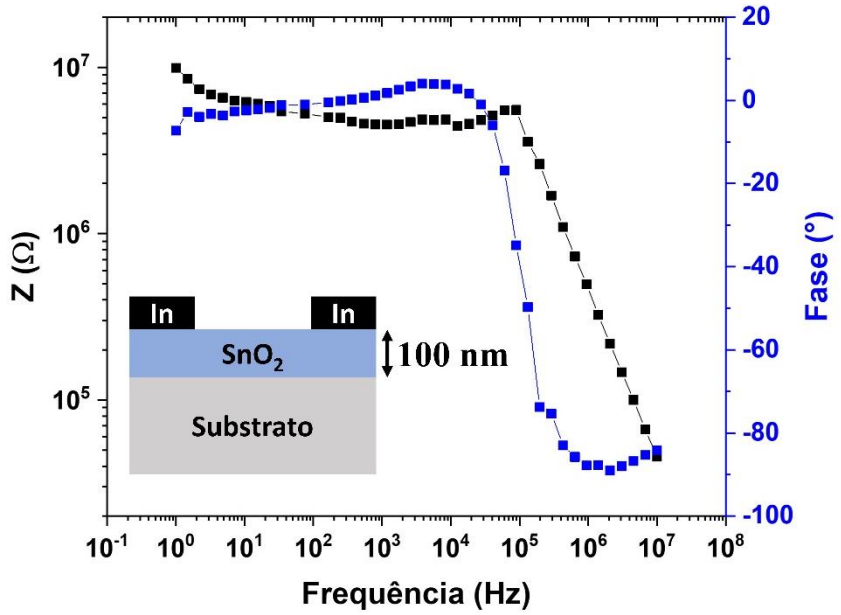

Figura 4.9: Diagrama de Bode referente a amostra de SnO_2, depositado via *sol-gel dip-coating*, com 5 camadas e T.T. de 500 °C/2h. A amostra possui comportamento resistivo em baixas frequências e capacitivo em altas frequências. Além disso, quando a amostra passa a apresentar comportamento capacitivo, há uma queda linear na impedância. No detalhe, representação da vista frontal da amostra, com indicação da espessura do filme.

4.2. CARACTERIZAÇÕES DE $Cu_{2-x}S$

4.2.1. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS

A Fig. 4.10 mostra os resultados de análise térmica obtidos para as amostras de S_1 a S_4. O resultado mais importante para este trabalho é o ganho de massa em todas as amostras que ocorre entre 266 e 296 °C. Este ganho de massa já havia sido relatado nos trabalhos de Congiu et al. (CONGIU et al., 2016a) e Lima et al. (LIMA et al., 2018), estando associado com a oxidação do cobre. Este é um resultado importante pois justifica a escolha de temperaturas relativamente baixas para tratamento dos pós e filmes de $Cu_{2-x}S$, que são de 150 °C para os pós e 200 °C para os filmes. Isto implica que T.T. em temperaturas mais elevadas, com finalidade de se eliminar um maior número de impurezas e visando filmes mais cristalinos e com menos defeitos, devem ser realizadas em atmosferas inertes, como em *gloves box*, para que a oxidação do cobre seja evitada.

A partir dos resultados é possível perceber também que as amostras S_1 e S_2, que possuem fases ricas em cobre (Cu_2S), são as que apresentam maior aumento de massa, ultrapassando o valor de massa inicial em 40%. A hipótese é que o aumento de massa é mais expressivo nas amostras ricas em cobre, pois elas são as que mais sofrem o efeito da oxidação. Este resultado

também corrobora com o comportamento observado para as amostras S_3 e S_4, que possuem composição CuS e $Cu_{1,8}S$, respectivamente. Por essas amostras apresentarem uma proporção de enxofre maior quando comparada a Cu_2S, é possível notar uma perda de massa mais acentuada em temperaturas inferiores a 300 °C, que pode estar ligada a eliminação de enxofre do material. Como a massa atômica do enxofre (32,065 g/mol) é quase a metade da massa atômica do cobre (63,546 g/mol), a porcentagem da massa de material perdida devido a eliminação de enxofre é mais expressiva quando a proporção de enxofre é maior, ou seja, quando a razão Cu:S é 1:1.

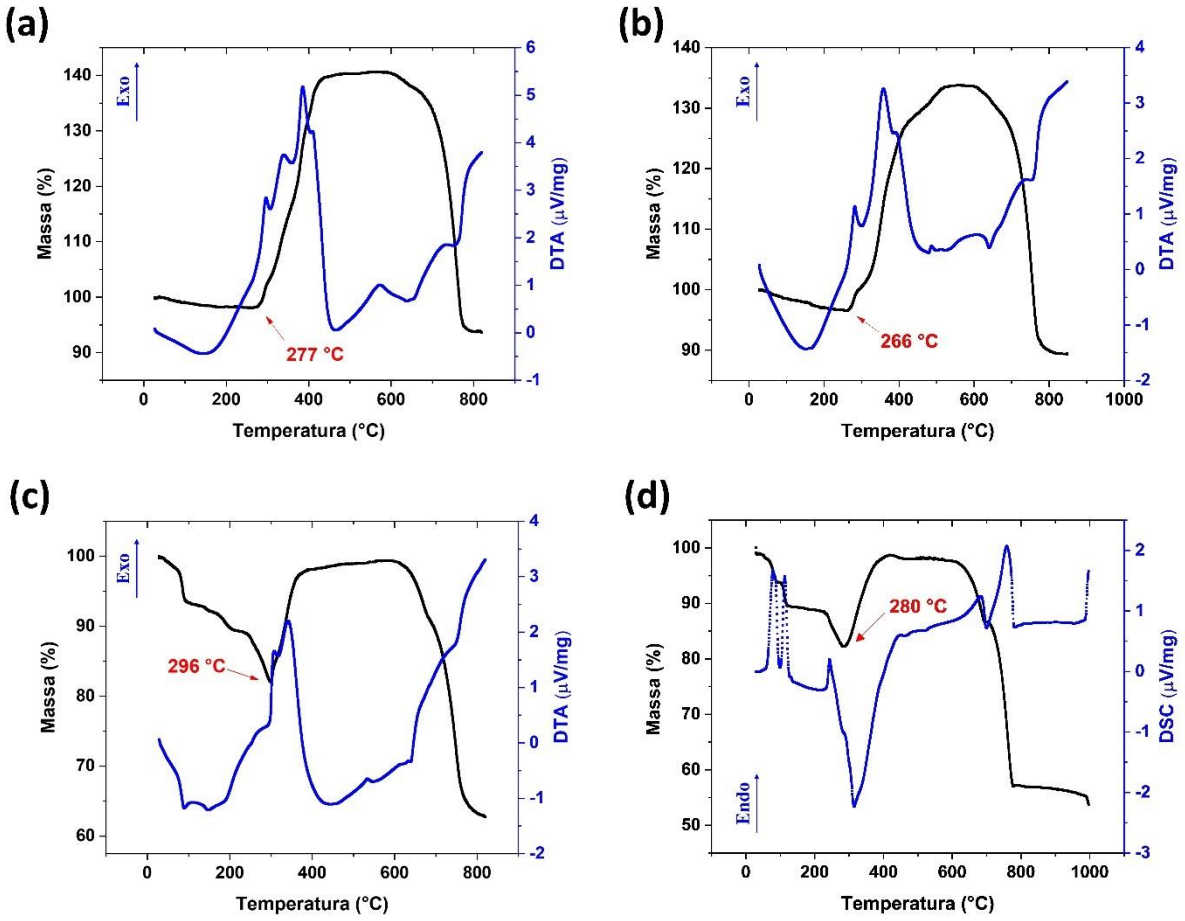

Figura 4.10: Análise térmica para as amostras de $Cu_{2-x}S$, com medidas feitas em ar. Curvas de TG e DTA para amostras **(a)** S_1, **(b)** S_2 e **(c)** S_3. Curvas de TG e DSC para a amostra **(d)** S_4.

A Fig. 4.11 mostra a DRX dos pós obtidos para as amostras de S_1 a S_4. Pode ser verificado que o pó obtido seguindo os parâmetros da amostra S_1 é um pó não estequiométrico,

onde foi possível observar a presença de três fases do material. Os índices de Miller postos na cor preta são referentes aos planos de Cu_9S_5 de estrutura cristalina romboédrica referente à fase Digenita (ICDD #047-1748), enquanto os índices de Miller em azul estão relacionados com a composição CuS de estrutura cristalina hexagonal referente à fase Covelita (ICDD #006-0464) e os índices identificados na cor vermelha, Cu_2S de estrutura cristalina cúbica (JCPDS 053-0522). Por outro lado, quando este mesmo pó é submetido a um T.T. de 150 °C/10h, como pode ser visto na Tab. 3.1 através dos parâmetros da amostra S_2, os únicos picos identificados referem-se ao Cu_2S de estrutura cristalina cúbica. Isso ocorre devido a eliminação de grande parte do enxofre do material, uma vez que é um elemento químico com um ponto de ebulição (~445 °C) muito menor que o cobre (~2600 °C), fazendo com que a razão Cu:S seja aumentada.

Quando a razão molar nominal $CuSO_4$:$Na_2S_2O_3$ é aumentada, conforme os parâmetros utilizados para a obtenção da amostra S_3, os picos obtidos na DRX são referentes ao CuS hexagonal, de fase Covelita. Neste caso, diminuição da razão Cu:S no pó obtido é um resultado esperado.

O tamanho médio dos cristalitos foi calculado para essas amostras, através da equação de Debye-Scherrer (equação 2), supondo um formato esférico dos cristalitos, como é feito em trabalhos encontrados na literatura (SCHNEIDER; LINCOT; DONSANTI, 2016; SHINDE et al., 2012). O tamanho médio dos cristalitos para as amostras de S_1 a S_3 são, respectivamente, de 17,8; 21,1 e 6,1 nm, o que mostra uma diminuição considerável no tamanho do cristalito quando a proporção de enxofre é aumentada.

O resultado de DRX do pó obtido através da rota 2 é apresentado na Fig. 4.11(b). Como é possível observar, o resultado evidencia o aparecimento de diversos picos, indicando a formação de um sulfeto de cobre não-estequiométrico, o que dificulta a identificação do índice de Miller associados a eles, bem como o cálculo do tamanho médio dos cristalitos. Entretanto, conforme é possível verificar através dos trabalhos de Lima et al. (LIMA et al., 2018) e Congiu et al. (CONGIU et al., 2016a), este pó pode ser utilizado para deposição de filmes de sulfeto de cobre através de evaporação resistiva. Nos referidos trabalhos, filmes amorfos são obtidos logo após o processo de evaporação, passando a apresentar composição $Cu_{1,8}S$ de fase Digenita (JCPDS #23-0962) após T.T. de 200 °C/30 min. A partir do espectro de transmitância deste material, estima-se o valor de *bandgap* como 2,05 eV (LIMA et al., 2018) o que está em bom acordo com a literatura (JANAČKOVIĆ et al., 2015; MALYAREVICH et al., 2000). É importante mencionar que existem diversas aplicações para $Cu_{2-x}S$ não-estequiométricos, como acoplados em homojunção para dispositivos de memória (CONGIU et al., 2016b) e para

melhoria em espectroscopia Raman amplificada por superfície (SERS), onde os autores verificaram que a adição de sulfetos de cobre melhoram a detecção de moléculas de Rhodamine 6G (R6G) (CHEN et al., 2020).

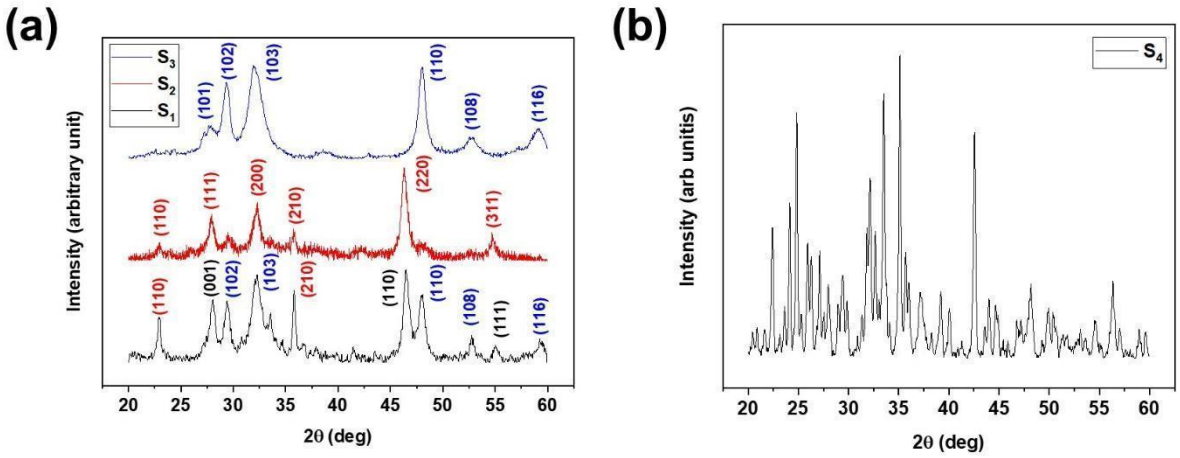

Figura 4.11: DRX para as partículas de $Cu_{2-x}S$ obtidos a partir da **(a)** rota 1 e **(b)** rota 2.

A Fig. 4.12 mostra imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura das amostras S_1 a S_4. As partículas obtidas para a amostra S_1 possuem um tamanho médio de, aproximadamente, 500 nm. Para as demais amostras, é possível observar a formação de aglomerados que dificultam a estimativa do tamanho dos particulados. Sendo assim, as partículas precisam ser dispersas (por banho ultrassônico, por exemplo), dependendo da aplicação desejada do material. Conforme Trombini et al. (TROMBINI et al., 2011) e Vasconcelos et al. (VASCONCELOS et al., 1997), a formação de aglomerados de pós surgem devido a existência de interações entre as partículas, que limitam seu movimento browniano. Inicialmente, a adesão das partículas ocorre devido a uma força de Van der Waals, sendo bastante acentuada em partículas com alta área superficial. Os chamados aglomerados fortes surgem a partir de ligações primárias geradas por reações químicas ou sinterização. Por outro lado, os aglomerados fracos possuem ligações relativamente fracas, como a própria força de Van der Waals, eletrostática, magnética ou por capilaridade. Neste trabalho, mesmo quando as partículas eram dispersas em meio aquoso, na tentativa de facilitar a estimativa do tamanho dos particulados, quando elas eram novamente secas para análise de MEV, as forças de ligação faziam com que os aglomerados surgissem novamente.

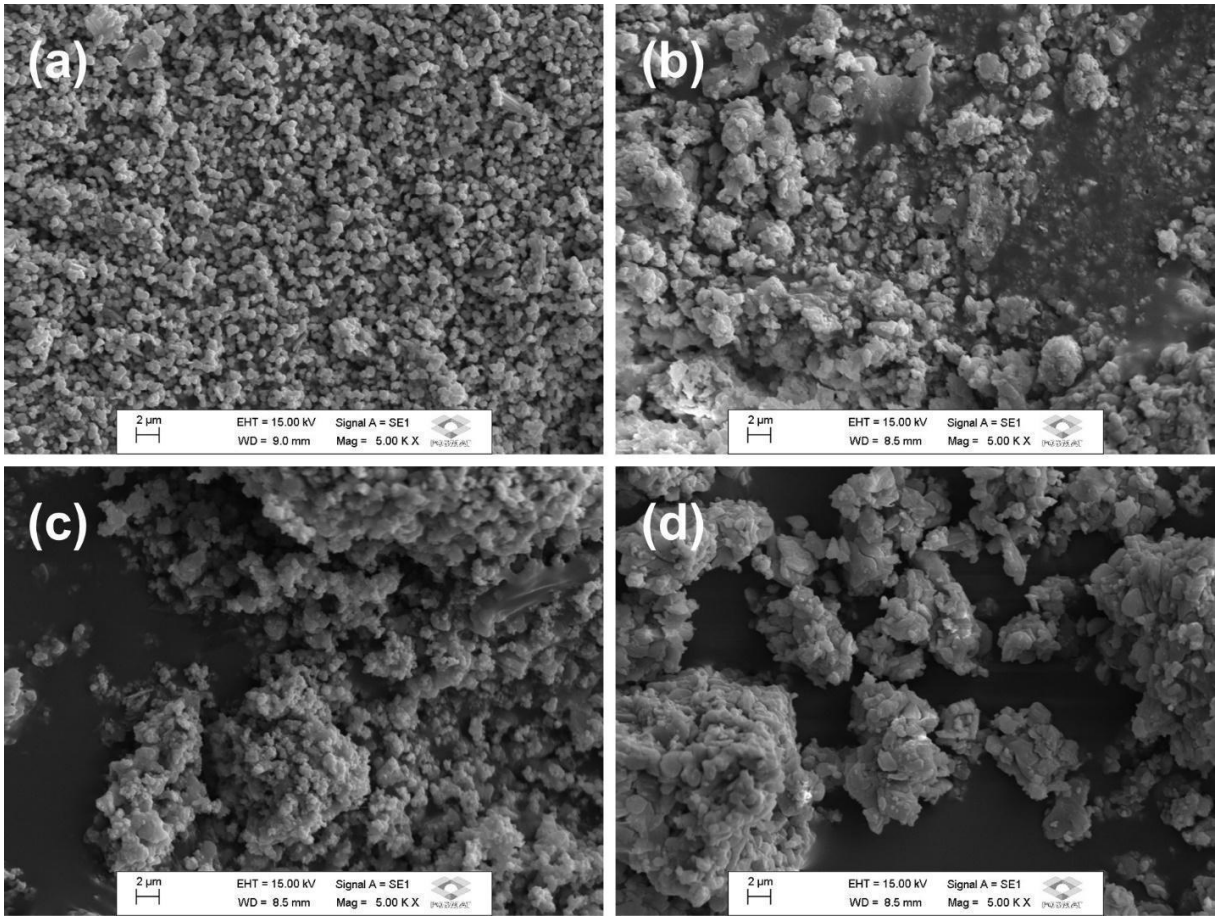

Figura 4.12: Microscopia eletrônica de varredura para os pós de $Cu_{2-x}S$, referente as amostras **(a)** S_1, **(b)** S_2, **(c)** S_3 e **(d)** S_4.

Uma alternativa para dispersão das partículas é adicionar surfactante nos particulados, como o próprio Triton X-100, já que por ser constituído de cadeias hidrofílicas e hidrofóbicas do surfactante (YANG; CORTI; FRANSES, 2017), eles são utilizados para promover a formação de micelas em partículas de alguns materiais, como pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) (LIM et al., 2015). Uma tentativa utilizando o Triton X-100 como um dispersante para os aglomerados deste material foi realizada e os resultados de MEV estão apresentados na Fig. 4.13. Para tanto, os pós foram dispersos em uma solução de 100 mL de água deionizada e 1 mL (1% do volume total) de surfactante. Então, a solução foi submetida a uma agitação via ultrassom, com 750 W de potência e frequência de 20 kHz, durante 5 min. Os processos de secagem descritos na Rota 1 foram repetidos, e os pós foram submetidos à análise de MEV. Comparando os MEVs das Fig. 4.12 e 4.13, notamos que a adição do Triton X-100 não dispersou os particulados, mas apenas fez com que os aglomerados ficassem mais separados um dos outros, o que evidencia a dificuldade de dispersão do material obtido por essas sínteses.

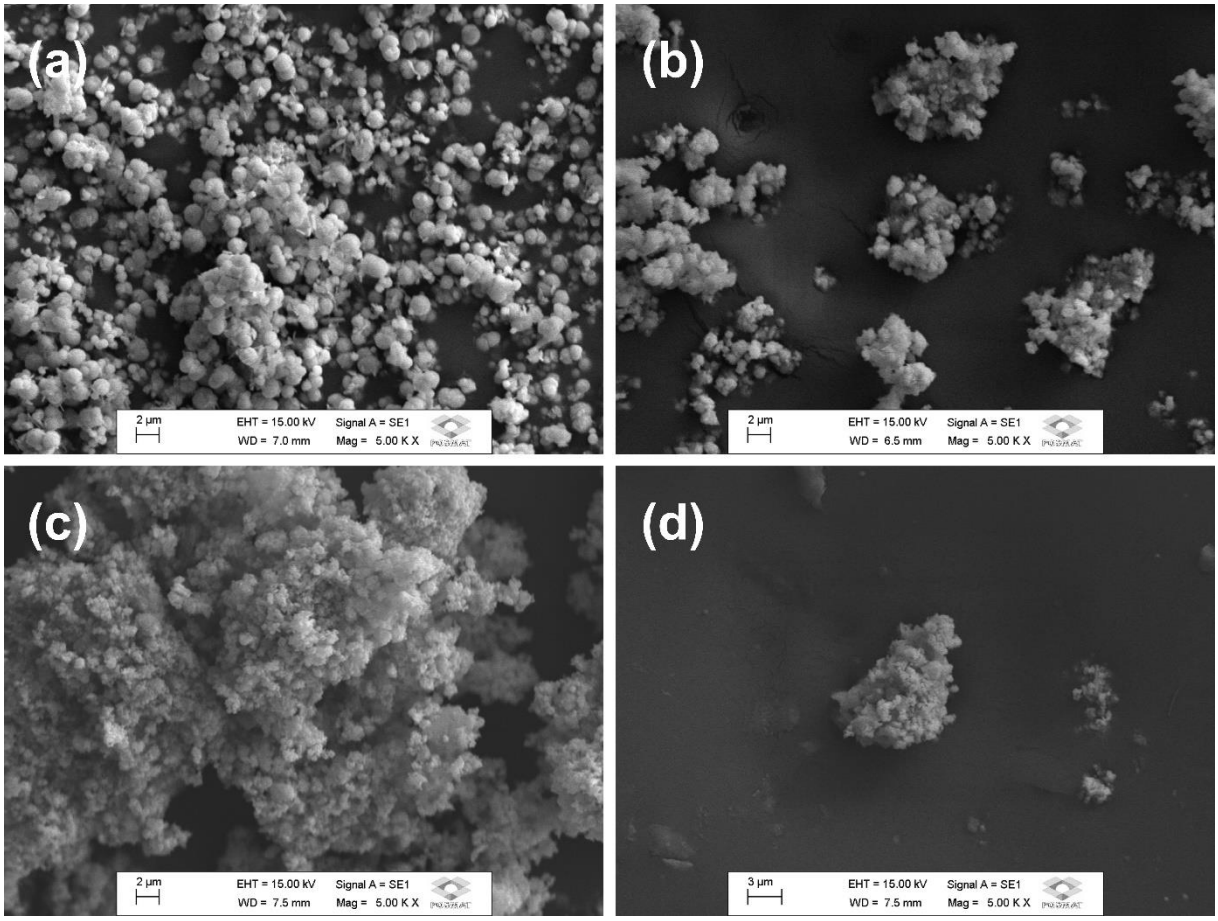

Figura 4.13: Microscopia eletrônica de varredura para os pós de $Cu_{2-x}S$ após a adição do surfactante Triton X-100 e agitação ultrassônica, referente as amostras **(a)** S_1, **(b)** S_2, **(c)** S_3 e **(d)** S_4.

A Fig. 4.14 apresenta os resultados de DRX dos filmes depositados pelo processo de evaporação resistiva. A curva em preto refere-se ao filme depositado a partir do pó S_1, enquanto a curva em vermelho refere-se ao filme depositado a partir do pó S_4. O filme depositado a partir do pó S_1, logo após a evaporação, era amorfo, passando a apresentar estrutura cristalina hexagonal de fase calcocita na composição Cu_2S (JCPDS #01-089-2670) após T.T. de 200 °C/1h. Além disso, a espessura do filme depositado foi de 40 nm, obtido através de sensor de quartzo acoplado a evaporadora. A Fig. 4.14(b) apresenta a DRX do filme de Cu_2S após tratamento de dados onde o *background* do substrato foi retirado, utilizando programa *Match!*. Isso facilita a visualização dos picos. Com este tratamento de dados, os picos (102) e (004) do Cu_2S tornam-se mais evidentes.

Em relação ao filme depositado a partir do pó obtido na Rota 2 (S_4), o filme logo após evaporação também era amorfo, passando a apresentar estrutura cristalina Hexagonal de composição $Cu_{1,8}S$ de fase Digenita (JCPDS #23-0962) após T.T. de 200 °C/30 min.

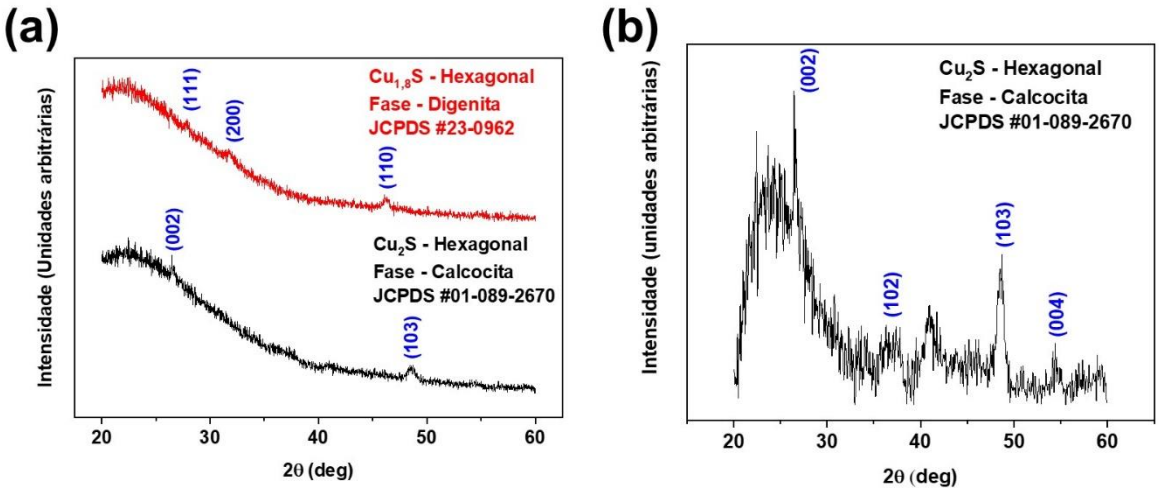

Figura 4.14: **(a)** DRX dos filmes obtidos dos filmes depositados a partir dos pós S_1 e S_4. O Filme depositado do pó S_1 possui composição Cu_2S de estrutura cristalina Hexagonal Calcocita. O filme depositado do pó S_4 possui composição $Cu_{1,8}S$ de estrutura cristalina Hexagonal Digenita. **(b)** DRX para o filme de Cu_2S, após remoção do *background* do substrato utilizando o programa *Match!*, para facilitar a visualização dos picos.

Imagens obtidas através de microscopia confocal (Fig. 4.15) mostram que o filme de Cu_2S apresenta uma superfície razoavelmente lisa e homogênea. Em contraste com o filme de SnO_2 depositado via *sol-gel dip-coating*, a uniformidade nos filmes de $Cu_{2-x}S$ pode ser um resultado decorrente da técnica de deposição utilizada (evaporação resistiva), por se tratar de um método Físico e de um processo de deposição em vácuo (5×10^{-6} torr), além do processo proporcionar boa homogeneidade para os filmes. Outra vantagem deste processo para deposição de filmes de sulfeto de cobre é a boa aderência em substratos de vidro, uma vez que o trabalho de Grozdanov (GROZDANOV, 1994) aponta problemas de aderência e uniformidade do filmes de $Cu_{2-x}S$ depositados através de rotas químicas, sendo necessário ataques químicos na superfície do substrato ou mesmo deposição de outros filmes, como o próprio SnO_2 (GROZDANOV, 1994), para melhorar sua uniformidade e aderência.

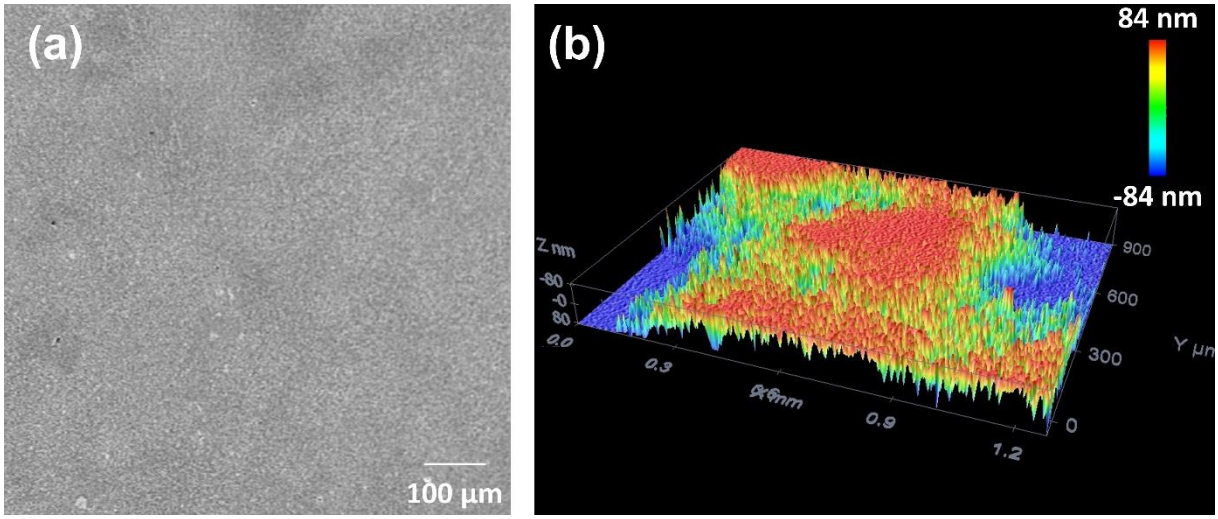

Figura 4.15: Microscopia confocal utilizando lente de aumento de 10 vezes no modo **(a)** superfície e **(b)** topografia.

4.2.2. CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS

Medidas de transmitância óptica para os filmes de Cu_2S e $Cu_{1,8}S$, depositados a partir do pó precursor S_1 e S_4, respectivamente, foram realizadas num intervalo de 1800 a 200 nm (ordem crescente de energia) e estão apresentadas na Fig. 4.16. Neste caso, os filmes foram depositados sobre substrato de vidro, porém permite a caracterização óptica, uma vez que a borda fundamental de absorção óptica do vidro utilizado e do filme obtido ocorrem em comprimentos de onda diferentes, o que não interfere na estimativa do *bandgap* óptico (como ocorria para os filmes de SnO_2).

Para o filme de Cu_2S nota-se uma transmitância de, aproximadamente, 0,6 para um comprimento de onda de 1800 nm. Essa transmitância cai suavemente com o aumento da energia, até atingir cerca de 0,4 em 600 nm. Esse comportamento é similar (mas com menor valor de transmitância) ao obtido por Rastogi e Salkalachen (RASTOGI; SALKALACHEN, 1982) para amostras de Cu_2S com aglomerados de cobre na superfície do filme. Desta forma, podemos induzir a presença de cobre nas amostras apresentadas neste trabalho, porém, em menor quantidade quando comparado ao referido trabalho. Apesar disso, a borda fundamental de absorção, que ocorre em torno de 500 nm, está em bom acordo com os resultados encontrados na literatura para filmes de Cu_2S (GROZDANOV; NAJDOSKI, 1995). Além disso, vale mencionar que o trabalho de Couve et al. (COUVE; GOUSKOV; SZEPESSY, 1973) relata que a transmitância de filmes de Cu_2S diminui com o aumento da espessura, o que é esperado, além de levarem a um decréscimo em seu *bandgap* óptico. Sendo assim, a espessura

do filme, junto a sua transmitância e *bandgap*, devem ser controladas de acordo com a aplicação desejada.

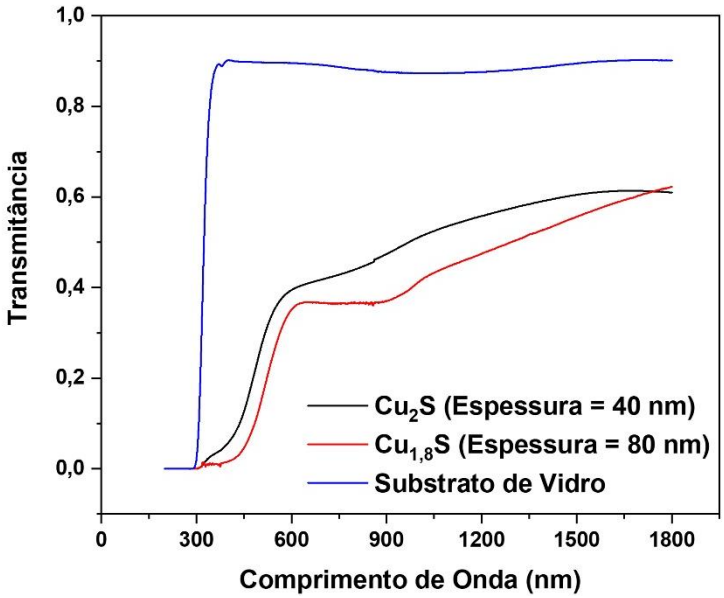

Figura 4.16: Espectro de transmitância para os filmes de Cu_2S e $Cu_{1,8}S$, obtidos via evaporação resistiva.

Embora o $Cu_{2-x}S$ seja um material reportado na literatura como tendo possibilidades de transições de *bandgap* do tipo direta e indireta, devido as suas possíveis composições, estudos teóricos recentes descartam a possibilidade da transição indireta, independente das composições e fases do sulfeto de cobre (ROY; SRIVASTAVA, 2015). Sendo assim, a Fig. 4.17 apresenta o gráfico de $\alpha^2 \times E$ para os filmes de Cu_2S e $Cu_{1,8}S$, considerando que suas transições sejam do tipo direta. O valor estimado para energia de *bandgap* óptico do filme de Cu_2S foi de $E_{gap} = 2{,}4 \pm 0{,}1eV$. Este valor está em bom acordo com o trabalho de Grozdanov e Najdoski (GROZDANOV; NAJDOSKI, 1995), que reporta filmes de Cu_2S com *bandgap* de 2,4 eV (valor também obtido através do coeficiente de absorção). É importante mencionar que os valores de E_{gap} encontrados na literatura para o sulfeto de cobre são bastante variados, além de serem extremamente dependente da forma de deposição do material (*bulk*, filme ou nanopartículas) (JANAČKOVIĆ et al., 2015; MALYAREVICH et al., 2000; ROY; SRIVASTAVA, 2015). Apesar disso, os trabalhos concordam que, ao considerar o sulfeto de cobre na forma $Cu_{2-x}S$ ($0 \leq x \leq 1$), o valor de E_{gap} aumenta com a ausência de cobre, possuindo menores valores para a composição Cu_2S (GROZDANOV; NAJDOSKI, 1995; ROY;

SRIVASTAVA, 2015). Estes resultados diferem dos obtidos neste trabalho, uma vez que filmes de $Cu_{1,8}S$ (Fig. 4.17(a)) apresentaram *bandgap* óptico de 2,3±0,1 eV, ou seja, apresentaram uma leve diminuição no valor de E_{gap} quando comparado aos filmes de Cu_2S. Como discutido acima, os valores de *bandgap* para o sulfeto de Cobre são bastante variados e dependentes do método de obtenção. Sendo assim, é possível que essa diferença seja devido a diferença de rotas químicas utilizadas para a obtenção do pó precursor do material, especialmente devido a diferença de precursores para o Cu, uma vez que a amostra S_1 utiliza $CuSO_4$ e a amostra S_4 utiliza $Cu(NO_3)_2$. Além disso, outro fator que pode influenciar nessa diferença, é a formação aglomerados de cobre nos filmes de Cu_2S, como discutido anteriormente.

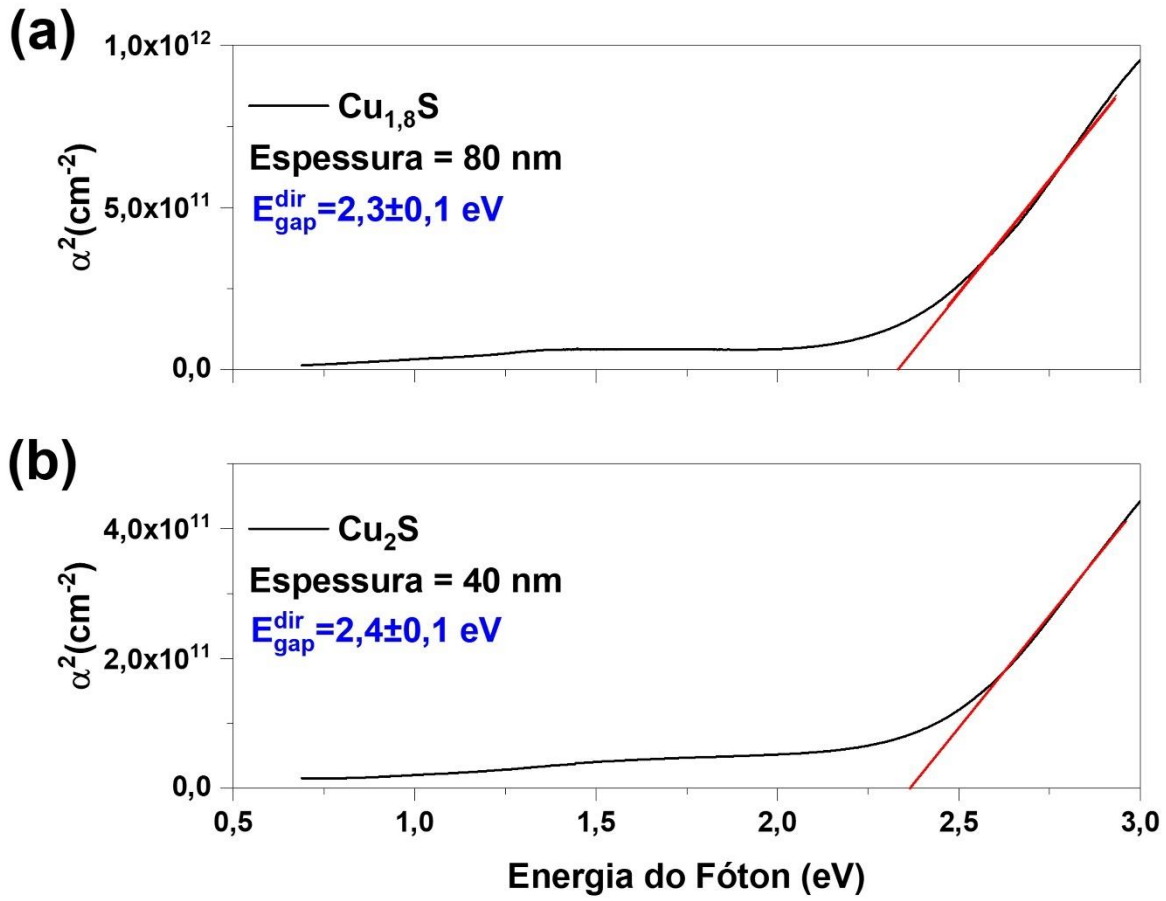

Figura 4.17: Gráficos de $\alpha^2 \times E$ para estimativa do *bandgap* de transição direta dos filmes de **(a)** $Cu_{1,8}S$, obtendo uma energia de 2,3±0,1 eV, e **(b)** Cu_2S, obtendo uma energia de 2,4±0,1 eV.

4.2.3. CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS

A curva característica I × V referente a Cu_2S com contato de In, feitas de -5 a 5 V, está apresentada na Fig. 4.18(a). Os pontos da curva referem-se a média aritmética dos resultados obtidos em três dispositivos, enquanto as barras de erros representam o desvio padrão destes resultados. Além de se tratar de uma amostra mais condutora quando comparada a amostra de SnO_2, com uma corrente na ordem de mA, nota-se que a curva obtida para essa amostra apresentou um comportamento ôhmico. Considerando a função trabalho do In como 4,09 eV e a afinidade eletrônica do sulfeto de cobre como 4,1 eV (GOSWAMI et al., 2014), a altura da possível barreira Schottky formada entre o semicondutor e o contato metálico de In é de 2,4 eV, como mostra o cálculo abaixo realizado a partir da equação (11):

$$\phi_B = E_G - (\phi_M - \chi)$$
$$\phi_B = 2,4 - (4,09 - 4,1)$$
$$\phi_B \cong 2,4\,\text{eV}$$

Considerando a proximidade entre a função-trabalho do In e a afinidade eletrônica do sulfeto de cobre é possível que esta barreira não exista de fato, o que estaria em boa concordância com a linearidade observada na Fig. 4.18(a). Além disso, a rugosidade da superfície do Cu_2S pode levar à penetração do In quando evaporado e a formação do contato ôhmico, ajudando na interdifusão de portadores de carga na interface metal-semicondutor. A resistividade encontrada para essa amostra foi de 1×10^{-2} Ω.cm. Este valor está em bom acordo para filmes de Cu_2S encontrado na literatura (PATHAN; DESAI; LOKHANDE, 2002).

A partir do diagrama de Bode, mostrado na Fig. 4.18(b), nota-se que não há grandes variações nas curvas de impedância e fase na faixa de frequência analisada (1 a 10^7 Hz). A impedância da amostra está em, aproximadamente, $Z = 1100\,\Omega$, e o comportamento da amostra, indicado pela fase com poucas oscilações em torno de 0°, é resistivo. Isto mostra que os 1100 Ω da impedância está estritamente ligado a parte resistiva da impedância. Como já foi evidenciado pelas curvas de I × V, a resistividade da amostra de sulfeto de cobre é bastante inferior quando comparado à amostra de SnO_2.

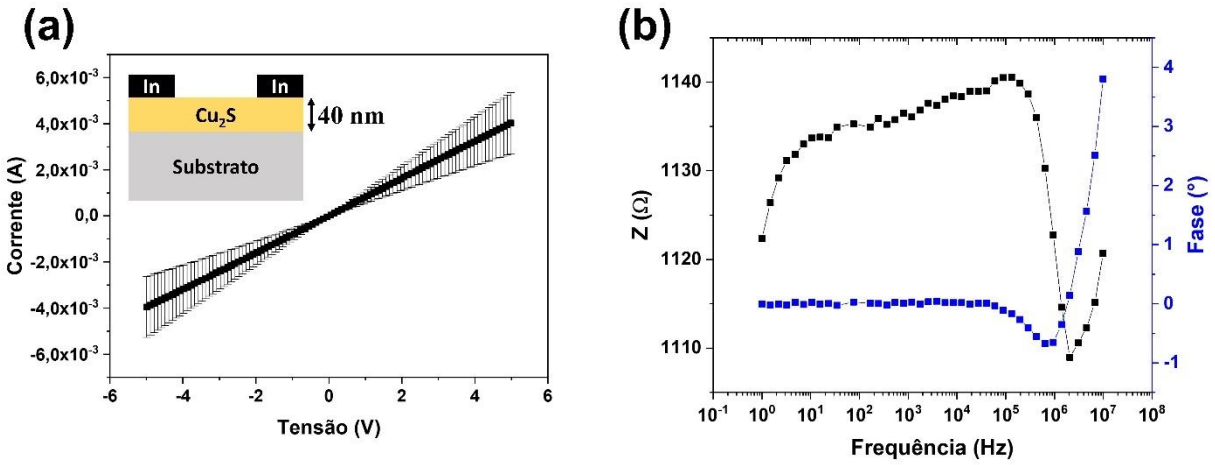

Figura 4.18: (**a)** Curva característica I × V obtida para o filme de Cu_2S. Resistividade calculada de 1 × 10^{-2} Ω.cm. No detalhe, representação da vista frontal da amostra, com indicação da espessura do filme. **(b)** Diagrama de Bode para a amostra de Cu_2S. A impedância é de aproximadamente 1100 Ω com comportamento estritamente resistivo em todo o espectro analisado.

A Fig. 4.19(a) mostra a curva de resistividade x temperatura para a amostra de Cu_2S, sendo as medidas realizadas em criostato com circuito fechado de He. Os valores de resistividade dessa figura foram obtidos a partir de medidas de I × V em diferentes temperaturas. Dos resultados obtidos, pode-se observar o comportamento semicondutor das amostras, ou seja, uma diminuição da resistividade quando a temperatura é aumentada, devido a excitação térmica de portadores para a banda de condução. Além disso, percebe-se a resistividade da amostra em vácuo na temperatura ambiente é, aproximadamente, uma ordem de grandeza menor quando comparada com a amostra em atmosfera ambiente. Uma possível explicação para este comportamento é que gases redutores estão sendo adsorvidos na superfície do filme, uma vez que este tipo de gás faz com que a condutividade de semicondutores tipo-*p* seja diminuída (BEJAOUI; GUERIN; AGUIR, 2013; MOKOENA; SWART; MOTAUNG, 2019). Assim que o vácuo é feito, os gases adsorvidos são removidos e a condutividade do material aumenta. Embora essa hipótese explique o comportamento, um estudo mais aprofundado acerca de gases presentes na atmosfera que adsorvam na superfície do $Cu_{2-x}S$ necessita ser feito para que a hipótese possa ser corroborada. Na literatura, só são encontrados trabalhos que apontam o uso de sulfetos de cobre para sensor de gás amônia (SAGADE; SHARMA, 2008; SAGADE; SHARMA; SULANIYA, 2009). O comportamento semicondutor dos filmes de Cu_2S também pode ser verificado através do aumento da corrente elétrica com o aumento da temperatura, conforme é apresentado na Fig. 4.19(b).

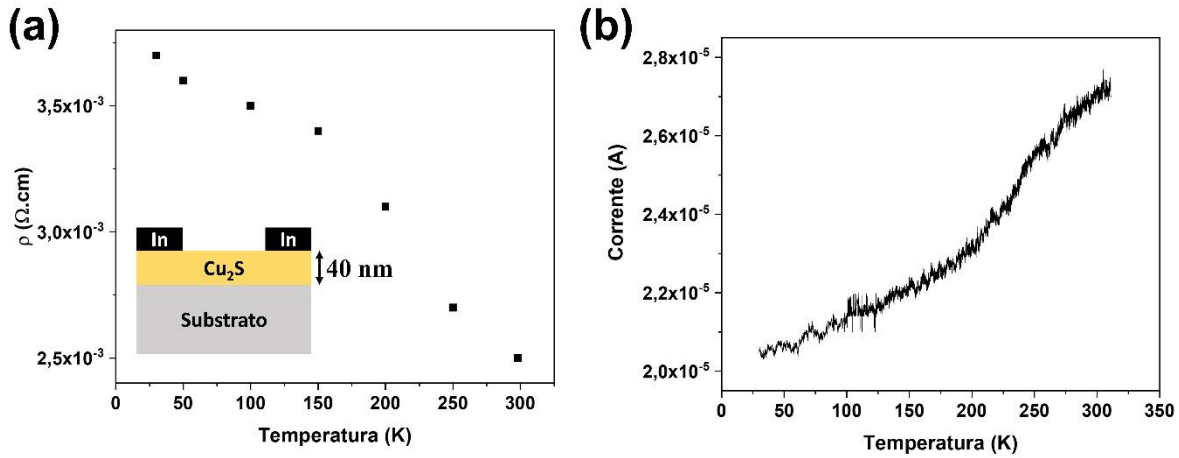

Figura 4.19: (**a)** Curva de ρ × temperatura, mostrando o comportamento semicondutor do Cu_2S. No detalhe, representação da vista frontal da amostra, com indicação da espessura do filme. **(b)** Curva de corrente × temperatura, a partir da qual também pode-se verificar o comportamento semicondutor da amostra.

4.3. CARACTERIZAÇÕES DA JUNÇÃO *p-n* $Cu_{2-x}S/SnO_2$

4.3.1. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS

Como já mencionado, a motivação para a junção desses materiais se deve a um trabalho reportado na literatura (GHIMBEU et al., 2008) que relata uma melhoria no transporte elétrico do SnO_2 devido a dopagem com CuO quando exposto em atmosfera de H_2S. No referido trabalho, os autores atribuem a melhoria no transporte elétrico do SnO_2 à transformação do CuO em CuS. Além disso a junção de SnO_2 com $Cu_{2-x}S$ leva à formação de uma junção *p-n* de semicondutores, que vem sendo investigada com intuito de aplicações em eletrônica e optoeletrônica.

Neste caso, as amostras de SnO_2, obtidas através da técnica *sol-gel dip-coating*, são acopladas a filmes de $Cu_{2-x}S$, obtidos através de evaporação resistiva, formando a heteroestrutura Cu_2S/SnO_2, cuja configuração está apresentada na Fig. 3.5, e que constitui uma junção *p-n* com configuração similar a reportadas na literatura (NIE et al., 2014; SHAH et al., 2003). O contato metálico utilizado junto ao SnO_2 (tipo-*n*) foi o Al, enquanto o utilizado junto ao Cu_2S foi o In. A utilização do contato de Al em substituição ao de In, na base do dispositivo, foi necessária, uma vez que o contato metálico depositado sobre o substrato deve suportar as temperaturas de T.T. dos filmes de SnO_2 e Cu_2S. Como a temperatura de fusão do In é de apenas 156 °C, este material não poderia ser submetido aos T.T. adequados para formação dos filmes, mas o Al, que possui temperatura de fusão de 660 °C pode ser utilizado para essa finalidade.

Além disso, a função trabalho do In e Al são bastante próximas, sendo de, respectivamente, 4,09 e 4,06 eV, garantido que não haverá mudanças significativas nas propriedades elétricas do dispositivo devido aos contatos metálicos.

Na Fig. 4.20 são mostradas imagens obtidas via microscopia confocal, utilizando lente de aumento de 10 vezes, da superfície da heteroestrutura Cu_2S/SnO_2, estando o filme de Cu_2S no topo. Aqui, estamos adotando a nomenclatura da heteroestrutura como de uma junção *p-n*, onde o semicondutor tipo-*p* vem primeiro (NIE et al., 2014; SHAH et al., 2003). É possível observar um aumento considerável na irregularidade na superfície do Cu_2S quando comparado com a deposição deste material sobre o vidro soda-lime, indicando que as irregularidades observadas para o filme de SnO_2 influenciam na deposição do Cu_2S. A irregularidade da superfície do Cu_2S depositado sobre o filme de SnO_2 pode ser melhor vista na Fig. 4.20(b), feita com o microscópico confocal em modo topografia. Uma possibilidade para melhorar a rugosidade da superfície da heteroestrutura é aumentar a espessura do filme de Cu_2S, uma vez que as irregularidades do filme de SnO_2 serão preenchidas até que seja formada uma superfície mais lisa de sulfeto de cobre. Entretanto, como discutido anteriormente, o aumento na espessura do filme de Cu_2S causa alterações na borda de absorção fundamental deste material. Então, a escolha da espessura do filme deve ser feita levando em conta a aplicação que se pretende.

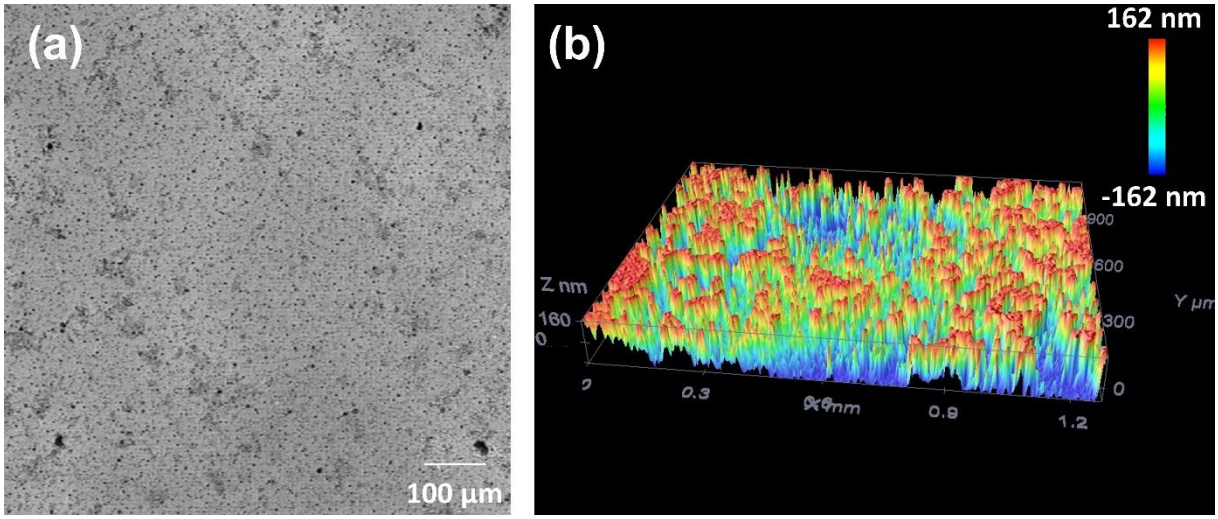

Figura 4.20: Microscopia confocal da heteroestrutura Cu_2S/SnO_2 utilizando lente de aumento de 10 vezes no modo **(a)** superfície e **(b)** topografia.

4.3.2. CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS

O espectro de transmitância da heteroestrutura Cu_2S/SnO_2, depositados sobre substrato de vidro soda-lime, é apresentado na Fig. 4.21. Observa-se que a heteroestrutura apresentou uma transmitância levemente maior que o filme individual de Cu_2S. Esse aumento, provavelmente, é devido ao filme de SnO_2 sobre qual foi depositado, uma vez que se trata de um óxido semicondutor transparente como já fora discutido (a transmitância do SnO_2 é também mostrada na Fig. 4.21, para comparação). Além disso, também é possível notar que não houve uma queda abrupta da transmitância dentro do comprimento de onda analisado, não havendo, assim, uma borda fundamental de absorção bem definida. Devido à complexidade envolvida no cálculo de coeficiente de absorção para uma heteroestrutura, a estimativa de energia de *bandgap* não será apresentada para esta amostra.

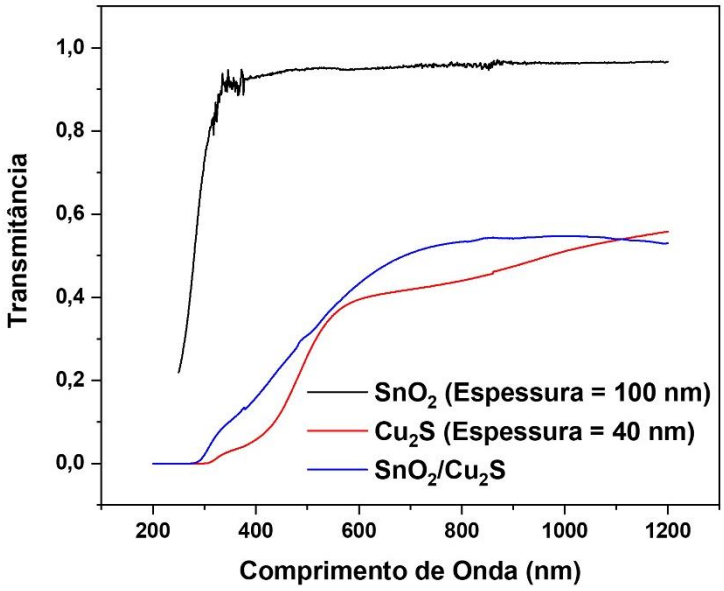

Figura 4.21: Espectro de transmitância para a heteroestrutura Cu_2S/SnO_2, depositada sobre substrato de vidro. Também estão apresentados os espectros de transmitâncias dos filmes individuais de SnO_2 e Cu_2S para comparação.

4.3.3. CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS

Para caracterização elétrica da heteroestrutura, medidas de impedância através do diagrama de Nyquist foram realizadas, e estão apresentadas na Fig. 4.22(a). Nota-se uma predominância de $-Z''$, que se refere à parte de reatância capacitiva da impedância, indicando a existência de um acúmulo de cargas. Por se tratar de uma junção *p-n*, espera-se que o

dispositivo formado seja um diodo, possuindo uma barreira de depleção na interface, formada pelas trocas de cargas que acontecem nessa região, na formação da junção, ainda em estado de não-equilíbrio. A medida foi realizada com *offset* de 0V e amplitude de 50 mV, de forma que a energia fornecida por este potencial não é suficiente para romper a região de depleção. Assim, é possível que o acúmulo de cargas evidenciado pela dominância de $-Z''$ esteja associado ao acúmulo de cargas na região de depleção.

O comportamento capacitivo do dispositivo também pode ser verificado através do diagrama de Bode mostrado na Fig. 4.22(b), que apresenta um ângulo de fase de –80° em praticamente todo o espectro analisado. A oscilação observada em baixas frequências ocorre, possivelmente, devido a uma liberação de cargas, podendo estar associada a corrente de fuga no dispositivo ou devido ao tunelamento de portadores pela região de depleção. Um comportamento semelhante na espectroscopia de fase foi observado por Pahner et al. (PAHNER et al., 2013), onde os autores argumentam que a diminuição da fase em baixas frequências pode ocorrer devido a injeção de portadores de carga na polarização direta, bem como a um aumento crescente na contribuição da corrente de fuga quando o dispositivo é reversamente polarizado.

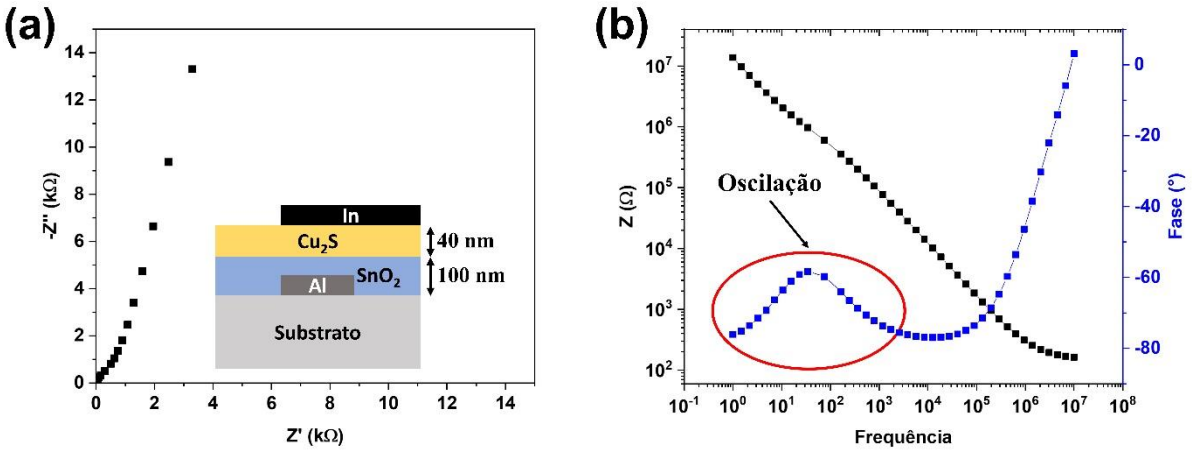

Figura 4.22: Diagramas de **(a)** Nyquist e **(b)** Bode para a junção *p-n* Cu_2S/SnO_2. No detalhe, representação da vista frontal da amostra, com indicação das espessuras dos filmes.

Para completar a caracterização elétrica da heteroestrutura, a Fig. 4.23 apresenta a curva característica I × V para o dispositivo $In/Cu_2S/SnO_2/Al$, sendo mostrada uma média aritmética calculada a partir de três dispositivos, o que garante a reprodutibilidade dos resultados, e as barras de erro representam o desvio padrão dessas medidas. As medidas foram realizadas num intervalo de 0 a 1 V, uma vez que ao aplicar 2 V o dispositivo foi queimado. Este fato ocorre,

provavelmente, devido a espessura do filme, uma vez que a corrente elétrica circula na direção perpendicular do dispositivo, ou seja, através dos filmes depositados, e o campo elétrico pode ser muito intenso para essa espessura, que é da ordem de nanômetros.

As medidas foram realizadas utilizando a polarização direta de uma junção *p*-*n*, ou seja, com o positivo conectado ao semicondutor com excesso de buracos (Cu_2S) e o negativo ligado ao semicondutor com excesso de elétrons (SnO_2), como mostrado no detalhe da Fig. 4.23. Nota-se que a amostra possui um comportamento tipicamente retificador, com condução praticamente nula no sentido positivo e chegando a 200 nA no sentido negativo. Este resultado é exatamente o oposto do esperado, uma vez que em um díodo típico montado a partir de uma junção *p*-*n* de semicondutores, a condução ocorre para tensões positivas aplicadas no dispositivo e isola para tensões negativas, como pode ser visto na Fig. 1.8(c).

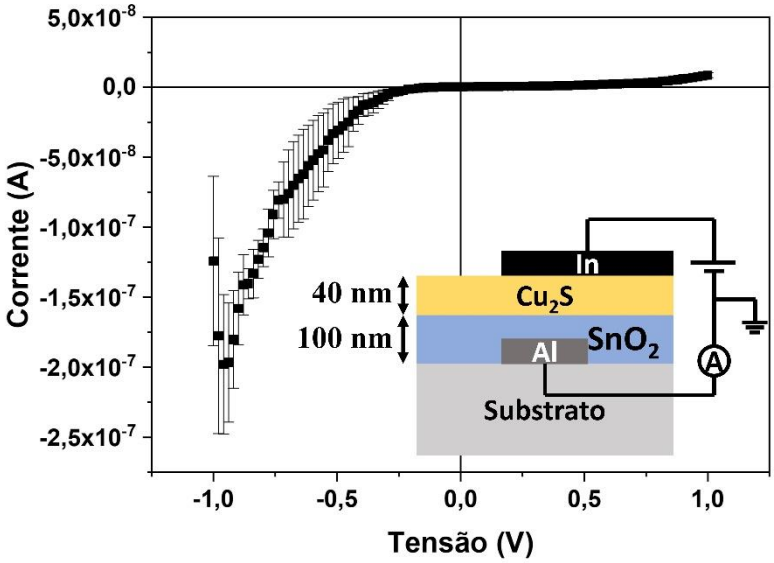

Figura 4.23: Curva característica I × V obtida para o dispositivo feito a partir da junção Cu_2S/SnO_2. No detalhe o esquema mostra a polarização direta utilizada para esta caracterização, ou seja, o lado positivo da fonte aplicado no semicondutor tipo-*p* e o lado negativo no semicondutor tipo-*n*.

Uma possível explicação para esse comportamento inesperado é que a camada de depleção formada entre os dois semicondutores como decorrência da igualdade dos níveis de Fermi não esteja sendo efetivamente formada, no que se refere a interdifusão de portadores de carga, ou, pelo menos, que a região de depleção não tenha tanta influência quanto a barreira de potencial interfacial. A má formação da região de depleção pode ocorrer devido à grande quantidade de defeitos que foram identificados através dos DRX para os filmes de SnO_2 e Cu_2S,

que pode fazer com que a região de depleção seja muito estreita e seus efeitos sejam menos significativos.

Para melhor discutir a formação das barreiras de potencial que existem no dispositivo, como consequência das interfaces entre materiais diferentes, bem como a influência dessas barreiras em sua condução, é esboçado na Fig. 4.24(a) o diagrama de energias qualitativo para o SnO_2 e Cu_2S, inicialmente separados. Na Figura, estão indicadas as afinidades eletrônicas χ dos semicondutores, bem como a posição das bandas de condução E_C e de valência E_V, posição do nível de Fermi E_F e energia de *bandgap* E_{gap}. Os subíndices 1 e 2 representam, respectivamente, os valores para o SnO_2 e para o Cu_2S. Após a junção dos dois materiais (Fig. 4.24(b)), como estes possuem valores diferentes de energia de *bandgap*, há uma descontinuidade na posição das bandas de condução (ΔE_C) e de valência (ΔE_V) na interface. As descontinuidades nas bandas obedecem a equação (MISHRA; SINGH, 2007)

$$\Delta E_G = E_{G1} - E_{G2} = \Delta E_C + \Delta E_V \qquad (14)$$

Além disso, com a junção dos materiais, há a formação do potencial intrínseco (V_{bi} – *built in voltage*) entre os lados da heteroestrutura. O potencial intrínseco na heteroestrutura é igual a soma das curvaturas da banda do lado n (V_{d1}) e a curvatura do lado p (V_{d2}), ou matematicamente (MISHRA; SINGH, 2007)

$$eV_{bi} = eV_{d1} + eV_{d2} \qquad (15)$$

A multiplicação pela carga do elétron *e*, significa que a equação (15) é dada em valores de energia.

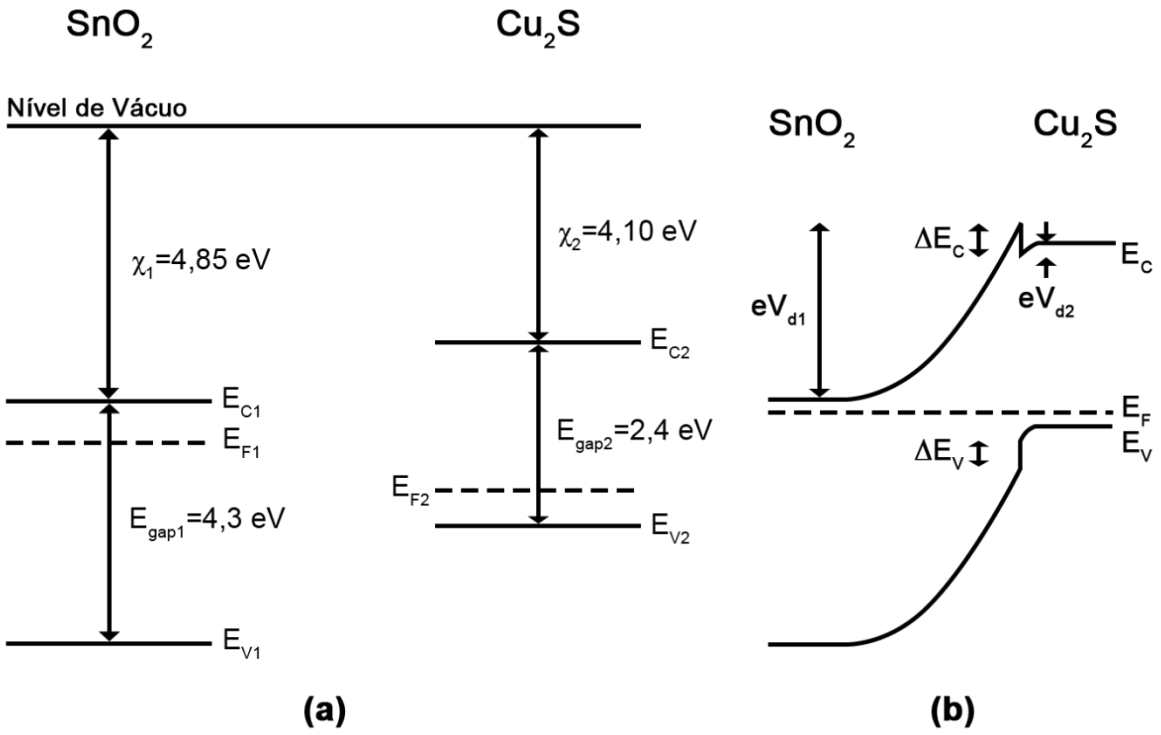

Figura 4.24: Diagrama de bandas de energia qualitativo para a heteroestrutura Cu_2S/SnO_2 **(a)** inicialmente separados e **(b)** após a junção no equilíbrio (igualdade dos níveis de Fermi) (MISHRA; SINGH, 2007).

Uma vez que um potencial externo V_F, de polarização direta, é aplicado na heteroestrutura, há um deslocamento relativo entre as bandas de condução e de valência, criando uma diferença eV_F entre os níveis de Fermi do lado n e p da heteroestrutura. Essa situação é mostrada na Fig. 4.25. Além disso, como pode ser visto na Fig. 4.25, há uma barreira para injeção de elétrons (ϕ_{Be}) e uma barreira para injeção de buracos (ϕ_{Bh}). As energias dessas barreiras podem ser calculadas através das relações (MISHRA; SINGH, 2007)

$$e\phi_{Bh} = E_{gap1} - \left(E_F - E_V\right)_p - \left(E_C - E_F\right)_n - eV_F \qquad (16)$$

$$e\phi_{Be} = E_{gap2} - \left(E_F - E_V\right)_p - \left(E_C - E_F\right)_n - eV_F - eV_{d2} + \Delta E_C \qquad (17)$$

Assumindo que a concentração de buracos no Cu_2S é muito maior que a concentração de elétrons no SnO_2, eV_{d2} se tornaria muito pequeno, de modo que poderíamos desconsiderá-

lo na equação (17) (MISHRA; SINGH, 2007). Entretanto, isso não ocorre, uma vez que uma concentração típica de buracos no Cu_2S é da ordem de 10^{19} cm^{-3} (HE et al., 2001), enquanto uma concentração de elétrons comumente encontrada no SnO_2 é da ordem 10^{20} cm^{-3} (GERALDO et al., 2006), devido ao grande número de doadores presentes neste material, como vacâncias de oxigênio e íons intersticiais de estanho (GERALDO et al., 2006). Por outro lado, apesar da concentração de elétrons em filmes de SnO_2 ser alta, a mobilidade nos filmes obtidos via *sol-gel dip-coating* é muito baixa, devido ao tamanho nanoscópico de seus cristalitos (GERALDO et al., 2003, 2006). Desta forma, ainda que o modelo precise ser refinado, acreditamos que a condução do dispositivo seja feita majoritariamente por buracos, de modo que eV_{d2} também pode ser considerado muito pequeno na equação (17), podendo também ser omitido. Assim, a diferença das duas barreiras pode ser escrita como (MISHRA; SINGH, 2007)

$$e\phi_{Bh} - e\phi_{Be} = E_{gap1} - E_{gap2} - \Delta E_C = \Delta E_V \qquad (18)$$

Através das equações (14) e (18), as descontinuidades na banda de valência e condução, bem como a diferença de energia entre a barreira para injeção de buracos e barreira para injeção de elétrons foram calculadas e os resultados estão sintetizados na Tab. 4.1.

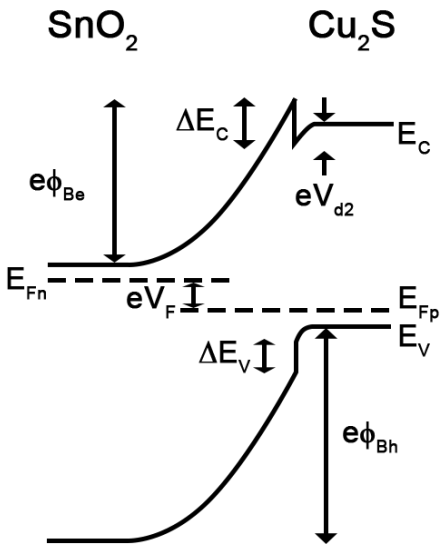

Figura 4.25: Diagrama de bandas qualitativo para a heteroestrutura Cu_2S/SnO_2 na presença de um potencial externo V_F diretamente polarizado (MISHRA; SINGH, 2007).

Tabela 4.1: Valores de afinidade eletrônica (χ) e energia de *bandgap* $\left(E_{gap}\right)$ para os filmes individuais de SnO_2 e Cu_2S. Valores calculados para a heteroestrutura Cu_2S/SnO_2 de descontinuidade na banda de condução (ΔE_C), descontinuidade na banda de valência (ΔE_V) e diferença de energias entre a barreira para injeção de buracos e barreira para injeção de elétrons $(e\phi_{Bh} - e\phi_{Be})$.

	χ (eV)	E_{gap} (eV)	ΔE_C (eV)	ΔE_V (eV)	$(e\phi_{Bh} - e\phi_{Be})$ (eV)
SnO_2	4,85 (GHOSH; FISHMAN; FENG, 1978)	4,3	0,75	1,15	1,15
Cu_2S	4,10 (GOSWAMI et al., 2014)	2,4			

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com os valores das barreiras interfaciais calculados, podemos explicar o comportamento obtido na Fig. 4.23. Quando o dispositivo é polarizado diretamente (Fig. 4.26(a)), os buracos estão sendo ejetados do Cu_2S para o SnO_2, enquanto os elétrons fluem do SnO_2 para o Cu_2S. Nesta situação, tanto os buracos como os elétrons precisam vencer as barreiras de energia ($e\phi_{Bh}$ e $e\phi_{Be}$) para que a condução ocorra no dispositivo. Como a energia fornecida pelo potencial externo não é suficiente para que os portadores vençam as barreiras, a condução no dispositivo é praticamente nula nessa polarização, havendo somente influência da corrente de fuga. Por outro lado, quando o dispositivo é polarizado reversamente (Fig. 4.26(b)), os buracos são ejetados do SnO_2 para o Cu_2S, ou seja, há um transporte de cargas minoritárias do SnO_2. O mesmo ocorre com o semicondutor tipo-*p* com os elétrons, uma vez que as cargas minoritárias vão do Cu_2S para o SnO_2. Nessa polarização, as cargas não enfrentam barreiras que inibem o transporte pela interface. A condução de buracos da banda de valência do SnO_2 é favorecida por sua posição abaixo da banda de valência do Cu_2S. Os elétrons, como cargas minoritárias na banda de condução do Cu_2S, também podem passar pela pequena barreira ΔE_C e contribuir para a condução elétrica na interface. Esta transferência de carga resulta na corrente elétrica observada na Fig. 4.23 quando o dispositivo é polarizado reversamente e que foi reproduzido para três dispositivos.

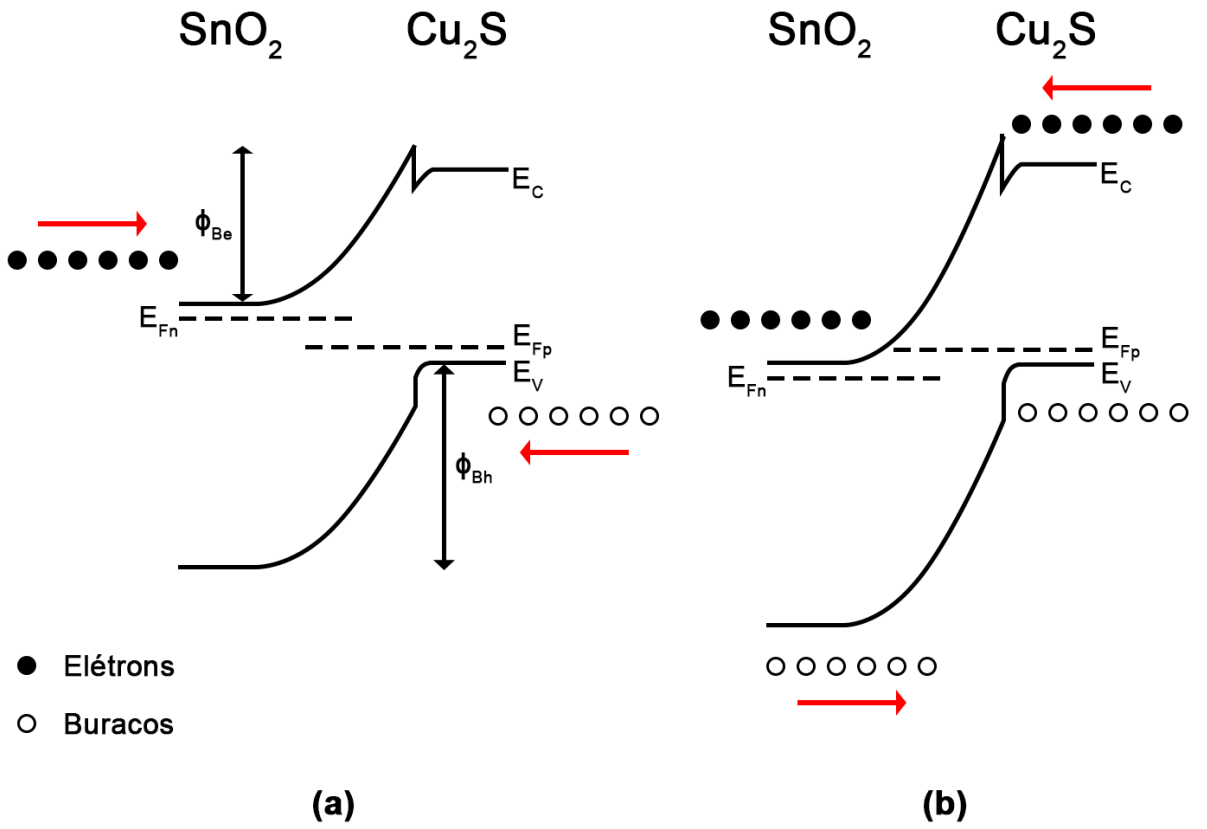

Figura 4.26: Ilustração dos portadores fluindo nos dispositivos sob **(a)** polarização direta e **(b)** polarização reversa. Sob polarização direta, os elétrons e os buracos não possuem energia suficiente para vencer as barreiras, não havendo corrente fluindo no dispositivo. Sob polarização reversa, as posições relativas das bandas do dispositivo favorecem o transporte de elétrons e buracos, havendo condução no dispositivo.

Embora o SnO_2 seja um semicondutor tipo-*n*, ou seja, possui excesso de elétrons, ainda há uma densidade de portadores minoritários na banda de valência pela qual a condução pode ocorrer no dispositivo. Conforme Sze e Ng (2006), em semicondutores não-degenerados, a densidade de portadores está relacionada através da equação:

$$p \cdot n = n_i^2 \qquad (19)$$

onde p é a densidade de buracos, n é a densidade de elétrons e n_i é a densidade de portadores intrínsecos.

Em temperaturas relativamente altas, muitos doadores e aceitadores são ionizados, e a condição de neutralidade pode ser aproximada por (SZE; NG, 2006):

$$n + N_A = p + N_D \qquad (20)$$

onde N_A é a concentração de impurezas aceitadoras e N_D é a concentração de impurezas doadoras. Desta forma, combinando as equações 17 e 18, podemos obter a concentração de elétrons e buracos em um semicondutor tipo-*n*, onde $N_D > N_A$:

$$n_o = \frac{1}{2}\left[\left(N_D - N_A\right) + \sqrt{\left(N_D - N_A\right)^2 + 4n_i^2} \right] \approx N_D \qquad (21)$$

$$p_o = \frac{n_i^2}{n_o} \approx \frac{n_i^2}{N_D} \qquad (22)$$

onde o subíndice o refere-se à condição de equilíbrio térmico. Considerando a grande concentração de defeitos na interface, é possível que a concentração de buracos seja aumentada na interface, contribuindo na condução.

A influência da condução por portadores minoritários tem sido reportada em heteroestruturas que utilizam SnO_2, como em células solares preparadas a partir da heteroestrutura SnO_2/Si (GHOSH; FISHMAN; FENG, 1978, 1979), em diodos de SnO_2/Ge (LEGGE; WANG, 1980) e em varistores de SnO_2 (GLOT; GAPONOV; SANDOVAL-GARCÍA, 2010) e transistores de SnO_2/PCBM (BORATTO et al., 2018). Ghosh, Fishman e Feng (1978) ainda reportam uma densidade de buracos de $2,56x10^6$ cm^{-3} e uma densidade de elétrons de 10^{14} cm^{-3} na ausência de dopantes. Desta forma, é possível que desordem observada através dos experimentos de DRX ocorra próxima a banda de valência do SnO_2, podendo estar associada a uma concentração considerável de portadores minoritários (buracos).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Neste capítulo, é feita uma síntese das principais conclusões obtidas neste trabalho. Para tanto, as conclusões estão divididas em três seções: 1) as que dizem respeito aos filmes individuais de SnO_2; 2) as que dizem respeito aos pós e filmes de $Cu_{2-x}S$; e 3) as que dizem respeito a junção *p-n* de semicondutores, a partir da heteroestrutura Cu_2S/SnO_2.

As conclusões estão escritas levando em conta as propriedades físicas e químicas dos materiais, analisando as convergências e divergências com resultados encontrados na literatura. Além disso, é levado em conta nas conclusões as importâncias tecnológicas dos materiais estudados.

5.1. CONCLUSÕES SOBRE OS FILMES DE SnO_2

Filmes finos de SnO_2 foram depositados através da rota *sol-gel dip-coating*, utilizando 5 camadas com velocidade de imersão/emersão de 10 cm/min, T.T. intermediário de 250 °C/10 min e T.T. final de 500 °C/2h. O SnO_2 depositado possui estrutura tetragonal rutilo, confirmada por experimentos de DRX. Além disso, a adição do surfactante Triton X-100 aumenta a rugosidade e melhora a aderência do filme ao substrato, quando comparado a filmes depositados através desta mesma rota sem o surfactante. Este aumento de rugosidade pode fazer com que o material tenha uma melhor aplicação como sensor de gás e em propriedades de fotocatálise, devido ao aumento de área superficial do filme.

Resultados de transmitância mostraram um filme com alta transparência (~0,9), sendo um resultado essencial para diversas aplicações e interesse tecnológico deste material, já que uma de suas propriedades mais interessantes é a alta transparência quando comparado a outros óxidos semicondutores. A partir do espectro de transmitância, foi possível obter um valor de *bandgap* de transição direta de 3,5±0,1 eV e de 4,3±0,1 eV para a transição indireta, ambos em bom acordo com a literatura.

Medidas de I × V, realizadas através da deposição de contatos de In, apresentaram um comportamento não-ôhmico, observado através de um desvio de linearidade. A hipótese atribuída a este fenômeno é que esteja havendo o mecanismo de emissão de elétrons Poole-Frenkel. Medidas de DRX apresentaram picos largos, o que indica uma grande quantidade de defeitos, que poderiam ser ionizados em altos campos elétricos, levando ao efeito Poole-Frenkel nas amostras. Experimentos de I × V em diferentes temperaturas foram realizados, onde a perda de linearidade foi mais evidente em temperaturas mais elevadas. A partir do gráfico de $\ln J \times U^{1/2}$, observamos uma região linear no gráfico que se ajusta a equação que descreve a densidade de corrente em filmes com aprisionamento de elétrons, corroborando com a hipótese do efeito Poole-Frenkel nas amostras, com redução da barreira para elétrico superior a 30 V/m. Além disso, medidas de impedância elétrica indicam um comportamento resistivo em uma faixa de frequência de 1 a 10^7 Hz.

5.2. CONCLUSÕES SOBRE O $Cu_{2-x}S$

Filmes finos de $Cu_{2-x}S$ foram depositados através de evaporação resistiva, utilizando pós do material obtidos através de duas diferentes rotas químicas. Os materiais precursores utilizados para obtenção do pó de $Cu_{2-x}S$ foram $CuSO_4$ e $Cu(NO_3)_2$, como precursores para o cobre, e $N_2S_2O_4$ para o enxofre. Além disso, ao alterar parâmetros de temperatura e tempo, pós de diferentes fases e composições foram obtidos, sendo eles: um uma mistura de Cu_2S, Cu_9S_5 e Cu_2S, além de pós de Cu_2S e CuS foram obtidos utilizando $CuSO_4$ como precursor para o cobre; utilizando $Cu(NO_3)_2$ como precursor, um pó não estequiométrico foi obtido, o qual foi utilizado para deposição de filmes de $Cu_{1,8}S$. O tamanho das partículas dos pós foi avaliado através de MEV com dimensões de 500 nm e foi possível observar que as partículas formam aglomerados, devido a forças de ligação que agem entre as partículas. Curvas de TG realizadas em cada um dos pós indicam um claro aumento de massa a partir de, aproximadamente, 260 °C, indicando a oxidação do cobre nesta temperatura, o que justifica o uso de temperaturas relativamente baixas para T.T. dos pós e dos filmes.

O pó S_1 foi utilizado para deposição de filmes finos de Cu_2S, enquanto o pó não estequiométrico da Rota 2 foi utilizado para deposição de filmes de $Cu_{1,8}S$. Uma contribuição importante notada neste trabalho é as possíveis dificuldades para evaporação de filmes de $Cu_{2-x}S$ através de evaporação resistiva, já que o cadinho necessita ser aquecido lentamente, para que o material não salte para a câmara de evaporação. Devido a rápida eliminação de enxofre nos

primeiros minutos de evaporação, o pó precursor e o filme depositado possuem composições distintas. Além disso, a evaporação resistiva se mostra como uma técnica promissora para deposição de filmes de $Cu_{2-x}S$, uma vez que apresenta melhoria de aderência e homogeneidade quando comparada com rotas puramente químicas, comumente utilizadas para deposição desses filmes.

Espectros de transmitância obtidos para filmes de $Cu_{1,8}S$ e Cu_2S mostram uma baixa transmitância quando comparado a resultados da literatura, o que pode estar relacionado ao método de obtenção do material (evaporação resistiva) como também como a espessura de material depositado, já que a espessura afeta diretamente a transparência de filmes de sulfeto de cobre. Apesar disso, as bordas de absorção fundamental estão em bom acordo. Diferente do esperado, a energia de *bandgap* óptico obtida para o filme de Cu_2S (2,4±0,1 eV) foi ligeiramente maior do que a energia obtida para o filme de $Cu_{1,8}S$ (2,3±0,1 eV). Este resultado pode ser devido as diferentes rotas químicas utilizadas para obtenção dos pós precursores, especialmente devido a diferença de precursores para o Cu.

Medidas de I × V foram realizadas nos filmes de Cu_2S utilizando contato de In, no qual era esperada a formação de uma barreira Schottky. Um comportamento ôhmico foi evidenciado nos resultados obtidos, que pode estar ligado a interdifusão de portadores na interface Cu_2S/In, devido a penetração de In no sulfeto, fazendo com que os efeitos da barreira de potencial na interface não sejam evidenciados no experimento de I × V. Uma resistividade de 1×10^{-2} **Ω**.cm foi avaliada para este material, que está de acordo com o esperado pela literatura. Experimentos de resistividade em função da temperatura evidenciam o comportamento semicondutor nas amostras. Além disso, um comportamento resistivo também foi evidenciado através de medidas de impedância para uma frequência de 1 a 10^7 Hz.

5.3. CONCLUSÕES SOBRE A JUNÇÃO *p-n* Cu_2S/SnO_2

O principal estudo deste trabalho são as propriedades da junção *p-n* baseadas na heteroestrutura Cu_2S/SnO_2, a qual foi preparada a partir da evaporação resistiva e *sol-gel dip-caoting*, respectivamente. Uma evidente perda de homogeneidade é observada quando se compara com o Cu_2S depositado sobre o vidro. Isto ocorre devido à alta rugosidade da superfície do SnO_2, onde o Cu_2S precisa se acomodar durante a deposição do filme. Para retornar uma superfície mais lisa e homogênea, é necessário que uma maior espessura seja depositada, afim de preencher todas as irregularidades presentes no filme de SnO_2.

Um aumento na transmitância do dispositivo foi observado quando comparado com o filme de Cu_2S, ocasionado, possivelmente, pelo filme transparente de SnO_2. A estimativa do *bandgap* óptico não foi realizada devido à complexidade no cálculo do coeficiente de absorção de heteroestruturas.

O diagrama de Nyquist evidencia um acúmulo de cargas no dispositivo, o que pode ocorrer na região de depleção, uma vez que o potencial utilizado nesse experimento não é suficiente para que os portadores ultrapassem a região de depleção e passem a fluir pelo dispositivo. O comportamento capacitivo pode também ser verificado através do diagrama de Bode. Neste diagrama, também é possível verificar uma liberação de cargas no dispositivo em baixas frequências, o que ocorre possivelmente devido a tunelamento de portadores pela região de depleção.

As curvas de I × V mostram um resultado oposto ao esperado: condução: condução para tensões negativas e isolamento de corrente elétrica para tensões positivas. Um modelo foi proposto para explicar o comportamento da curva I × V, partindo da hipótese de uma condução por portadores minoritários nos filmes de Cu_2S e SnO_2. Esta hipótese vai ao encontro com os resultados obtidos em medidas de DRX, que mostram filmes semicristalinos e com alta quantidade de defeitos, podendo estar associados com uma alta densidade de portadores minoritários. Cálculos das barreiras interfaciais mostram que as barreiras que os portadores precisam vencer são maiores quando o dispositivo é polarizado diretamente, o que resulta no comportamento observado na curva I × V.

5.4. PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados obtidos neste trabalho fornecem um suporte importante para pesquisas futuras. Com relação ao SnO_2, os resultados obtidos a partir da adição do surfactante Triton X-100 poderá ser explorado em pesquisas de dispositivos fotocatalíticos e em sensores de gás. Além disso, a evidência de efeito Poole-Frenkel em filmes de SnO_2 sem dopagem é um importante efeito a ser levado em conta quando se pretender utilizar filmes de SnO_2 depositados por rotas *sol-gel*. Em relação a obtenção dos pós de $Cu_{2-x}S$, o estudo de parâmetros de duas rotas químicas relativamente simples pode dar subsídios para pesquisadores quando for pretendido obter diferentes fases e composições deste material, que podem ser utilizadas em diversas aplicações. Além disso, a deposição de filmes de Cu_2S poderá ser utilizada em outras pesquisas como uma alternativa relativamente barata e de boa qualidade de aderência e

homogeneidade, uma vez que são problemas comumente encontrados a deposição desse material através de rotas puramente químicas. O transporte elétrico observado para a heteroestrutura Cu_2S/SnO_2 também abre diversas possibilidades de estudos experimentais e teóricos para se obter o diagrama de bandas e a densidade de estados da heteroestrutura.

CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS – ARTIGOS PUBLICADOS

Lima, J.V.M., Boratto, M.H., dos Santos, S.B.O., Scalvi, L.V.A. "Thermal annealing influence on the properties of heterostructure based on 2 at.%Eu doped SnO_2 and $Cu_{1.8}S$", *Journal of Electronic Materials,* 47(12), 7463-7471, 2018. https://doi.org/10.1007/s11664-018-6687-6

dos Santos, S.B.O., **Lima, J.V.M**,. Boratto, M.H., Scalvi, L.V.A. "Influence of substrate temperature on the deposition of the homostructure SnO2:Sb/SnO2:Er via sol–gel dip-coating", *Ferroelectrics*, 545, 10-21, 2019. https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1621706

Boratto, M.H., **Lima, J.V.M**., Scalvi, L.V.A., Graeff, C.F.O. "Low-temperature ZrO2 thin films obtained by polymeric route for electronic applications", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 16065-16072, 2020. https://doi.org/10.1007/s10854-020-04171-3

ARTIGOS SUBMETIDOS

O artigo "**Lima, J.V.M.**, dos Santos, S.B.O., da Silva, R.A., Boratto, M.H., Graeff, C.F.O., Scalvi, L.V.A. Anomalous diode behavior of Cu_2S/SnO_2 p-n junction" foi submetido à revista *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*.

O artigo "**Lima, J.V.M**., da Silva R.A., dos Santos, S.B.O., Graeff, C.F.O., Scalvi, L.V.A. Synteshis and characterization of $Cu_{2-x}S$ structures by different chemical routes for electronic applications." foi submetido à edição especial do *Materials Research*, destinada a 1ª Reunião Técnica Virtual do POSMAT (1ª RTVP).

O artigo "Fonseca, L.P., Pedrini, L.F., **Lima, J.V.M.**, Escaliante, L.C., dos Santos, S.B.O., Scalvi, L.V.A. Enhancement of surface properties of sol-gel tin dioxide thin films due to surfactant addition in the precursor solution." foi aceito na revista *Applied Physics A*.

REFERÊNCIAS

ABBRUZZESE, C. et al. Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy. **Hydrometallurgy**, v. 39, n. 1–3, p. 265–276, out. 1995.

AL-JAWAD, S. M. H.; ELTTAYF, A. K.; SABER, A. S. Influence of annealing temperature on the characteristics of nanocrystalline SnO2 thin films produced by sol-gel and chemical bath deposition for gas sensor applications. **Surface Review and Letters**, v. 24, n. 07, p. 1750104, 15 out. 2017.

ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; WRIGHT, W. J. **The Science and Engineering of Materials**. 6ª ed. Nova Iorque: Cengage Learning, 2011.

BAMSAOUD, S. F. et al. Nano particulate SnO2 based resistive films as a hydrogen and acetone vapour sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 153, n. 2, p. 382–391, 2011.

BANERJEE, A. N. et al. Synthesis and Characterization of Nano-Crystalline Fluorine-Doped Tin Oxide Thin Films by Sol-Gel Method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 105–110, 2003.

BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, v. 79, n. 2–4, p. 47–154, 2005.

BEER, A. Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten. **Annalen der Physik und Chemie**, v. 162, n. 5, p. 78–88, 1852.

BEJAOUI, A.; GUERIN, J.; AGUIR, K. Modeling of a p-type resistive gas sensor in the presence of a reducing gas. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 181, p. 340–347, 2013.

BENRABAH, B. et al. Impedance studies of Sb doped SnO2 thin film prepared by sol gel process. **Superlattices and Microstructures**, v. 50, n. 6, p. 591–600, 2011.

BORATTO, M. H. et al. Ambipolar transport in tin dioxide thin film transistors promoted by PCBM fullerene. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 23, p. 20010–20016, 8 dez. 2018.

BOUGUER, P. **In Traité d'optique sur la gradation de la lumièr**. Paris: Guerin and Delatou, 1760.

BRINKER, C. J. et al. Fundamentals of sol-gel dip coating. **Thin Solid Films**, v. 201, n. 1, p. 97–108, 1991.

BURSTEIN, E. Anomalous Optical Absorption Limit in InSb. **Physical Review**, v. 93, n. 3, p. 632–633, 1 fev. 1954.

CALLISTER JR., W. D. **Materials Science and Engineering: An Indtroduction**. 7ª ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2007.

CARDOSO, W. D. S.; LONGO, C.; DE PAOLI, M. A. Preparação de eletrodos opticamente transparentes. **Quimica Nova**, v. 28, n. 2, p. 345–349, 2005.

CHAKI, S. H.; DESHPANDE, M. P.; TAILOR, J. P. Characterization of CuS nanocrystalline thin films synthesized by chemical bath deposition and dip coating techniques. **Thin Solid Films**, v. 550, p. 291–297, 2014.

CHAKRABARTI, D. J.; LAUGHLIN, D. E. Cu-S Provisional The Cu-S (Copper-Sulfur) System Equilibrium Diagram. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 4, n. 3, p. 254–271,

1983.

CHANG, J. P.; LIN, Y.-S. Dielectric property and conduction mechanism of ultrathin zirconium oxide films. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 22, p. 3666–3668, 26 nov. 2001.

CHEN, M. et al. Improved SERS activity of non-stoichiometric copper sulfide nanostructures related to charge-transfer resonance. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 9, p. 5145–5153, 2020.

CISNEROS, J. I. Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data. **Applied Optics**, v. 37, n. 22, p. 5262, 1 ago. 1998.

CLARKE, A. R.; EBERHARDT, C. N. **Microscopy techniques for materials science**. Boca Raton: Woodhead Publishing, 2002.

CONGIU, M. et al. Cu2 - XS films as counter-electrodes for dye solar cells with ferrocene-based liquid electrolytes. **Thin Solid Films**, v. 612, n. June, p. 22–28, 2016a.

CONGIU, M. et al. Printable ReRAM devices based on the non-stoichiometric junction CuS/Cu2−x S. **Electronics Letters**, v. 52, n. 22, p. 1871–1873, 27 out. 2016b.

COUVE, S.; GOUSKOV, L.; SZEPESSY, L. Resistivity and optical transmission of CuxS layers as a function of composition. **Thin Solid Films**, v. 15, p. 223–231, 1973.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Reading: Adisson-Wesley Publishing, 1956.

DAS, S.; JAYARAMAN, V. SnO2: A comprehensive review on structures and gas sensors. **Progress in Materials Science**, v. 66, p. 112–255, out. 2014.

DHASADE, S. S. et al. Studies on Synthesis and Characterization of Copper Sulfide Thin Films. **Science and Technology**, v. 41, n. 02, p. 1–3, 2015.

FLORIANO, E. A.; SCALVI, L. V. A.; SAMBRANO, J. R. Determinação de diagramas de bandas de energia e da borda de absorção em SnO2, depositado via sol-gel, sobre quartzo. **Cerâmica**, v. 55, n. 333, p. 88–93, mar. 2009.

FRAIGI, L. B.; LAMAS, D. G.; WALSÖE DE RECA, N. E. Comparison between two combustion routes for the synthesis of nanocrystalline SnO2 powders. **Materials Letters**, v. 47, n. 4–5, p. 262–266, fev. 2001.

FRENKEL, J. On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors. **Physical Review**, v. 54, n. 8, p. 647–648, 15 out. 1938.

GAO, M. et al. Ultrafine SnO2 dispersed carbon matrix composites derived by a sol–gel method as anode materials for lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 28, p. 9067–9074, dez. 2010.

GERALDO, V. et al. Sb doping effects and oxygen adsorption in SnO2 thin films deposited via sol-gel. **Materials Research**, v. 6, n. 4, p. 451–456, 2003.

GERALDO, V. et al. Drude's model calculation rule on electrical transport in Sb-doped SnO2 thin films, deposited via sol-gel. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, n. 7, p. 1410–1415, 2006.

GHIMBEU, C. M. et al. Electrostatic sprayed SnO2and Cu-doped SnO2films for H2S detection. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 133, n. 2, p. 694–698, 2008.

GHOSH, A. K.; FISHMAN, C.; FENG, T. SnO2/Si solar cells-Heterostructure or Schottky-barrier or MIS-type device. **Journal of Applied Physics**, v. 49, p. 3490, 1978.

GHOSH, A. K.; FISHMAN, C.; FENG, T. Theoretical efficiency of SnO2/Si solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 50, n. 5, p. 3454–3458, maio 1979.

GLOT, A. B.; GAPONOV, A. V.; SANDOVAL-GARCÍA, A. P. Electrical conduction in SnO2 varistors. **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, n. 2, p. 705–711, jan. 2010.

GOSWAMI, S. K. et al. Photocurrent and photovoltaic characteristics of copper sulfide nanowires grown by a hydrothermal method. **Materials Letters**, v. 133, p. 132–134, 2014.

GROZDANOV, I. A simple and low-cost technique for electroless deposition of chalcogenide thin films. **Semiconductor Science and Technology**, v. 9, n. 6, p. 1234–1241, 1994.

GROZDANOV, I.; NAJDOSKI, M. Optical and electrical properties of copper sulfide films of variable composition. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 114, n. 2, p. 469–475, 1995.

GU, F. et al. Luminescence of SnO2 thin films prepared by spin-coating method. **Journal of Crystal Growth**, v. 262, n. 1–4, p. 182–185, 2004.

HAINES, P. J. **Thermal Methods of Analysis**. 1. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 1995.

HALL, R. B. The Poole-Frenkel effect. **Thin Solid Films**, v. 8, n. 4, p. 263–271, out. 1971.

HE, Y. B. et al. Hall effect and surface characterization of Cu2S and CuS films deposited by RF reactive sputtering. **Physica B: Condensed Matter**, v. 308–310, p. 1069–1073, 2001.

HODES, G. **Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films**. 1ª ed. Nova Iorque: CRC Press, 2002.

IGBINOVIA, E. O.; ILENIKHENA, P. A. Improved chemical deposition and thermal emittance of tin (iv) oxide (SnO2) thin films for photothermal conversion of solar energy and possible applications. **International Journal of the Physical Sciences**, v. 5, n. 11, p. 1770–1775, 2010.

ISLAM, M. N.; HAKIM, M. O. Electron affinity and work function of polycrystalline SnO2 thin film. **Journal of Materials Science Letters**, v. 5, p. 63–65, 1986.

JANAČKOVIĆ, M. et al. The improved photooxidation stability of the SILAR deposited copper sulfide on polypyrrole. **Synthetic Metals**, v. 203, p. 37–43, 2015.

JAVAID, S. et al. Superlattices and Microstructures Influence of optical band gap and particle size on the catalytic properties of Sm / SnO 2 – TiO 2 nanoparticles. **Superlattices and Microstructures**, v. 82, p. 234–247, 2015.

KASAP, S. O. **Principles of Electronic Materials and Devices**. 3ª ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2006.

KHAN, A. F. et al. Characteristics of electron beam evaporated nanocrystalline SnO 2 thin films annealed in air. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 7, p. 2252–2258, 2010.

KIM, D. et al. Temperature Effect on the Growth Rate and Physical Characteristics of SnO2 Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition. **Arch. Metall. Mater**, v. 63, n. 2, p. 1061–1064, 2018.

KIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma revisão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171–180, 1995.

LEGGE, R. N.; WANG, E. Y. Evidence of minority-carrier injection in (n-n) SnO2-Ge heterojunction diodes. **Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 11, p. 6035–6036, nov. 1980.

LEMBERT, J. H. **Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae**. Leipzig: Engelmann, 1760.

LENG, D. et al. Preparation and properties of SnO 2 film deposited by magnetron sputtering. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, 2012.

LIM, E. et al. Facile Synthesis of Nb 2 O 5 @Carbon Core–Shell Nanocrystals with Controlled Crystalline Structure for High-Power Anodes in Hybrid Supercapacitors. **ACS Nano**, v. 9, n. 7, p. 7497–7505, 28 jul. 2015.

LIMA, J. V. M. et al. Thermal Annealing Influence on the Properties of Heterostructure Based on 2 at.%Eu Doped SnO2 and Cu1.8S. **Journal of Electronic Materials**, v. 47, n. 12, p. 7463–7471, 25 dez. 2018.

LUKASHEV, P. et al. Electronic and crystal structure of Cu2-x S: Full-potential electronic structure calculations. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 76, n. 19, 2007.

LUO, S. et al. Synthesis and low-temperature photoluminescence properties of SnO2 nanowires and nanobelts. **Nanotechnology**, v. 17, n. 6, p. 1695–1699, 28 mar. 2006.

MACHADO, D. H. O. et al. Influence of thermal annealing on the properties of evaporated Er-doped SnO2. **Materials Research Bulletin**, v. 120, n. January, 2019.

MALYAREVICH, A. M. et al. Nonlinear optical properties of CuxS and CuInS2 nanoparticles in sol–gel glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 1, p. 212–216, 2000.

MANIFACIER, J. C. et al. Optical and electrical properties of SnO2 thin films in relation to their stoichiometric deviation and their crystalline structure. **Thin Solid Films**, v. 41, n. 2, p. 127–135, 1977.

MISHRA, U. K.; SINGH, J. **Semiconductor Device Physics and Design**. Dordrecht: Springer, 2007.

MITROFANOV, O.; MANFRA, M. Poole-Frenkel electron emission from the traps in AlGaN/GaN transistors. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 11 I, p. 6414–6419, 2004.

MITSUDA, K.; KIMURA, H.; MURAHASHI, T. Evaporation and decomposition of Triton X-100 under various gases and temperatures. **Journal of Materials Science**, v. 24, n. 2, p. 413–419, fev. 1989.

MOKOENA, T. P.; SWART, H. C.; MOTAUNG, D. E. A review on recent progress of p-type nickel oxide based gas sensors: Future perspectives. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 805, p. 267–294, 2019.

MORAIS, E. A. et al. Poole-Frenkel effect in Er doped SnO 2 thin films deposited by sol-gel-dip-coating. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, v. 202, n. 2, p. 301–308, 2005.

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A. Decay of photo-excited conductivity of Er-doped SnO2 thin films. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 7, p. 2216–2221, 2007.

MOSS, T. S. The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide. **Proceedings of the Physical Society. Section B**, v. 67, n. 10, p. 775–782, 1 out. 1954.

NIE, Y. et al. The conversion of PN-junction influencing the piezoelectric output of a CuO/ZnO nanoarray nanogenerator and its application as a room-temperature self-powered active H 2 S sensor. **Nanotechnology**, v. 25, n. 26, p. 265501, 4 jul. 2014.

OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**. Nova Iorque: Academic Press, 1992.

OMRAN, A. H.; HUSSIAN, S. K. Fluorine highly doped nanocrystalline SnO2 thin fi lms prepared by SPD technique. **Materials Letters**, v. 155, p. 109–113, 2015.

PAHNER, P. et al. Pentacene Schottky diodes studied by impedance spectroscopy: Doping properties and trap response. **Physical Review B**, v. 88, n. 19, p. 195205, 27 nov. 2013.

PANKOVE, J. I. **Optical processes in semiconductors**. Nova Iorque: Dover Publications, 1975.

PATHAN, H. M.; DESAI, J. D.; LOKHANDE, C. D. Modified chemical deposition and physico-chemical properties of copper sulphide (Cu2S) thin films. **Applied Surface Science**, v. 202, n. 1–2, p. 47–56, 2002.

PATIL, M. et al. Synthesis and Characterization of Cu2S Thin Film Deposited by Chemical Bath Deposition Method. **Procedia Manufacturing**, v. 20, n. 2017, p. 505–508, 2018.

RASTOGI, A. C.; SALKALACHEN, S. Optical absorption behaviour of evaporated CuxS thin films. **Thin Solid Films**, v. 97, p. 191–199, 1982.

RAVARO, L. P.; SCALVI, L. V. A.; BORATTO, M. H. Improved electrical transport in lightly Er-doped sol–gel spin-coating SnO2 thin films, processed by photolithography. **Applied Physics A**, v. 118, n. 4, p. 1419–1427, 25 mar. 2015.

REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2ª ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.

RHODERICK, P. E. H. et al. Metal-semiconductor contacts. **IEE Proceedings I - Solid State and Electron Devices**, v. 129, n. 1, p. 1–14, 1982.

RIAD, A. S.; EL-SHABASY, M.; ABDEL-LATIF, R. M. D.c. electrical measurements and temperature dependence of the Schottky-barrier capacitance on thin films of β-MgPc dispersed in polycarbonate. **Thin Solid Films**, v. 235, n. 1–2, p. 222–227, nov. 1993.

ROY, P.; SRIVASTAVA, S. K. Nanostructured Copper Sulfides: Synthesis, Properties and Applications. **CrystEngComm**, v. 17, n. 41, p. 7801–7815, 2015.

SAGADE, A. A.; SHARMA, R. Copper sulphide (CuxS) as an ammonia gas sensor working at room temperature. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 133, n. 1, p. 135–143, 2008.

SAGADE, A. A.; SHARMA, R.; SULANIYA, I. Enhancement in sensitivity of copper sulfide thin film ammonia gas sensor: Effect of swift heavy ion irradiation. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 4, p. 043701, 2009.

SANCHEZ-HERENCIA, A. J. Water Based Colloidal Processing of Ceramic Laminates. **Key Engineering Materials**, v. 333, n. March 2007, p. 39–48, mar. 2007.

SANTOS, S. B. O. et al. Influence of substrate temperature on the deposition of the homostructure SnO 2 : Sb / SnO 2 : Er via sol – gel dip-coating. **Ferroelectrics**, v. 0193, p. 10–21, 2019.

SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels

Röntgenstrahlen. **Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse**, p. 98–100, 1918.

SCHNEIDER, N.; LINCOT, D.; DONSANTI, F. Atomic layer deposition of copper sulfide thin films. **Thin Solid Films**, v. 600, p. 103–108, 2016.

SHAH, J. M. et al. Experimental analysis and theoretical model for anomalously high ideality factors (n≫2.0) in AlGaN/GaN p-n junction diodes. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 4, p. 2627–2630, 15 ago. 2003.

SHARMA, A.; PRAKASH, D.; VERMA, K. D. Optical characterization of hydrothermally grown SnO2 nanocrystals. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 11, n. 3, p. 331–337, 2009.

SHINDE, M. S. et al. Thickness dependent electrical and optical properties of nanocrystalline copper sulphide thin films grown by simple chemical route. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, v. 50, n. September, p. 657–660, 2012.

SMITH, D. L. **Thin-Film Deposition: Principles & Practice**. 2nd ed ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1995.

SOITAH, T. N.; YANG, C.; SUN, L. Structural, optical and electrical properties of Fe-doped SnO2 fabricated by solgel dip coating technique. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 13, n. 3, p. 125–131, 2010.

STATHATOS, E. et al. Formation of TiO 2 Nanoparticles in Reverse Micelles and Their Deposition as Thin Films on Glass Substrates. **Langmuir**, v. 13, n. 16, p. 4295–4300, ago. 1997.

SUMETS, M. Charge transport in LiNbO3-based heterostructures. **Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials**, v. 26, n. 1, p. 1–21, 2017.

SZE, S. M.; NG, K. K. **Physics of Semiconductor Devices**. 3ª ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.

TORRES, J. et al. A simple method to determine the optical constants and thicknesses of ZnxCd1−xS thin films. **Thin Solid Films**, v. 289, n. 1–2, p. 238–241, nov. 1996.

TRINO, L. D. et al. Surface Physicochemical and Structural Analysis of Functionalized Titanium Dioxide Films. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 546, n. 2010, p. 168–178, jun. 2018.

TROMBINI, V. et al. Otimização dos processos de moagem e secagem do pó de alumina / TiC obtido por moagem reativa (Optimization of the milling and drying processes of alumina / TiC powder. **Cerâmica**, v. 57, p. 416–421, 2011.

VASCONCELOS, V. DE et al. gerados por modelos bidimensionais (A study of particle orientation in agglomerates simulated by two-dimensional models). **Cerâmica**, v. 43, p. 169–172, 1997.

XU, C. et al. Environment-dependent surface structures and stabilities of SnO 2 from the first principles. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 6, p. 063504, 15 mar. 2012.

YANG, Y. J.; CORTI, D. S.; FRANSES, E. I. Effect of Triton X-100 on the stability of titania nanoparticles against agglomeration and sedimentation: A masked depletion interaction. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 516, p. 296–304, 2017.

YUAN, W. et al. The effect of different annealing temperature on transparent conductive SnO2 thin film by solution process. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 676, n. 1, p. 44–49, 2018.

ZANATTA, A. R. Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 11225, 2 dez. 2019.

ZHAO, Y.; BURDA, C. Development of plasmonic semiconductor nanomaterials with copper chalcogenides for a future with sustainable energy materials. **Energy and Environmental Science**, v. 5, n. 2, p. 5564–5576, 2012.

ZHOU, W. et al. Band Gap Engineering of SnO 2 by Epitaxial Strain: Experimental and Theoretical Investigations. **Journal of Physical Chemistry**, v. 118, n. 12, p. 6448–6453, 2014.

APÊNDICE A

ENERGIA DE URBACH

A partir do coeficiente de absorção, é possível determinar a Energia de Urbach associada ao material. Trata-se de uma análise feita ao longo da curva do coeficiente de absorção, próximo a borda fundamental de absorção, onde há uma região chamada de cauda de Urbach. Essa cauda aparece nos materiais de baixa cristalinidade ou amorfos, devido a estados localizados que se estendem no *bandgap* (estados intra-*bandgap*), como pode ser observado na Fig. A1. De maneira geral, as bordas da banda de condução e banda de valência são mais abruptas para materiais cristalinos, enquanto são mais largas e se estendem para dentro do *bandgap* em materiais amorfos (HASSAKIEN; AKL, 2015, 2016). A energia de Urbach pode ser determinada empiricamente através da equação (CISNEROS, 1998):

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu}{E_e}\right)} \qquad \text{(E1)}$$

onde α_0 é uma constante e E_e é energia da cauda de Urbach (Urbach *tail*). De uma maneira prática, esta energia é obtida ao plotar $\ln \alpha \; vs \; E$, e obtendo o inverso do coeficiente angular na região do gráfico onde a curva se aproxima de uma reta. Maiores valores da energia de Urbach indica baixa cristalinidade e desordem nos nanomateriais.

Inicialmente, a estimativa da energia de Urbach havia sido feita para os filmes de SnO_2 e Cu_2S apresentados neste trabalho, obtendo-se os valores de 403 e 407 meV, respectivamente. Comparando com resultados reportados na literatura, os valores apresentados para ambos os filmes indicam filmes semicristalinos, com uma grande quantidade de defeitos e a presença de estados intra-*bandgap* (MELSHEIMER; ZIEGLER, 1985; STRATER et al., 2013). Além disso, o valor elevado da energia de Urbach estimado para os materiais contribuiria para a explicação do transporte através de portadores minoritários, observado na heteroestrutura Cu_2S/SnO_2, uma vez que, conforme Pankove (1975), a energia de Urbach em semicondutores tipo-*n* está

associada a defeitos próximos a banda de valência, enquanto em semicondutores tipo-*p* está associada a defeitos próximos da banda de condução.

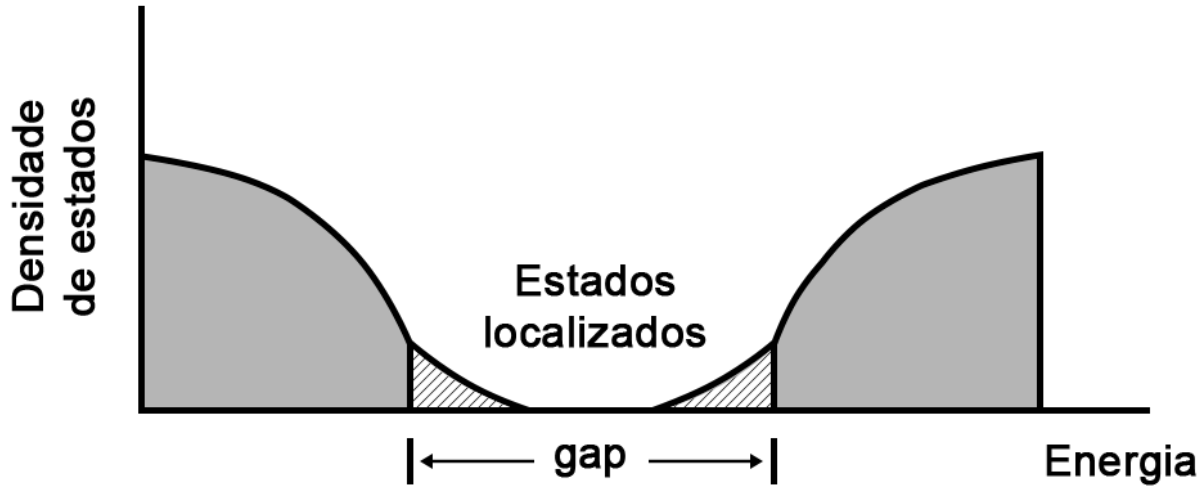

Figura A1: Gráfico de densidade de estados vs energia para semicondutores amorfos, com a presença de estados localizados que se estendem para dentro do *bandgap* do material (adaptado de PANKOVE, 1975).

Entretanto, como advertido pelo prof. Antonio Ricardo Zanatta, que possui importantes publicações relacionadas a este tema (ZANATTA; CHAMBOLEYRON, 1996; ZANATTA; MULATO; CHAMBOULEYRON, 1998), alguns cuidados devem ser tomados para a estimativa e interpretação da energia de Urbach. Primeiramente, o valor da energia de Urbach só possui sentido quando comparado dentro de um conjunto de amostras. Isso quer dizer que, ao variar a quantidade de defeitos dentro de um conjunto de amostras, os maiores valores de energia de Urbach indicaram amostras com maiores concentrações de defeitos. Além disso, o valor da energia de Urbach estritamente só pode ser obtido para valores muito pequenos de coeficiente de absorção, menores do que 100 cm^{-1}, que não foram atingidos nos experimentos realizados neste trabalho. Neste sentido, o experimento mais utilizado para determinação da energia de Urbach, e que seria ideal para este trabalho, é o de Espectroscopia por Deflexão Fototérmica (EDF) (ZANATTA; CHAMBOLEYRON, 1996).

Devido a necessidade de novas amostras e do experimento de EDF para se confirmar o valor da energia de Urbach, deixamos essas discussões fora do texto principal, e mostramos a alta quantidade de defeitos presentes nos filmes apenas com as medidas de DRX. Entretanto,

tomando os devidos cuidados, a análise proposta neste apêndice poderá ser mais aprofundada em trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

CISNEROS, J. I. Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data. **Applied Optics**, v. 37, n. 22, p. 5262, 1 ago. 1998.

HASSANIEN, A. S.; AKL, A. A. Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films. **Superlattices and Microstructures**, v. 89, p. 153–169, 2016.

MELSHEIMER, J.; ZIEGLER, D. Band gap energy and Urbach tail studies of amorphous, partially crystalline and polycrystalline tin dioxide. **Thin Solid Films**, v. 129, n. 1–2, p. 35–47, 1985.

PANKOVE, J. I. **Optical processes in semiconductors**. Nova Iorque: Dover Publications, 1975.

STRÄTER, H. et al. Detailed photoluminescence studies of thin film Cu 2 S for determination of quasi-Fermi level splitting and defect levels. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 23, p. 233506, 21 dez. 2013.

ZANATTA, A. R.; CHAMBOULEYRON, I. Absorption edge, band tails, and disorder of amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 53, n. 7, p. 3833–3836, 15 fev. 1996.

ZANATTA, A. R.; MULATO, M.; CHAMBOULEYRON, I. Exponential absorption edge and disorder in Column IV amorphous semiconductors. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 9, p. 5184–5190, nov. 1998.