

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS-MG**

**CRISTIANE BATISTA GONÇALVES**

**ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES  
MORFOLÓGICAS, MICROESTRUTURAS E ÓPTICAS DE FILMES FINOS  
NANOESTRUTURADOS DE  $\text{Cu}_2\text{O}$  ELETRODEPOSITADOS**

**ALFENAS/ MG**

**2023**

**CRISTIANE BATISTA GONÇALVES**

**ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS,  
MICROESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE FILMES FINOS NANOESTRUTURADOS  
DE  $\text{Cu}_2\text{O}$  ELETRODEPOSITADOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos para conclusão do curso de doutorado em Química pela Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto

Coorientador: Prof. Dr. Elson Longo

**ALFENAS/ MG**

**2023**

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas  
Biblioteca Central

Gonçalves, Cristiane Batista.

Estudo teórico e experimental das propriedades morfológicas,  
microestruturais e ópticas de filmes finos nanoestruturados de Cu<sub>2</sub>O  
eletrodepositados / Cristiane Batista Gonçalves. - Alfenas, MG, 2023.

90 f. : il. -

Orientador(a): Antônio Carlos Doriguetto.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Alfenas,  
Alfenas, MG, 2023.

Bibliografia.

1. Cu<sub>2</sub>O. 2. Filmes finos. 3. Eletrodeposição. 4. Morfologia. 5.  
Microestrutura.. I. Doriguetto, Antônio Carlos , orient. II. Título.

CRISTIANE BATISTA GONÇALVES

ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS, MICROESTRUTURAS E ÓPTICAS DE FILMES FINOS NANOESTRUTURADOS DE CU<sub>2</sub>O ELETRODEPOSITADOS

O Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação da Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Inorgânica

Aprovada em: 20 de outubro de 2023.

Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto

Presidente da Banca Examinadora

Instituição: Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL)

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

Instituição: Universidade de São Paulo (USP)

Profa. Dra. Amanda Fernandes Gouvea

Instituição: Universitat Jaume I (Catstellón, Espanha)

Prof. Dr. Luiz Fernando Gorup

Instituição: Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

Prof. Dr. Person Pereira Neves

Instituição: Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL)



Documento assinado eletronicamente por **Antônio Carlos Doriguetto, Professor do Magistério Superior**, em 20/10/2023, às 16:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1118393** e o código CRC **4B3F1D18**.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus pela saúde e capacidade cognitiva que me permitiram iniciar e concluir este trabalho. Agradeço também pelos anjos que me enviou como atenuadores e encurtadores de caminhos, muitas vezes difíceis, que são necessários percorrer como parte do processo desta jornada tão certamente escolhida!

Agradeço imensamente ao meu orientador, Antônio Carlos Doriguetto, pela credibilidade a mim confiada em todas as etapas deste trabalho. Por ser referência para mim como pesquisador, professor, ser humano, referência de ética, de humildade, de educação, referência que transcende quaisquer definições limitadas à relação aluno-orientador. Obrigada por todas as vezes em que demonstrou seu apoio e amizade tão estimados. Obrigada por ter impulsionado minha força, determinação, e principalmente o meu conhecimento.

Agradeço ao meu esposo Toninho por me apoiar durante todo este processo e por me fornecer condições externas de desenvolver o meu trabalho, por ser o meu porto-seguro. Agradeço aos meus filhos por tirarem tantos sorrisos de mim e serem meu ponto de equilíbrio na vida. Agradeço à minha família e amigos que tanto torceram por mim!

Agradeço à Unifal pela infraestrutura e por abrir, e certamente abrirá ainda, tantas portas para mim. Agradeço aos professores do Instituto de Química que sempre foram tão receptivos comigo e por todo o conhecimento compartilhado, pelas confraternizações, conversas científicas e casuais. Agradeço também aos técnicos e funcionários da instituição.

Agradeço ao Marcelo de Assis por abrir inicialmente as portas do Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF) e viabilizar a colaboração de ilustres pesquisadores neste trabalho. Agradeço a todos os pesquisadores do CDMF pelo acolhimento, colaboração e infraestrutura disponibilizados. Especialmente ao professor e coorientador Elson Longo pela receptividade e pela inspiração científica. Foram fundamentais para a realização deste trabalho!

Agradeço ao professor Hugo Bonette de Carvalho pela confiança, tempo dedicado e todo o conhecimento compartilhado comigo. Certamente sua colaboração fundamental me elevou a outro nível científico e deu um novo direcionamento a este trabalho!

Agradeço ao meu amigo e colaborador Rafael Tomas por todas as nossas conversas e por todo o carinho, você é uma pessoa muito especial para mim! Estendo o agradecimento a todos os outros colaboradores por suas contribuições científicas.

Agradeço antecipadamente aos ilustres membros da banca examinadora pela disponibilidade e contribuições.

Agradeço também a todos os meus amigos de laboratório, entre eles, Caio, Júlia, Henrique Carlos, Nathália Carvalho Costa e os amigos do laboratório de Analítica e especialmente à minha amiga e confidente Nathália Rodrigues de Campos.

Agradeço às agências de fomento Capes e Fapemig.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

As grandes ideias surgem da observação dos pequenos detalhes.

(Augusto Cury, 2022)

## RESUMO

Neste estudo, é apresentada uma análise abrangente da morfologia, microestrutura e das propriedades ópticas de filmes finos nanoestruturados de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados sobre substratos de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO). Os filmes foram eletrodepositados no modo galvanostático em diferentes pHs (9 e 12) e temperaturas (40, 45, 50, 55, 60 e  $65^\circ\text{C}$ ). As técnicas de caracterização empregadas incluíram a microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), a difração de raios X (DRX), as espectroscopias Raman e UV-VIS, a fotoluminescência (PL) e medidas eletroquímicas. Adicionalmente, um estudo teórico baseado no teorema de Wulff foi realizado para investigar a influência das condições de síntese no processo de crescimento. Os filmes depositados apresentaram uniformidade, reprodutibilidade, estabilidade, pureza (somente a *fase*  $\text{Cu}_2\text{O}$   $Pn3m$ ) e cristalinidade. Além disso, obteve-se com sucesso filmes finos com diferentes morfologias (cúbica e octaédrica, truncadas ou não), orientações de crescimento [111 ou 100], com alta densidade relativa de vacâncias de cobre e portadores de carga; contribuindo significativamente para o estudo de materiais semicondutores multifuncionais para aplicações em fotocatalise, células fotovoltaicas, fotoeletroquímica e outros materiais avançados.

**Palavras-chave:**  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; filmes finos; eletrodeposição; morfologia; microestrutura, propriedades ópticas.



## ABSTRACT

In this study, we present a comprehensive analysis of the morphology, microstructure, and optical properties of electrodeposited Cu<sub>2</sub>O thin films on SnO<sub>2</sub>:F (FTO) substrates. The films were synthesized using the galvanostatic method at varying pH levels (9 and 12) and temperatures (40, 45, 50, 55, 60, and 65°C). Characterization techniques employed include scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman and UV-VIS spectroscopy, photoluminescence (PL), and electrochemical measurements. Additionally, a theoretical study based on Wulff's theorem was conducted to investigate the influence of the synthesis environment on the growth process. The obtained films exhibited uniformity, reproducibility, stability, purity (solely the *Pn3m* Cu<sub>2</sub>O phase), and crystallinity. Furthermore, we successfully achieved thin films with various morphologies (cubic and octahedron, truncated or not), growth orientations [111 or 100], with relative high density of copper vacancies and charge carrier, making a significant contribution to the exploration of multifunctional semiconductor materials for applications in photocatalysis, photovoltaic cells, photoelectrochemistry, and other advanced materials.

**Keywords:** Cu<sub>2</sub>O, thin films, electrodeposition, morphology, microstructure, optical and electrochemistry properties.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>10</b>
2.1	ÓXIDOS SEMICONDUTORES .....	10
2.2	ELETRODEPOSIÇÃO DO $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	10
2.2.1	<b>Formação e estabilidade do <math>\text{Cu}_2\text{O}</math> eletrodepositado</b> .....	<b>13</b>
2.2.2	<b>Eletrodeposição do <math>\text{Cu}_2\text{O}</math> do tipo p</b> .....	<b>15</b>
2.3	MICROESTRUTURA DO $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	17
<b>2.3.1</b>	<b>Estrutura Cristalina do <math>\text{Cu}_2\text{O}</math></b> .....	<b>17</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Estrutura Eletrônica do <math>\text{Cu}_2\text{O}</math></b> .....	<b>18</b>
2.3.2.1	Gap de energia ( $E_g$ ) .....	19
2.4	DEFEITOS PONTUAIS DO $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	22
<b>2.4.1</b>	<b>Energia de formação dos defeitos pontuais</b> .....	<b>26</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Defeitos pontuais do <math>\text{Cu}_2\text{O}</math> e suas propriedades</b> .....	<b>27</b>
2.5	MORFOLOGIA DO $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	30
<b>2.5.1</b>	<b>Evolução da Forma</b> .....	<b>31</b>
2.5.1.2	Controle do Hábito Cristalino e da Orientação Preferencial .....	33
<b>2.5.2</b>	<b>Teorema de Wulff</b> .....	<b>38</b>
2.6	PRINCIPAIS APLICAÇÕES DAS CAMADAS ELETRODEPOSITAS DE $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	42
<b>2.6.1</b>	<b>Células PEC e fotovoltaicas</b> .....	<b>42</b>
<b>2.6.2</b>	<b>Fotocátodos para redução de <math>\text{CO}_2</math>, sensores e outros dispositivos</b> .....	<b>44</b>
<b>2.6.3</b>	<b>Limitações intrínsecas do <math>\text{Cu}_2\text{O}</math></b> .....	<b>45</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>47</b>
<b>4</b>	<b>SESSÃO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>48</b>
4.1	ELETRODEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS DE $\text{Cu}_2\text{O}$ : .....	48
<b>4.2</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS:</b> .....	<b>49</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>51</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL:.....	51
5.2	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA .....	64
5.3	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	71
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>73</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>74</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Semicondutores multifuncionais à base de óxidos metálicos como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{CuO}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$  têm sido extensivamente investigados por sua ampla gama de aplicações <sup>1,2</sup>. Dentre eles, o  $\text{Cu}_2\text{O}$  destaca-se exibindo diversas características particularmente atrativas, em termos de suas propriedades estruturais, morfológicas, eletrônicas e ópticas <sup>3-5</sup>. As aplicações do  $\text{Cu}_2\text{O}$  englobam células solares <sup>6</sup>, sensores <sup>7,8</sup>, transistores <sup>9</sup>, produção de  $\text{H}_2$  <sup>10</sup>, redução de  $\text{CO}_2$  <sup>11</sup>, degradação de poluentes <sup>12</sup>, entre outros. Pesquisas recente concentram-se na sua potencial utilização no tratamento simultâneo de águas residuais e produção de hidrogênio, especialmente importante dadas as demandas globais de energia e meio ambiente <sup>13,14</sup>.

O  $\text{Cu}_2\text{O}$  é um material atóxico, de baixo custo, e exibe condutividade intrinsecamente do tipo p associada às vacâncias de cobre ( $V_{\text{Cu}}$ ) <sup>15</sup>. O  $\text{Cu}_2\text{O}$  possui uma energia de gap relativamente baixa, de aproximadamente 2,1 eV, e alto coeficiente de absorção óptica na região do visível do espectro eletromagnético <sup>16,17</sup>. Notavelmente, o  $\text{Cu}_2\text{O}$  destaca-se dos demais óxidos semicondutores devido aos potenciais redox termodinâmicos que englobam a maioria das reações de redução encontrarem-se posicionados dentro do seu band gap, incluindo a redução de  $\text{CO}_2$  e da água <sup>18</sup>.

$\text{Cu}_2\text{O}$  cristaliza no sistema cúbico simples e pertence ao grupo espacial  $Pn3m$  (224) com parâmetro de rede  $a = 4,27 \text{ \AA}$  <sup>19,20</sup>. Exibe diferentes hábitos cristalinos, como cubos, octaedros, dodecaedros, e suas variações, apresentando planos cristalográficos expostos distintos ( $\{100\}$ ,  $\{110\}$  e  $\{111\}$ ) <sup>21</sup>. Os diferentes planos cristalográficos possuem características únicas em termos de arranjos atômicos, densidades, estruturas eletrônicas, aderências, deslocamentos de rede e composições de superfície, resultando em propriedades de superfície específicas <sup>21,22</sup>. Conseqüentemente, a investigação da relação entre a estrutura e as propriedades dependentes da face dos cristais é crucial para o desenvolvimento de funcionalidades específicas, particularmente considerando seu desempenho fotocatalítico e fotovoltaico. Por exemplo, fotocátodos com aumento da rugosidade superficial podem aumentar significativamente a absorção de fótons <sup>23</sup>. Por outro lado, cristais maiores são promissores para aplicações fotovoltaicas, pois podem reduzir as taxas de recombinação nos limites de cristal <sup>24</sup>.

O  $\text{Cu}_2\text{O}$  também pode ser obtido em distintas morfologias com áreas superficiais caracterizadas por diferentes planos ativos, como nanopartículas (nanocubos e nanoesferas) <sup>25</sup>, nanobastões <sup>26</sup>, nanofios <sup>27</sup>, filmes finos texturizados e cristais dendríticos <sup>28</sup>.

O conhecido preciso da estrutura e morfologia do  $\text{Cu}_2\text{O}$  fornece excelentes sistemas modelo para investigações teórico-experimentais de propriedades relacionadas à superfície. Neste contexto, o teorema de Wulff serve como uma poderosa ferramenta para prever as possíveis morfologias (formas de equilíbrio) do sistema com base em cálculos das energias superficiais e para investigar as vias das mudanças morfológicas para melhorar a compreensão dos resultados experimentais <sup>29</sup>.

O  $\text{Cu}_2\text{O}$  pode ser sintetizado por vários métodos, incluindo eletrodeposição <sup>30</sup>, sputtering <sup>31</sup>, deposição a laser pulsada <sup>32</sup>, pirólise por spray <sup>33</sup>, método sucessivo de adsorção e reação de camada iônica (SILAR) <sup>34</sup>, oxidação térmica <sup>35</sup>, deposição química <sup>36</sup>, entre outros. Dentre esses métodos a eletrodeposição destaca-se por ser uma técnica rápida, simples e de baixo custo, que não requer altas temperaturas, condições de vácuo ou pós-tratamentos <sup>37</sup>. A eletrodeposição permite o controle preciso da morfologia, do crescimento e da qualidade das camadas depositadas, resultando em filmes com alta pureza, uniformidade, espessura e morfologia controláveis pelo ajuste dos parâmetros de deposição <sup>38</sup>. O processo de deposição pode ser realizado nos modos galvanostático, potencioestático <sup>39</sup> e pulsado <sup>40</sup>. O modo galvanostático oferece vantagens adicionais, pois permite o controle sobre a taxa de deposição, tamanho do cristal e espessura do filme <sup>41</sup>. O desempenho de dispositivos baseados em filmes finos eletrodepositados é diretamente influenciado por suas propriedades físicas, que são altamente dependentes dos parâmetros de deposição <sup>42</sup>, como potencial <sup>43</sup> ou corrente aplicados <sup>41</sup>, pH <sup>44</sup>, composição eletrolítica, temperatura <sup>45</sup>, tempo de deposição <sup>46</sup> e características do substrato utilizado <sup>47</sup>. Observou-se que substratos condutores rígidos ou flexíveis podem levar a filmes finos com texturas, tamanhos de cristais e orientações cristalinas irregulares <sup>48,49</sup>. Portanto, ao variar sistematicamente os parâmetros de deposição, a técnica de eletrodeposição permite a produção de uma ampla gama de estruturas e combinações específicas de crescimento de camadas, viabilizando a obtenção da morfologia desejada de  $\text{Cu}_2\text{O}$  e de propriedades estruturais requeridas para aplicações específicas, e o desenvolvimento de dispositivos de melhor desempenho. Além disso, a eletrodeposição permite a síntese de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com condutividades do tipo p <sup>50</sup> e do tipo n <sup>51</sup>, permitindo a preparação *in situ* de dispositivos heteroestruturados complexos <sup>52</sup>.

O processo de crescimento controlado das camadas depositadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , a microestrutura e a morfologia resultante, a formação de defeitos e a energia do gap são pontos fundamentais para o entendimento das propriedades do semicondutor, sua funcionalização e potenciais aplicações. Neste sentido, nesse trabalho de doutorado é investigado o impacto dos parâmetros de deposição, pH e temperatura, nas propriedades morfológicas, microestruturais, ópticas e

eletroquímicas de filmes finos nanoestruturados de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados. Adicionalmente, utilizou-se do teorema de Wulff para analisar a relação entre as energias de superfície e as morfologias experimentais. As morfologias obtidas foram esquematicamente descritas para fornecer informações sobre a influência do pH e da temperatura nas estabilizações das superfícies do material. Através dessas investigações abrangentes, tem-se como objetivo contribuir para o avanço de materiais e dispositivos avançados baseados em óxidos semicondutores.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 ÓXIDOS SEMICONDUTORES

Os óxidos metálicos, como o  $\text{WO}_3$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$  e o  $\text{Cu}_2\text{O}$ , são uma importante classe de materiais semicondutores amplamente estudados na área de materiais avançados devido à multiplicidade das suas propriedades com abrangentes aplicações, fomentando o desenvolvimento de novos ou melhores dispositivos <sup>2,18</sup>. Entre eles, o  $\text{Cu}_2\text{O}$  é potencialmente interessante exibindo características multifacetadas <sup>3,4</sup> a depender das suas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e eletrônicas, correlacionando assim, estrutura-propriedade-função e a performance de dispositivos <sup>5,53</sup>.

O  $\text{Cu}_2\text{O}$  é um material não-toxico, de baixo custo, constituído por elementos abundante na natureza e pode ser obtido por diferentes métodos. Apresentando assim, importantes requisitos do futuro como disponibilidade, sustentabilidade, não-toxicidade e facilidade de síntese, com grande potencial em muitas aplicações tecnológicas, especialmente filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com uma variedade de métodos sintéticos <sup>19</sup>.

### 2.2 ELETRODEPOSIÇÃO DO $\text{Cu}_2\text{O}$

O  $\text{Cu}_2\text{O}$  pode ser obtido por diferentes técnicas que influenciam diretamente suas propriedades físico-químicas, tais como, spray pirólise <sup>33</sup>, oxidação térmica, método sucessivo de adsorção e reação de camada iônica (SILAR) <sup>34,54</sup>, deposição química <sup>36</sup>, entre outras. De natureza igual, camadas depositadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  podem ser obtidas por técnicas distintas, como sputtering <sup>46,55</sup>, evaporação ou deposição de laser pulsado <sup>32,56</sup>, e a eletrodeposição <sup>57,58</sup>. Contudo, a maior parte delas exigem sistemas de vácuo, gerando alto capital de investimento e limitações em larga escala. Em contraste, a eletrodeposição é reconhecida como uma técnica simples, de baixo custo, versátil, que não requer elevadas temperaturas, vácuo ou pós-tratamentos <sup>37,42</sup>. Estas vantagens adicionais fazem da eletrodeposição uma atrativa técnica, econômica e escalonável, características essenciais para aplicações de tecnologia em escala global.

A deposição eletroquímica é muito eficiente no controle eficaz do crescimento e da qualidade das camadas, proporcionando filmes com pureza constitucional, altamente uniformes e de fácil controle de espessura. Além de possibilitar a modificação das suas propriedades ou

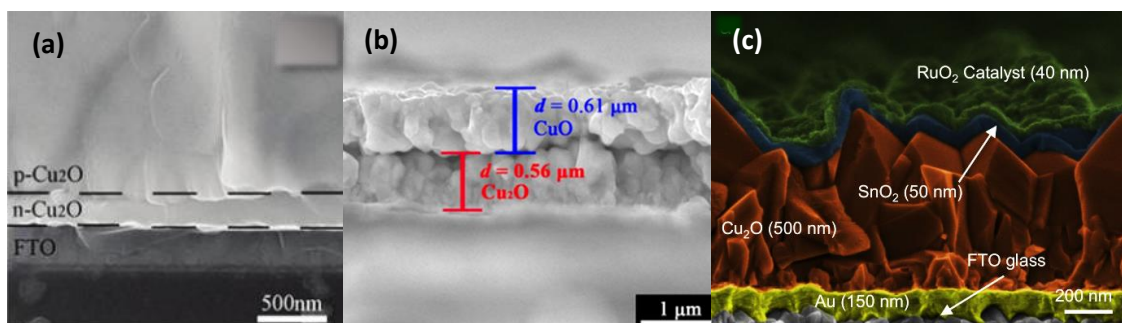
funcionalidades específicas pela variação dos parâmetros de deposição para determinada aplicação<sup>37,42,59</sup>.

A eletrodeposição pode ser realizada nos modos galvanostático<sup>23,44</sup> ou potenciostático<sup>60,61</sup> e pulsado<sup>40</sup>. O modo galvanostático é vantajoso, pois controla com precisão a taxa de deposição do filme (nucleação e crescimento do cristal), tamanho e orientação do cristal e espessura<sup>41,62</sup>.

A eficiência dos dispositivos baseados em filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados depende diretamente de suas propriedades físicas, que são fortemente dependentes dos parâmetros de deposição, como potencial<sup>43</sup> ou corrente aplicados<sup>41</sup>, pH<sup>63</sup>, composição eletrolítica<sup>64</sup>, temperatura<sup>45</sup>, tempo de deposição<sup>46</sup> e tipo de substrato utilizado<sup>65</sup>. Adicionalmente a deposição direta sobre substratos condutores rígidos ou flexíveis levam à formação de filmes finos com texturas irregulares, tamanhos de cristal e orientações cristalinas distintos<sup>66,67</sup>.

A versatilidade da técnica de eletrodeposição possibilita a deposição de camadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com condutividade do tipo n ou do tipo p depositadas em valores de pH diferentes, viabilizando a obtenção de homojunções p-n (Fig. 1 (a))<sup>68-70</sup>, heterojunções como  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  (Fig. 1(b))<sup>2,71</sup>; e heteroestruturas mais complexas<sup>72,73</sup> (Fig. 1(c)).

Figura 1- Imagens MEV de junções de  $\text{Cu}_2\text{O}$



Fonte: Adaptadas de Wei *et al.*, 2012<sup>70</sup> (a); Yang *et al.*, 2016<sup>71</sup> (b); Azevedo *et al.*, 2016<sup>73</sup> (c).

Legenda: (a) Imagem de MEV da homojunção p-n do  $\text{Cu}_2\text{O}$ ;  
 (b) imagem de MEV da heterojunção  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ ;  
 (c) imagem de MEV da heteroestrutura de filmes  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SnO}_2/\text{RuO}_2$ .

As condutividades do tipo p e do tipo n do  $\text{Cu}_2\text{O}$  são usualmente atribuídas a defeitos predominantes na estrutura cristalina do semiconductor, vacâncias de Cu ou O, respectivamente<sup>74,75</sup>. Embora o  $\text{Cu}_2\text{O}$  seja um semiconductor intrinsecamente do tipo p, atribuído às vacâncias de cobre ( $V_{\text{Cu}}$  - aceptores eletrônicos) que são defeitos majoritários na estrutura cristalina do semiconductor<sup>76,77</sup>, em função dos parâmetros de síntese, como temperatura, pH, ou dopagem, é possível controlar o tipo de portador de carga majoritário, sejam elétrons ( $e^-$ ) ou buracos ( $h^+$ ),

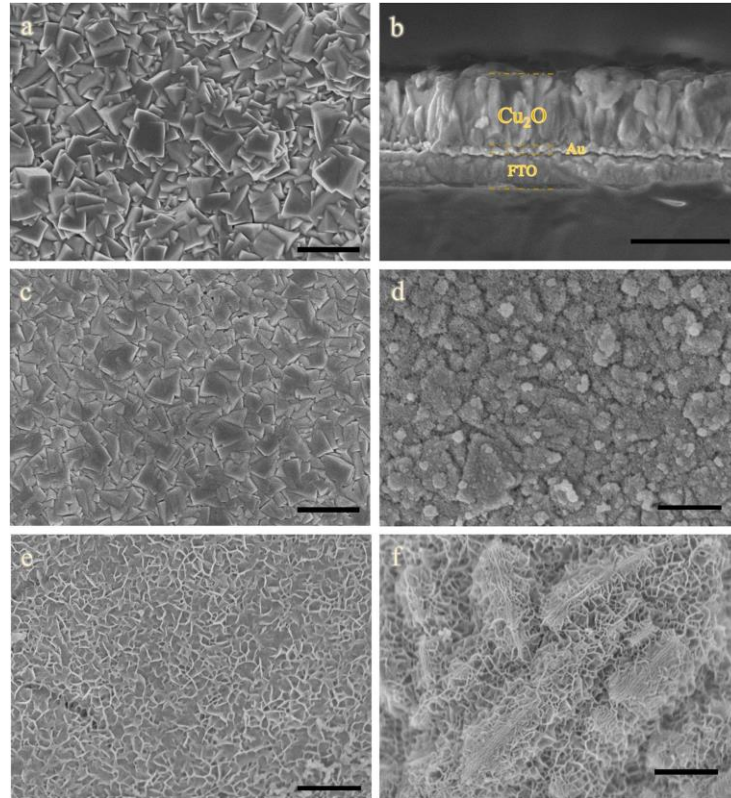
alterando a condutividade exibida, n ou p, especificamente <sup>77</sup>. Cabe ressaltar, que a eletrodeposição é uma técnica promissora para fabricação de filmes e dopagem de elementos que permite obter condutividade, concentração de portadores e carga e de defeitos modulados <sup>51,78</sup>.

A obtenção de junções que apresentem ambas as condutividades é uma técnica eficaz para aumentar a eficiência de dispositivos avançados baseados no Cu<sub>2</sub>O, melhorando a densidade e separação dos portadores de carga pelo controle da qualidade de interfaces e/ou de propriedades da superfície <sup>79,80</sup>. Além disso, camadas adicionais em heterojunções podem apresentar funções específicas como, por exemplo, diminuir a fotodegração destes dispositivos <sup>81</sup>. Neste sentido, no trabalho reportado por Qi *et al.* (2016) <sup>23</sup>, fotoeletrodos modificados de Cu<sub>2</sub>O/NiFe-LDH (Figura 2) apresentaram densidade de fotocorrente aumentada, melhor transferência dos e<sup>-</sup> fotogerados e maior fotoestabilidade quando comparados ao Cu<sub>2</sub>O puro em sistemas para produção de H<sub>2</sub> fotoeletroquímica. Segundo Yang *et al.*, (2016) <sup>71</sup> a heterojunção Cu<sub>2</sub>O/CuO apresenta vantagens expressivas como a ampliação da banda de absorção da luz com a otimização do uso da energia solar, alta eficiência da separação dos portadores de carga elétron-buraco (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) e alta densidade dos portadores majoritários proporcionando eficiência no transporte de carga e estabilidade fotoeletroquímica PEC (do inglês *photoelectrochemical*).

É evidente que através da variação sistemática dos parâmetros de deposição é possível a obtenção de uma ampla variedade de estruturas, e inúmeras combinações específicas de crescimento de camadas, proporcionando a morfologia e as propriedades estruturais do Cu<sub>2</sub>O desejadas para uma determinada aplicação, fomentando o desenvolvimento de dispositivos de alto desempenho.



Figura 2- Imagens MEV de fotoeletrodos de Cu<sub>2</sub>O



Fonte: Qi *et al.*, 2016<sup>23</sup>.

Legenda: (a) da superfície vista de cima;  
 (b) da sessão transversal de um filme de Cu<sub>2</sub>O puro;  
 (c) Cu<sub>2</sub>O/NiFe-LDH (20 s de deposição);  
 (d) Cu<sub>2</sub>O/NiFe-LDH (60 s);  
 (e) Cu<sub>2</sub>O/NiFe-LDH (90 s);  
 (f) Cu<sub>2</sub>O/NiFe-LDH (300 s).  
 Barra da escala = 1 μm.

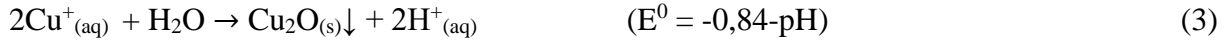
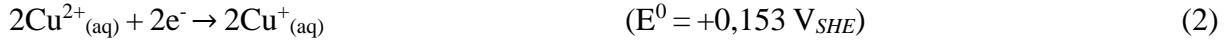
### 2.2.1 Formação e estabilidade do Cu<sub>2</sub>O eletrodepositado

A síntese eletroquímica de óxidos pode ocorrer por processos anódicos ou catódicos. No processo catódico a deposição do óxido pode ocorrer através da redução parcial do íon metálico para um estado de valência onde uma reação subsequente com água forma um óxido, onde o metal M com valência inicial  $+n$  é reduzido ao estado de oxidação  $+2x$ , conforme equação (1) 59.



A deposição eletroquímica do Cu<sub>2</sub>O requer uma redução inicial dos íons Cu em solução, de Cu<sup>2+</sup> para Cu<sup>+</sup>, que é seguida da precipitação do óxido após a reação com a água, quando a

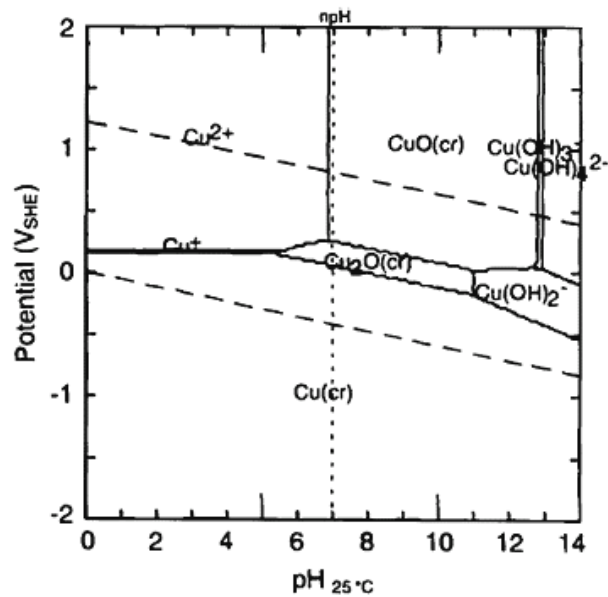
concentração de  $\text{Cu}^+$  é maior do que o seu limite de solubilidade, conforme as reações esquemáticas (2-4) <sup>42</sup>:



O uso do diagrama de Pourbaix, um diagrama termodinâmico (potencial vs. pH) que apresenta as condições de equilíbrio para todas as reações redox possíveis na formação de óxidos metálicos em sistemas químicos aquosos <sup>82,83</sup>, é um meio prático para estimar e prever as condições sob as quais o óxido de interesse pode ser precipitado.

Para o  $\text{Cu}_2\text{O}$ , o processo de precipitação pode ser compreendido pelas propriedades de solubilidade dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cu}^+$  em solução e pelas correspondentes curvas de solubilidade. Pode-se determinar a janela potencial-pH onde a deposição do  $\text{Cu}_2\text{O}$  é termodinamicamente estável, as espécies formadas pela interação dos íons  $\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$  e  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ , e as condições de precipitação do óxido específico ( $\text{Cu}_2\text{O}$  ou  $\text{CuO}$ ) ou mesmo de formação de hidróxido. Cabe ressaltar, que o diagrama de Pourbaix é uma representação bidimensional de um espaço multidimensional (potencial, pH, concentração, temperatura, etc.). Assim, as áreas de estabilidade previstas no diagrama de Pourbaix são alteradas pela temperatura e pela concentração de espécies metálicas dissolvidas <sup>82,83</sup>. No caso específico do  $\text{Cu}_2\text{O}$  a precipitação do óxido ocorre em uma faixa de 200 mV aproximadamente, dependendo da faixa do pH, a 25 °C, conforme ilustra a Figura 3. Cabe ressaltar que, o equilíbrio de interesse pode ser alterado pela adição de agentes complexantes e outros aditivos à solução eletrolítica que se ligam seletivamente aos íons Cu, deslocando o potencial aplicado necessário para a formação do óxido metálico, bem como as condições de estabilidade destas espécies. Uma limitação do diagrama de Pourbaix é a não predição da taxa de formação das espécies envolvidas <sup>42,59</sup>.

Figura 3- Diagrama de Pourbaix para o cobre a 25°C em solução aquosa  $[Cu_{(aq)}] \approx 10^{-6} \text{ mol kg}^{-1}$ .



Fonte: Beverskog and Puigdomenec, 1997<sup>83</sup>.

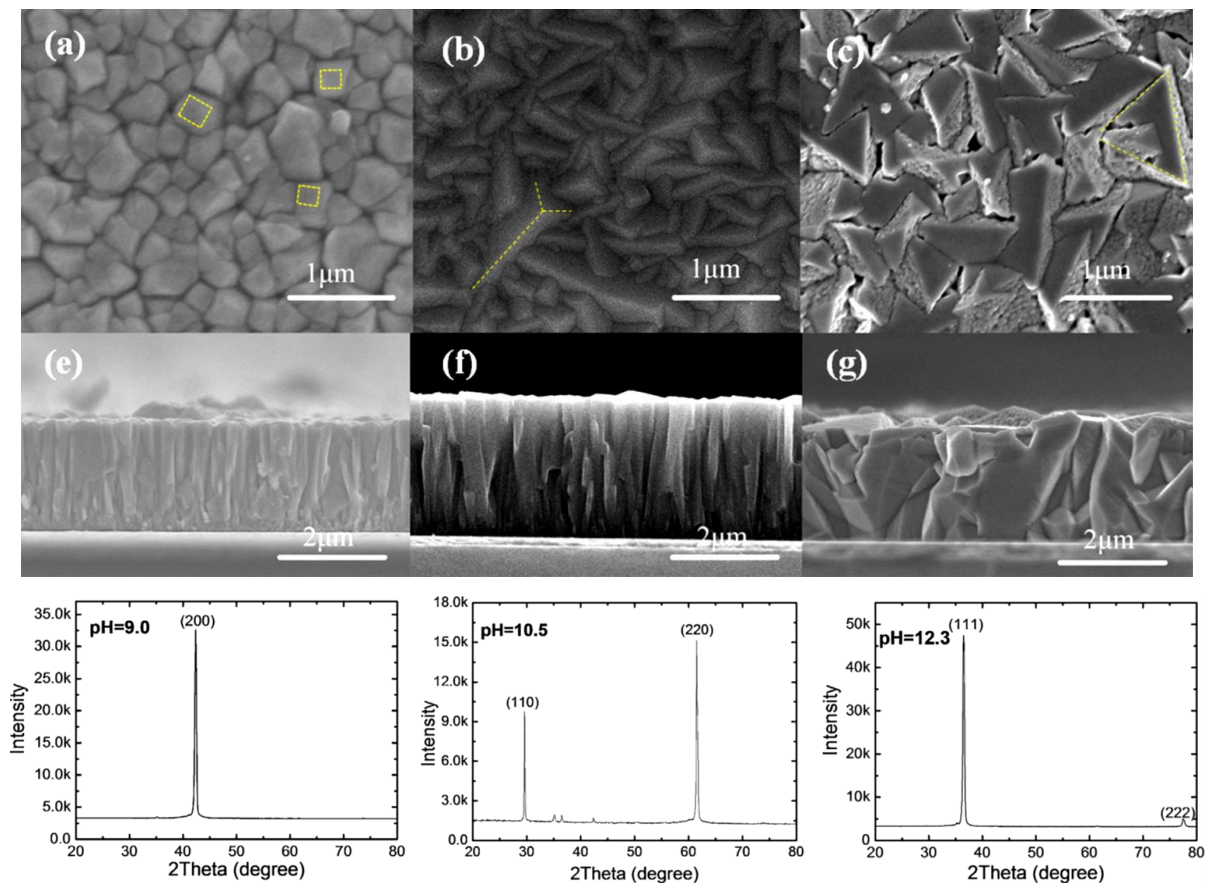
### 2.2.2 Eletrodeposição do $Cu_2O$ do tipo p

A eletrodeposição dos filmes de  $Cu_2O$  do tipo p é realizada geralmente a partir de uma solução alcalina, pH entre 9 e 12, de  $CuSO_4$  estabilizada pela ação complexante de ácido láctico ( $C_3H_6O_3$ ) de elevada concentração e temperatura de deposição variável (entre 25 a 60 °C)<sup>44,84</sup>. Em contrapartida, os filmes de  $Cu_2O$  do tipo n podem ser depositados a valores baixos de pH, próximos de 6, em soluções de sais de cobre (II), como sulfato<sup>75,85</sup> e acetato<sup>86,87</sup>, por exemplo. A condutividade do tipo n é usualmente atribuída ao processo de dopagem<sup>51,80</sup>.

A eletrodeposição de camadas de  $Cu_2O$  pela complexação de íons  $Cu^{2+}$  com o lactato  $C_2H_4OHC(OO)^-$  (agente complexante/estabilizante dos íons Cu) foi inicialmente utilizada por Rakshani e Varghese em 1987<sup>62</sup>, desde então tem sido amplamente utilizada para obtenção de filmes policristalinos do tipo p<sup>73,88</sup>. Considerando as espécies predominantes em um sistema eletrolítico alcalino de cobre-lactato, os íons lactato têm a função de prevenir a precipitação de  $Cu(OH)_2$ , formando complexos solúveis de lactato de cobre. Acredita-se que a redução eletroquímica de Cu(II) a  $Cu_2O$  envolva a formação e desidratação de  $CuOH$  intermediário<sup>40,60,89</sup>. Além de diferentes agentes complexantes como o citrato<sup>37</sup>, por exemplo, essas soluções eletrolíticas podem ser constituídas por sais de cobre de naturezas distintas, como o acetato de cobre(II)<sup>90</sup>, e outros aditivos<sup>91</sup>.

Diversos estudos têm como alvo a elucidação dos mecanismos de evolução da morfologia, da orientação e do crescimento de faces cristalográficas distintas e a correlação das propriedades semicondutoras dos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  do tipo p obtidos, considerando a natureza estrutural intrínseca do semicondutor. Neste contexto, Wu *et al.* (2015)<sup>92</sup> investigaram o controle da forma e da orientação dos grãos de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  do tipo p em função da adsorção seletiva dos íons lactato em diferentes planos cristalinos pela variação do pH da solução eletrolítica. Os filmes apresentaram diferentes orientações de crescimento (100), (110) e (111) em função do pH (9,0; 10,5; 12,3 respectivamente), e os grãos exibiram evolução da forma em função de ambos, como ilustra a Figura 4:

Figura 4- Imagens MEV de filmes eletrodepositados de  $\text{Cu}_2\text{O}$  e suas respectivas orientações de crescimento preferencial



Fonte: Adaptada de Wu *et al.*, 2015<sup>92</sup>.

Legenda: Imagens MEV dos filmes depositados e suas respectivas sessões transversais

(a) pH 9,0;

(b) pH 10,5;

(c) pH 12,3;

Respectivos perfis de difração orientados (100), (110) e (111).

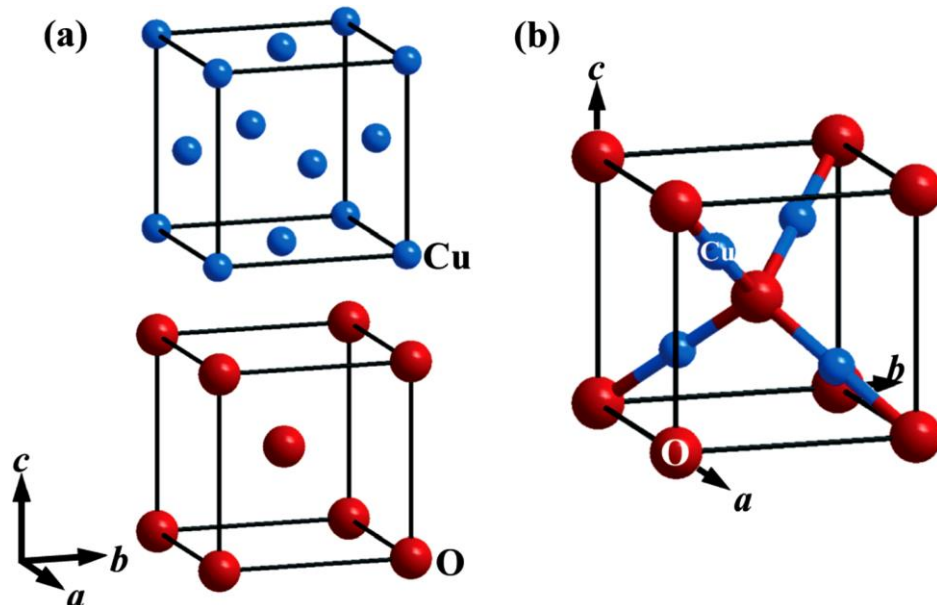
## 2.3 MICROESTRUTURA DO $\text{Cu}_2\text{O}$

### 2.3.1 Estrutura Cristalina do $\text{Cu}_2\text{O}$

As fases estáveis dos óxidos de cobre exibem as formas cristalinas cúbica para o  $\text{Cu}_2\text{O}$ , monoclinica para o  $\text{CuO}$ , ambas apresentam gap de energia diretos, e a forma tetragonal para o  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  que exhibe gap de energia indireto <sup>93</sup>.

O óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) cristaliza em uma estrutura cúbica simples e pertence ao grupo espacial  $\text{Pn}3\text{m}$  (224), com parâmetro de rede  $a = 4,27 \text{ \AA}$ . Os átomos de cobre apresentam um arranjo linear coordenado por dois átomos de oxigênio, ao passo que os átomos de oxigênio adotam arranjos tetraedricamente coordenados por átomos de  $\text{Cu}$  <sup>94</sup>. De outra forma, a cela unitária do  $\text{Cu}_2\text{O}$  pode ser visualizada como uma superposição de duas sub-celas de  $\text{Cu}$  e  $\text{O}$  interpenetrantes: os átomos de  $\text{Cu}$  adotam o empacotamento cúbico de face centrada (FCC - do inglês face-centered cubic) e os átomos de  $\text{O}$  adotam o empacotamento cúbico de corpo centrado (BCC – do inglês body-centered cubic) com posições intersticiais em relação à sub-cela do  $\text{Cu}$  <sup>94</sup>, representadas na Figura 5.1

Figura 5- Representação da estrutura cristalina do  $\text{Cu}_2\text{O}$



Fonte: Chen *et al.*, 2014 <sup>94</sup>.

Legenda: (a) Arranjo estrutural dos átomos de  $\text{Cu}$  (representados pelas pequenas esferas azuis) e de  $\text{O}$  (representados pelas esferas vermelhas maiores) na rede do  $\text{Cu}_2\text{O}$ ;

(b) Cella unitária de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

As distâncias interatômicas mais curtas apresentadas pelo  $\text{Cu}_2\text{O}$  são  $d_{\text{Cu-O}} = 1,84 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{O-O}} = 3,68 \text{ \AA}$  e  $d_{\text{Cu-Cu}} = 3,02 \text{ \AA}$  <sup>20</sup>.

O trabalho de Wu *et al*, 2015 <sup>92</sup> descreve o arranjo atômico tipicamente exibido pelo  $\text{Cu}_2\text{O}$  ao longo das direções [100], [110], [111], em que a periodicidade ao longo da direção [100] pode ser descrita como o empilhamento de camadas alternadas de Cu e camadas de O. De outra forma, o empilhamento ao longo da direção [110] é descrito por camadas alternadas de Cu e um misto Cu-O. e o empilhamento ao longo da direção [111] é constituído por uma camada de átomos de Cu entre duas camadas de átomos O. Eles consideram que a modificação da constituição e o número de átomos por unidade de área em função do plano específico na formação de cristais de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com hábito contendo faces indexadas como [100], [110] ou [111] pode ser alterada em função da adsorção preferencial, e pela variação dos parâmetros de deposição, como o pH, exemplificando. Além disso, os diferentes planos cristalinos expostos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  resultam em propriedades anisotrópicas do semicondutor.

As formas apresentadas pelo cristal cúbico do  $\text{Cu}_2\text{O}$  exibem hábitos cristalinos que incluem o cubo, o octaedro, o dodecaedro e suas variações, exibindo morfologias com diferentes faces cristalinas expostas e, conseqüentemente, energias superficiais específicas. A relação entre a estrutura e as propriedades dependentes da face cristalina dos cristais de  $\text{Cu}_2\text{O}$  abrange um aspecto relevante e amplamente estudado <sup>95</sup>, que será melhor discutido na sessão 2.5.1.

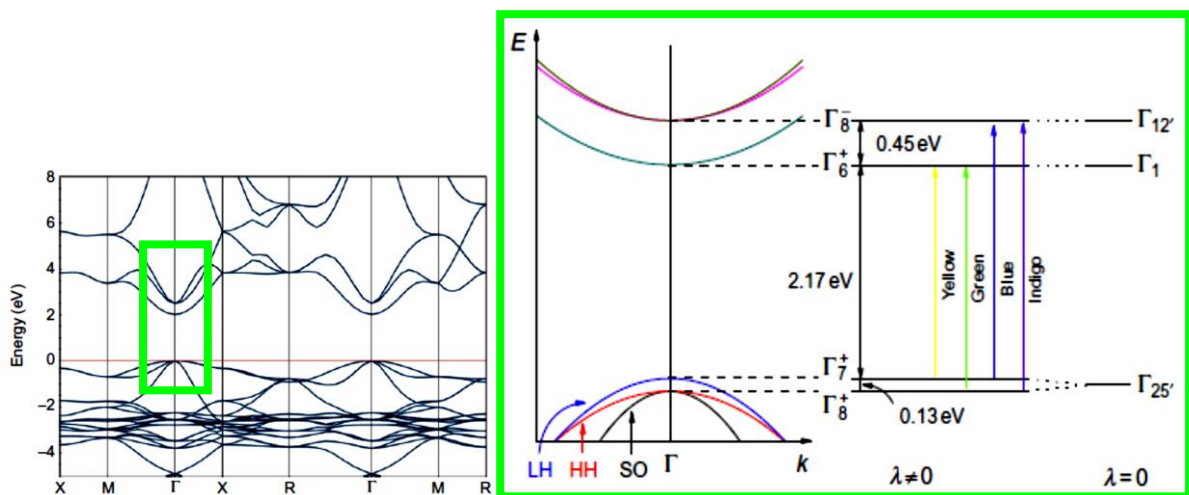
### 2.3.2 Estrutura Eletrônica do $\text{Cu}_2\text{O}$

As estruturas atômicas e eletrônicas do  $\text{Cu}_2\text{O}$  são fundamentais para diversas aplicações, por isso são extensivamente estudadas. De modo geral, a estrutura cristalina do semicondutor afeta diretamente as propriedades eletrônicas do material, como o gap de energia ou banda proibida (usualmente adotado como *band gap* do inglês), a mobilidade dos portadores de carga, a eficiência na transferência de carga e a condutividade, além das propriedades anisotrópicas e de formação de defeitos, que por sua vez, afetam o desempenho de dispositivos baseados no material <sup>20</sup>. Neste sentido, um dos objetivos da funcionalização do material é aumentar a concentração dos portadores de carga e a condutividade do semicondutor, entre outros <sup>96,97</sup>

### 2.3.2.1 Gap de energia ( $E_g$ )

O óxido cuproso exibe um gap de energia direto ( $E_g$ ) de aproximadamente 2 eV, onde os vetores de onda do nível mais alto da banda de valência e do nível mais baixo da banda de condução encontram-se na zona  $\Gamma$  de Brillouin ocorrendo transição direta (destaque Figura 6). A banda de valência  $\Gamma_{25'}$  é dividida por interação spin-órbita nos estados  $\Gamma_7^+$  e  $\Gamma_8^+$ , e o nível mais baixo da banda de condução derivada de  $\Gamma_1$  é o estado  $\Gamma_6^+$ . Desse modo, as transições de absorção fundamental de menor energia  $\Gamma_7^+ \rightarrow \Gamma_6^+$  e  $\Gamma_8^+ \rightarrow \Gamma_6^+$  são proibidas por paridade e as transições ópticas diretas permitidas são  $\Gamma_7^+ \rightarrow \Gamma_8^-$  e  $\Gamma_8^+ \rightarrow \Gamma_8^-$ . Estas transições são descritas em função dos comprimentos de onda de suas posições espectrais (destaque Figura 6) <sup>93,98,99</sup>.

Figura 6- Estrutura eletrônica calculada da banda do  $\text{Cu}_2\text{O}$



Fonte: Adaptada de Wick e Tilley, 2015 <sup>98</sup>.

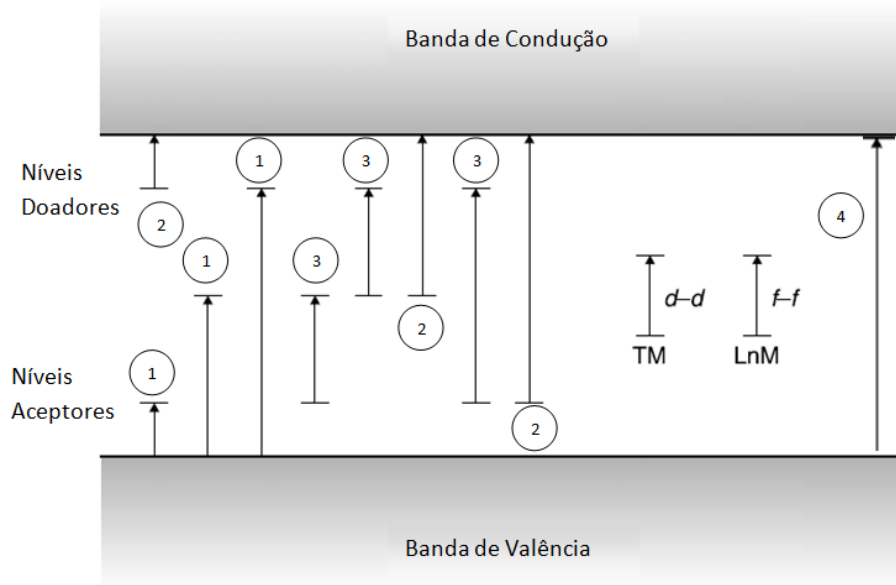
Legenda: Em destaque verde, o diagrama mostrando as respectivas separações das bandas de energia de  $\text{Cu}_2\text{O}$  próximo da zona  $\Gamma$  de Brillouin e as transições interbandas.

O band gap do  $\text{Cu}_2\text{O}$  apresenta estados aceitadores no seu interior e pode ser descrito, de modo geral, pelas transições entre os orbitais 3d (constituintes da parte superior da BV) e 4s (constituintes da parte inferior da BC) do Cu <sup>100</sup>.

A representação elementar da estrutura da banda de um sólido semiconductor consiste na separação entre as bandas superior e inferior por um gap de energia constante, denominadas respectivamente por banda de condução (BC) e banda de valência (BV). Entretanto, uma representação menos trivial da arquitetura complexa tridimensional da banda é complementar por níveis de energia correspondentes aos defeitos intrínsecos e aos defeitos extrínsecos, resultantes de impurezas ou da dopagem. A energia típica das transições depende do

envolvimento de níveis rasos ou profundos para uma faixa anterior (Figura 7), associadas comumente a energia infravermelha ou ultravioleta. Níveis de energia de defeitos também podem ser encontrados no interior das bandas de condução ou de valência, mas, aqueles localizados no gap são os mais relevantes relacionados às propriedades eletrônicas e ópticas <sup>101</sup>.

Figura 7- Transições envolvendo defeitos em sólidos.



Fonte: Adaptada, Tilley, 2008 <sup>101</sup>.

Legenda: (1) Transição BV- defeito;

(2) Transição defeito- BC;

(3) Transição entre os níveis de energia do defeito, sem envolver a BV e a BC;

(4) Transição BV- BC, não envolve defeito.

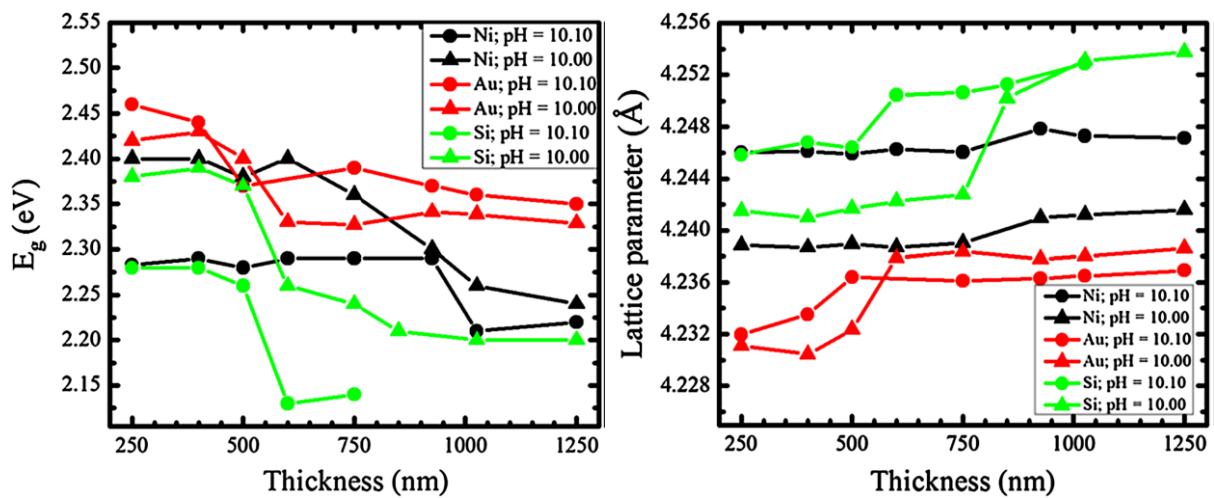
O band gap do  $\text{Cu}_2\text{O}$  pode ser alterado pela formação de defeitos relacionados à variação na estequiometria do semiconductor inerente aos parâmetros de deposição <sup>102</sup>. Neste sentido, o estudo de Brandt *et al.*, (2014) <sup>103</sup> estabelece a dependência entre os parâmetros de rede e as alterações do  $E_g$  das camadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  evidenciando que essas duas grandezas são inversamente proporcionais (Figura 8). A alteração do  $E_g$  é correlacionada ao aumento do parâmetro rede de  $\text{Cu}_2\text{O}$  que implica no espaçamento interatômico e, conseqüentemente, um fortalecimento das interações entre Cu-Cu da rede do  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositado sob diferentes substratos e pH.

Exibindo um band gap favorável com alto coeficiente de absorção óptica na região do espectro visível (VIS) o  $\text{Cu}_2\text{O}$  apresenta uma propriedade diferencial em relação a outros semicondutores que possuem um amplo band gap restrito à região ultravioleta (UV) <sup>104</sup>.



Destacando-se ainda de outros semicondutores, os potenciais redox termodinâmicos que abrangem a maioria das reações de redução estão posicionados dentro do band gap de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , incluindo a redução de  $\text{CO}_2$  e da água, com o nível de energia negativo de sua banda de condução especialmente favorável<sup>18,105</sup>, como pode ser observado na Figura 9. Propriedades imprescindíveis para diversas aplicações de dispositivos baseados em semicondutores, como fotocatalisadores, por exemplo.

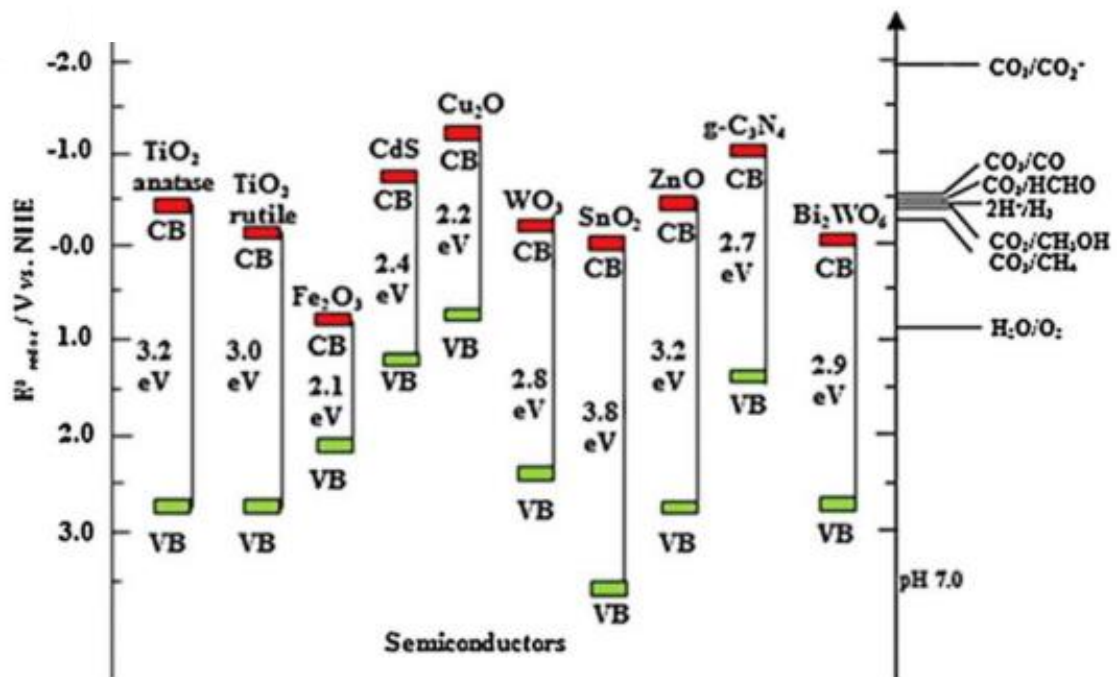
Figura 8- Variação da energia do Gap e dos parâmetros de rede do  $\text{Cu}_2\text{O}$  em função da espessura das camadas depositadas sobre diferentes substratos



Fonte: Brandt *et al.*, 2014<sup>103</sup>.

O alinhamento das bandas de energia de interfaces é um método eficaz para funcionalização de dispositivos baseados em junções de filmes finos de óxidos semicondutores. Tal como proposto no trabalho de Siol *et al* (2016)<sup>97</sup>, eles observaram pela análise da interface  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ , que as condições de deposição, o tipo de substrato e a formação de defeitos durante a formação da interface contribuem significativamente para a grande variação do alinhamento das bandas de energia, afetando integralmente suas propriedades eletrônicas. Sob outra perspectiva, estudos teóricos reportam a diminuição do gap de energia do  $\text{Cu}_2\text{O}$  pela interação mais forte entre as redes de Cu e também em função do tempo de eletrodeposição<sup>102</sup>.

Figura 9- Band gaps de diferentes semicondutores com seus potenciais redox (V vs. NHE em pH 7).



Fonte: Zhang *et al.*, 2021<sup>18</sup>

Estabelecendo uma correlação entre a densidade de defeitos e o band gap do semicondutor é possível a modulação das suas propriedades. O defeito de ponto nativo da estrutura cristalina do  $\text{Cu}_2\text{O}$  pode governar além da condutividade as propriedades eletrônicas e óticas, afetando o desempenho de dispositivos baseados neste semicondutor em função das alterações do gap e suas implicações<sup>95,106</sup>.

#### 2.4 DEFEITOS PONTUAIS DO $\text{Cu}_2\text{O}$

Um amplo segmento da ciência e tecnologia investiga o impacto nas propriedades físico-químicas de semicondutores pela formação de defeitos<sup>86,107,108</sup>.

Defeitos pontuais são defeitos estruturais de natureza simples, também denominados zero-dimensionais, tais como a ausência de um átomo (vacância) em um sítio normalmente ocupado ou a presença de uma impureza ou de um átomo extra incorporado na rede cristalina em um sítio normalmente não ocupado (interstício). Além daqueles de natureza mais complexa, como os defeitos unidimensionais (lineares) que compreendem os deslocamentos, defeitos

bidimensionais (planares), que abrangem superfícies e contornos de grão e os defeitos tridimensionais (volume), como a formação de clusters e precipitados <sup>101</sup>

Os defeitos pontuais que surgem durante o crescimento do cristal, como as vacâncias e interstícios, excesso de elétrons ( $e'$ ) e buracos ( $h^+$ - partículas positivas equivalentes à ausência de um elétron) e outros arranjos são denominados defeitos nativos. Já os defeitos oriundos de processos estimulados depois do cristal já formado, são denominados defeitos induzidos. Mas, sob condições específicas, os defeitos podem ser suprimidos, na verdade os defeitos são incorporados ou assimilados na estrutura cristalina. Cabe ressaltar que mesmo no cristal mais puro uma população de defeitos pontuais intrínsecos irá perdurar, pois estão em equilíbrio termodinâmico e não podem ser eliminados do sólido, e a população residual destes defeitos aumenta em função do aumento da temperatura <sup>20,101</sup>.

A não estequiometria presente em cristais em equilíbrio ou mesmo a desordem regida pela temperatura podem estar relacionados à existência de defeitos pontuais. Eles afetam fortemente as propriedades físicas dos materiais e são exibidos por cristais reais que experimentam temperaturas finitas. Assim, variações bruscas de temperatura, deformações mecânicas, irradiações ou dopagens podem gerar variações na concentração de defeitos. Um dos primeiros sólidos a verificar-se a correlação entre as propriedades óticas e elétricas e as condições de preparo foi exatamente o  $Cu_2O$  <sup>20</sup>. O  $Cu_2O$  foi o primeiro semiconductor com condução elétrica intrínseca observada e reconhecida. É um material não estequiométrico e possui condutividade intrinsecamente do tipo p, ou seja, possui maior concentração de portadores de carga positiva (denominados buracos –  $h^+$ ), usualmente atribuídos à formação de defeitos majoritários em sua estrutura cristalina as vacâncias de cobre ( $V_{Cu}$ ) [82].

A dependência estabelecida entre as imperfeições da rede cristalina e a não-estequiometria por modelagem teórica de defeitos pontuais em cristais foi iniciada por Wagner e Schottky (1930), aprimorada por Shockley e Last (1957), e por Kröger (1964) <sup>101</sup>.

Segue abaixo a notação Kröger-Vink para as espécies de defeitos:

$V_{Cu}$  - vacância de cobre;

$V_O$  - vacância de oxigênio;

$Cu_O$  - átomo de Cu substitucional na sub-rede de oxigênio (antisítios);

$O_{Cu}$  - átomo de O substitucional na sub-rede de cobre (antisítios);

$Cu_i$  - átomo de Cu na posição intersticial;

$O_i$  - átomo de O na posição intersticial;

$V_{Cu}^\times$  - vacância de cobre neutra;

$V_O^\bullet$  - vacância de oxigênio carregada positivamente;

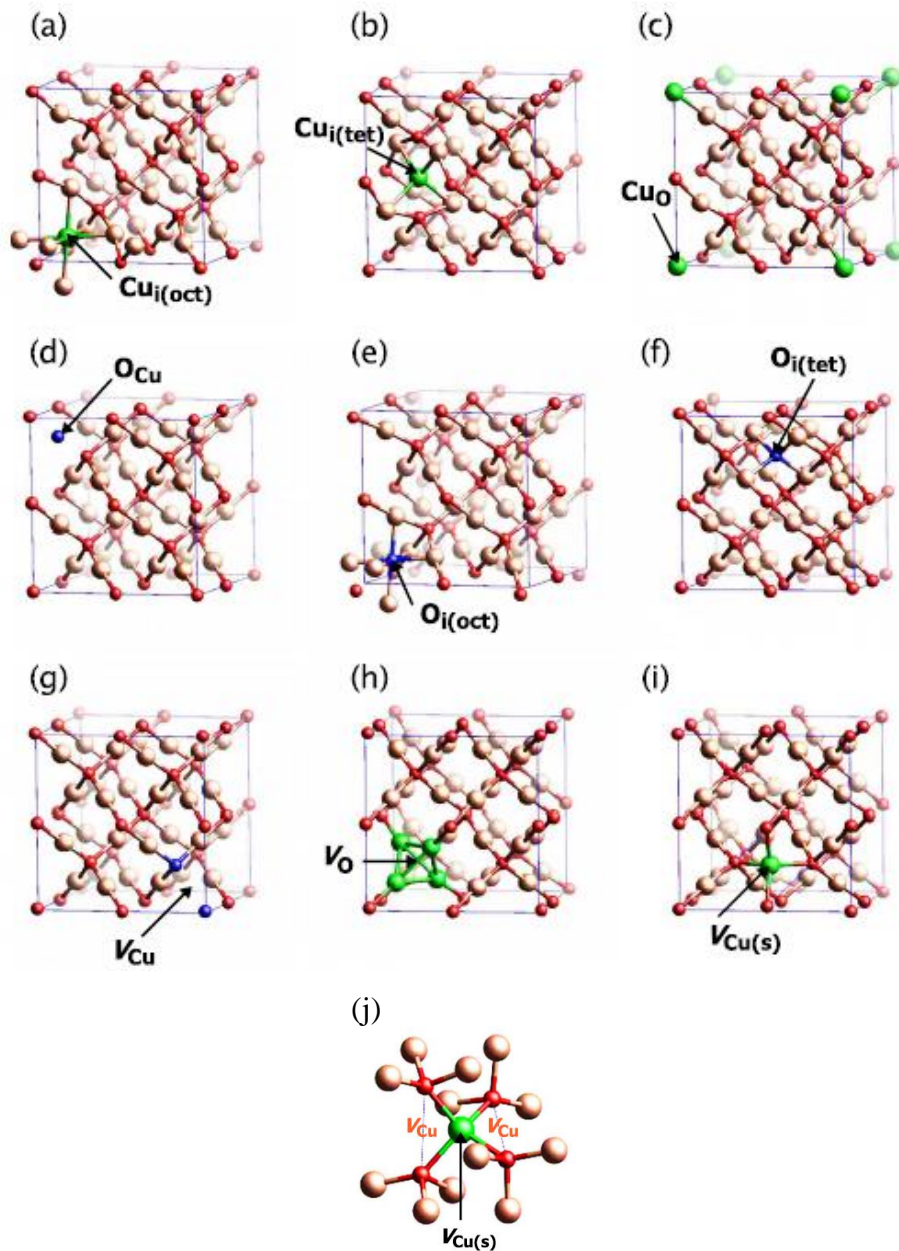
$O_i'$  - átomo de oxigênio intersticial carregado negativamente;  
 $e'$  - elétron livre\*\* para transportar corrente através do cristal;  
 $h'$  - buraco livre\*\* para transportar corrente através do cristal.

As notações sobrescritas ( $\times$ , 'ou  $\bullet$ ) indicam o estado da carga do defeito, a carga efetiva ( $q_e = Z_d - Z_s$ )\*, que pode ser neutra, negativa ou positiva, respectivamente. A concentração de  $e'$  e  $h'$  são frequentemente designadas pelos símbolos n ou p na física de semicondutores (Tilley, 2008).

Sonn *et al.*, (2009)<sup>109</sup> ilustraram os defeitos de pontos nativos do  $Cu_2O$  (Figura 10) investigados por cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade. Defeitos como as  $V_{Cu}$ ,  $V_O$ , antisítios (do inglês - *antisite*) e intersticiais, além do defeito denominado vacância de cobre *split* (do inglês - *split vacancy*) denotado por  $V_{Cu}^{Split}$ . Este defeito pode ser interpretado como um defeito complexo de divisão de cobre, que compreende um átomo de Cu intersticial inserido entre duas  $V_{Cu}$ , resultando em uma distorção da geometria local em torno delas, promovendo um deslocamento estrutural de um átomo de Cu próximo às  $V_{Cu}$  em direção aos sítios não preenchidos, de forma que o átomo de Cu se torna tetracoordenado por átomos de oxigênio, onde dois deles estavam previamente coordenados ao átomo de cobre deslocado.

Defeitos presentes na estrutura cristalina do  $Cu_2O$ , como as  $V_{Cu}$ , podem impactar de diversas formas as propriedades do semicondutor, como alterar a concentração e mobilidade dos portadores de carga, afetando a condutividade elétrica ou criar níveis de energia adicionais na estrutura de banda do semicondutor, afetando a absorção óptica, por exemplo. Dessa forma o estudo e o controle desses defeitos são cruciais para o desempenho de dispositivos baseados neste material. Como será discutido na sessão 2.4.2.

Figura 10- Representação dos defeitos de pontos do  $\text{Cu}_2\text{O}$



Fonte: Adaptada de referência Soon *et al.*, (2009) <sup>109</sup>.

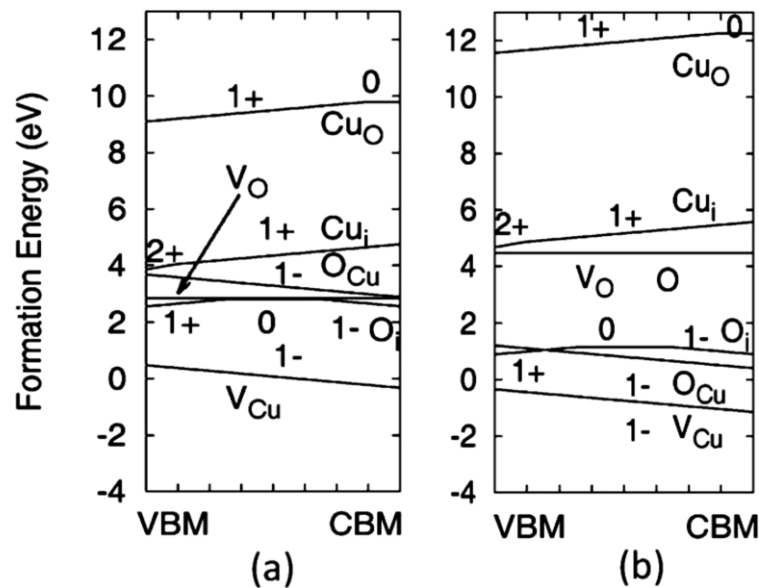
Legenda: Os átomos de cobre são representados como as esferas laranjas maiores e os átomos de oxigênio como esferas vermelhas menores.

- (a) Cu intersticial em sítio octaédrico;
- (b) Cu intersticial em sítio tetraédrico;
- (c) Cu substitucional em sítio de O;
- (d) O substitucional em sítio de Cu,
- (e) O intersticial em sítio octaédrico,
- (f) O intersticial em sítio tetraédrico;
- (g) vacância de Cu;
- (h) vacância de O;
- (i) vacância de Cu;
- (j) vacância de cobre *split*.

### 2.4.1 Energia de formação dos defeitos pontuais

Através de cálculos de primeiros princípios é possível a investigação teórica da energia de formação dos defeitos intrínsecos de semicondutores, a densidade de defeitos, bem como a origem da condutividade. A existência de defeitos pontuais no  $\text{Cu}_2\text{O}$ , tais como as  $V_{\text{Cu}}$  agem como portadores de cargas e são responsáveis por sua condutividade elétrica intrínseca do tipo p<sup>15</sup>. Neste contexto, trabalhos teóricos destacam a alta estabilidade das vacâncias de cobre, que geram portadores de carga positivos, os buracos ( $h^+$ )<sup>63,100</sup>. Cálculos da energia de formação de defeitos pontuais nativos do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , baseados na Teoria de Densidade do Funcional, reportados por Wang *et al.*, (2010)<sup>63</sup> apontam que as  $V_{\text{Cu}}$  apresentam energia mínima de formação, sendo, portanto, o defeito dominante, seja em condições ricas em Cu ou em condições ricas em O, para o  $\text{Cu}_2\text{O}$  sintetizado à vácuo. E atribui a condutividade intrinsecamente do tipo p do semiconductor à formação espontânea do defeito dominante. O estudo ainda mostra que as  $V_{\text{Cu}}$ , assim como  $O_{\text{Cu}}$  e  $O_i$ , defeitos aceptores de elétrons, são os mais estáveis, conforme representado na Figura 11. Já a condutividade do tipo n foi atribuída à formação do defeito substitucional de  $\text{Cu}_\text{O}$ , que assim como as  $V_{\text{O}}$  e  $\text{Cu}_i$  são defeitos doadores de elétrons e encontram-se entre os mais estáveis em ambientes de solução.

Figura 11- Energia de formação dos defeitos pontuais nativos em  $\text{Cu}_2\text{O}$  em função do nível de Fermi



Fonte: Wang *et al.*, 2010<sup>63</sup>.

Legenda: (a) sob condições ricas em O (a);

(b) ricas em Cu em crescimento a vácuo. A inclinação negativa reta indica que o defeito é preferencialmente acceptor de elétrons.

Em contrapartida, o trabalho reportado por Scanlon e Watson (2010)<sup>100</sup> desconsidera a formação do  $\text{Cu}_2\text{O}$  devido a sua energia de formação extremamente elevada e demonstra por cálculos de primeiros princípios, que os defeitos intrínsecos  $\text{V}_\text{O}$  e  $\text{Cu}_\text{i}$  não são a fonte da condutividade não dopada do tipo n, pois não são capazes de agirem como doadores de elétrons, atribuindo a condutividade do tipo n à camada de inversão formada durante a eletrodeposição ou mesmo alguma impureza externa. Em relação à estrutura de defeitos do  $\text{Cu}_2\text{O}$  não-estequiométrico, ainda não existe um consenso na literatura, de modo que os modelos existentes convergem ao ponto pertinente às vacâncias de cobre como defeitos constitucionais, mas o mesmo não se aplica a outras espécies de defeitos neutros ou carregados do  $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>20,100</sup>

#### 2.4.2 Defeitos pontuais do $\text{Cu}_2\text{O}$ e suas propriedades

Diversos estudos apontam que as propriedades elétricas e ópticas do  $\text{Cu}_2\text{O}$  são regidas pelos defeitos intrínsecos, sobretudo a densidade destes defeitos, como as vacâncias de cobre e oxigênio<sup>42</sup>. Então, o conhecimento da natureza e da ação dos defeitos químicos e também da dopagem é fundamental para compreensão das propriedades elétricas de filmes finos eletrodepositados de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , sobretudo da resistividade elétrica, e o tipo de condutividade, para a funcionalização de dispositivos baseados neste material em aplicações fotovoltaicas, fotocatalíticas, eletrônicos e/ou Spintrônicos.

Camadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com diferentes superfícies ou planos atômicos, tais como as camadas crescidas sob diversos substratos e/ou com direções cristalográficas distintas apresentam diferentes energias de formação dos defeitos. Alguns dos níveis de energia relacionados à fotoluminescência das camadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  crescidas por diferentes técnicas estão diretamente relacionados a sítios defeituosos, tais como  $\text{V}_\text{Cu}$ ,  $\text{V}_\text{O}^+$ ,  $\text{V}_\text{O}^{2+}$ . Por exemplo, a densidade de  $\text{V}_\text{Cu}$  na rede do  $\text{Cu}_2\text{O}$  é maior para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  orientados no plano cristalino [111] e diminui em função da espessura do filme, pois a formação deste defeito depende do parâmetro rede do  $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>103</sup>.

Os defeitos óticos presentes na estrutura cristalina de um semiconductor podem gerar cores por absorção ou emissão de luz envolvendo transições eletrônicas. Pela interação de luz incidente os defeitos funcionam como centros de absorção que podem reemitir a luz como fluorescência ou luminescência. A radiação emitida apresenta menor energia, que é perdida em transições não radiativas (energia térmica - calor) assistidas por fótons que aumentam a vibração da rede, ou os defeitos podem agir como centros de dispersão refletindo ou difratando

a luz <sup>86,107</sup>. Neste sentido, a luminescência de defeitos é um método muito utilizado para investigar a evolução sintética do Cu<sub>2</sub>O, analisar a existência de defeitos intrínsecos e compreender a estrutura de estados de defeitos criados neste material. Assim como o mecanismo de relaxação de éxcitons (pares elétron/buraco) localizados em centros de defeitos opticamente ativos, e a dependência da intensidade relativa das bandas dos espectros fotoluminescentes em função da temperatura e da intensidade de excitação <sup>86,106</sup>.

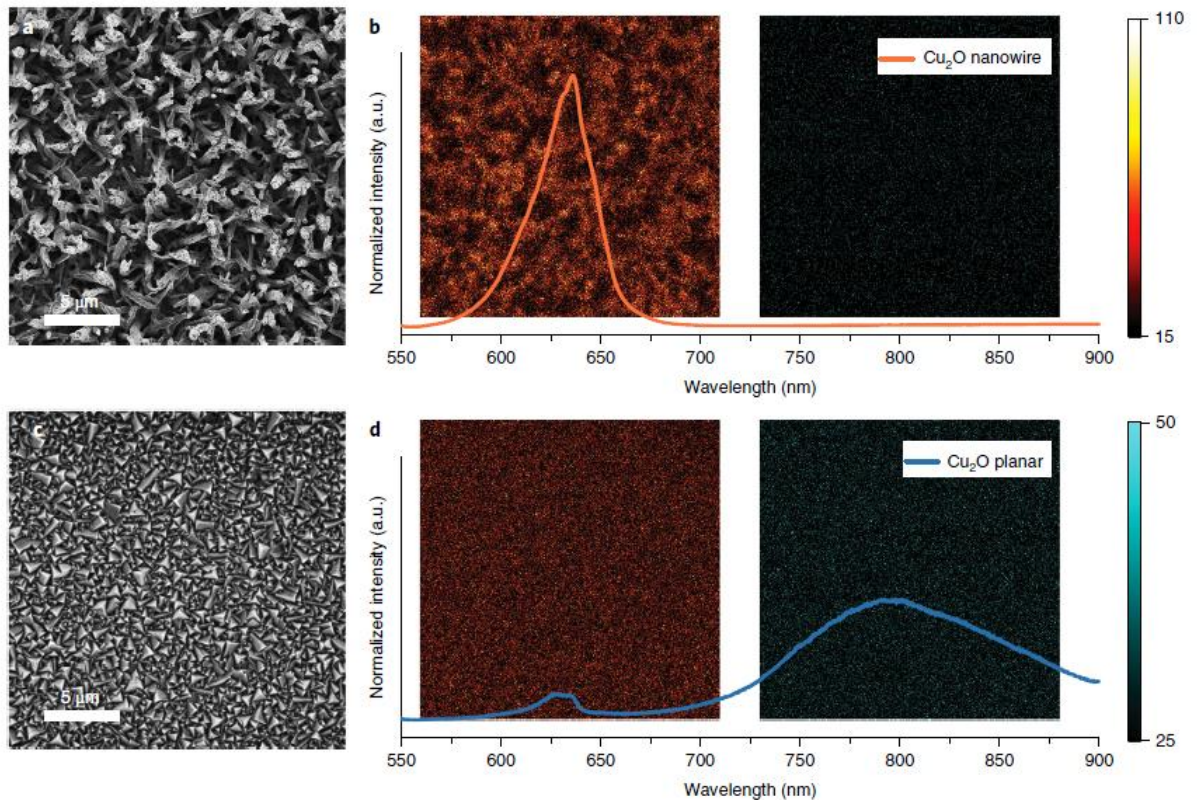
Através da caracterização fotoluminescente PL (do inglês – *photoluminescence*) é possível investigar, por exemplo, a influência da morfologia na formação de defeitos de camadas de Cu<sub>2</sub>O depositadas. Neste âmbito de pesquisa, o trabalho de Pan *et al* (2018) <sup>110</sup> analisou os estados de defeitos do Cu<sub>2</sub>O pelo mapeamento PL. Na análise é possível observar a relação estabelecida entre a morfologia, a qualidade e a homogeneidade superficial das amostras, onde a ausência de emissão em comprimentos de onda superiores a 700 nm mostra que nanofios de Cu<sub>2</sub>O apresentam poucos estados de defeitos ( $V_O$  e  $V_{Cu}$ ) e qualidade eletrônica superior às camadas de Cu<sub>2</sub>O planares que apresentam uma emissão significativa de estados de defeitos nessa faixa de comprimento de onda, visualizadas na Figura 12.

A luminescência dominante exibida pelo Cu<sub>2</sub>O é atribuída ao defeito majoritário das  $V_{Cu}$ , mas o óxido cuproso apresenta ainda a luminescência relacionada às  $V_O$ . Contudo, condições de equilíbrio a baixas temperaturas podem suprimir a formação do defeito minoritário <sup>107</sup>.

Frazer *et al*, (2017) <sup>77</sup>, inferiram que a luminescência específica das  $V_O$  exibida por algumas amostras de Cu<sub>2</sub>O, não necessariamente resultam no semiconductor do tipo n. Pois diversos parâmetros de síntese e a temperatura determinam as propriedades das vacâncias, e a luminescência das  $V_{Cu}$  ou  $V_O$  excitadas resulta da emissão múltipla de fônons. Entretanto, os mecanismos de relaxação dos dois tipos de vacâncias são distintos, e apresentam comportamentos diferentes. Como exemplo, o número e a energia típica dos fônons, em que os fônons de menor energia são emitidos durante a relaxação das  $V_{Cu}$ , as quais capturam preferencialmente os éxcitons. Cabe ressaltar que a ausência da luminescência de relaxação das  $V_{Cu}$  não é indicativa de ausência de vacâncias, pois o mecanismo de excitação das  $V_{Cu}$  pode ser impossibilitado por uma vacância de alta concentração de oxigênio.



Figura 12- Imagem por MEV e fotoluminescência de eletrodos de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



Fonte: Pan *et al.*, 2018 <sup>110</sup>.

Legenda: Imagens MEV (a e c) e espectros de fotoluminescência com mapeamento de fluorescência por varredura a laser confocal (b e d) de amostras de nanofios de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (a e b) e amostras planas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (c e d). A emissão entre 580 e 680 nm (escala de cor laranja) é atribuída à banda de emissão de  $\text{Cu}_2\text{O}$  em b e d (esquerda). A emissão entre 700 e 800 nm é atribuída aos estados de defeito do  $\text{Cu}_2\text{O}$  (escala de cor azulada) em b e d (direita).

Embora a presença das vacâncias seja benéfica para a condutividade do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , a luminescência produzida pelas mesmas evidencia que as vacâncias diminuem o tempo de vida dos excitons, eles se ligam às  $V_{\text{Cu}}$  e  $V_{\text{O}}$  exibidas por amostras reais não estequiométricas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  e depois sofrem decaimento radiativo com emissão de fótons <sup>107</sup>. Para a aplicação em dispositivos solares, por exemplo, a luminescência do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , originada pela captura e recombinação dos portadores de carga nos defeitos, reduz a fotocorrente tornando importante a supressão da vacância luminescente. No entanto, a presença das vacâncias pode minimizar esta perda por viabilizar a absorção abaixo do intervalo de banda criando níveis de energia doadores abaixo da banda de condução que agem como um centro para emissões PL <sup>77,86</sup>. É importante destacar que as intensidades relativas de cada pico PL dependem também da eficiência de recombinação radiativa dos éxcitons correspondente associada ao defeito específico, da concentração relativa das vacâncias e do método de preparo do material <sup>106</sup>.

Li *et al* (2013) <sup>76</sup> propuseram a utilização de agentes oxidantes fortes, sob condições específicas, para a supressão da formação das  $V_{Cu}$ , conferindo forte sinal nos espectros PL para as transições excitônicas, o que mostrou ser um caminho considerável, embora não seja trivial a obtenção do  $Cu_2O$  “livre de defeitos”. O mesmo resultado não foi observado em relação às  $V_o$ . De forma geral, a intensidade das emissões PL diminui em função da temperatura <sup>111</sup>. Concluindo, o estudo de defeitos mostra relação direta com as propriedades dos dispositivos baseados em óxidos semicondutores, e os espectros de fotoluminescência (PL) podem evidenciar a qualidade eletrônica e a homogeneidade superficial das camadas depositadas de  $Cu_2O$ , por exemplo, uma vez que a emissão é alterada pelos estados de defeitos portanto a luminescência é um eficiente método para o entendimento da evolução sintética e da estrutura de defeitos do semicondutor.

## 2.5 MORFOLOGIA DO $Cu_2O$

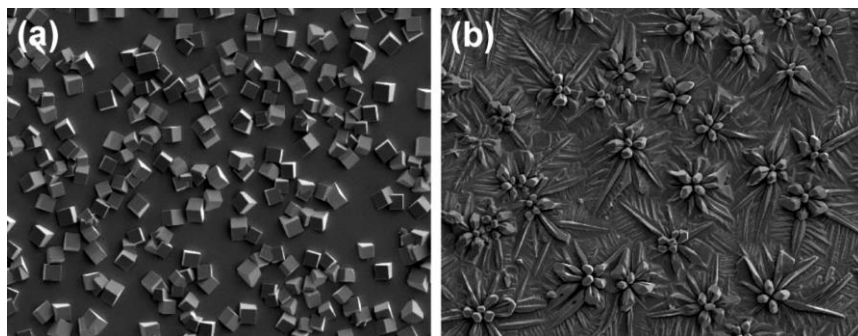
A morfologia é uma característica especialmente atrativa para o estudo de propriedades dependentes da forma e o desenvolvimento de materiais funcionais. O entendimento das propriedades físico-químicas destes materiais e sua dependência com a forma é fundamental para aplicações tecnológicas, tornando essencial o domínio do controle da morfologia e seus efeitos. Neste âmbito de pesquisa, metodologias são extensivamente investigadas para a compreensão do controle reacional e da evolução da forma durante o processo de síntese, e do equilíbrio sistêmico de formação do hábito cristalino para a obtenção de morfologias com maior atividade reacional e elevada área superficial <sup>22,112</sup>. Possibilita-se assim, a identificação e obtenção de morfologias adequadas para potencializar propriedades específicas de materiais baseados em  $Cu_2O$  em aplicações fotocatalíticas, fotoeletroquímicas e de sensores <sup>7,113</sup>. Desse modo, as alterações morfológicas podem ser a solução para algumas das limitações intrínsecas do  $Cu_2O$ , proporcionando a obtenção de interfaces de alta qualidade, maior fotoestabilidade e menor resistividade, por exemplo <sup>70,114</sup>.

A morfologia dos filmes de óxidos, como o  $Cu_2O$ , é determinada pelo crescimento sucessivo das camadas, pelo tamanho e forma das partículas/grãos agregados e apresenta forte dependência dos parâmetros de deposição, tais como pH, temperatura, potencial ou corrente aplicados e força iônica do eletrólito <sup>40</sup>. Proporcionando morfologias únicas que podem fornecer uma variedade de planos ativos e afetar a área superficial específica, características cruciais para o desempenho fotocatalítico e fotoeletrocatalítico de dispositivos baseados em  $Cu_2O$  <sup>12,115</sup>.

### 2.5.1 Evolução da Forma

O tamanho e forma das partículas/grãos agregados que definem a morfologia de filmes finos de óxidos metálicos podem ser controlados por diversos parâmetros. Uma predição das tendências da morfologia e da orientação de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , geralmente, é descrita pelo processo de nucleação heterogênea deste óxido diretamente no substrato, com conceitos de nucleação e crescimento advindos da eletrodeposição<sup>61,116</sup>. A evolução da morfologia de filmes eletrodepositados a baixos superpotenciais é governada pela minimização da energia superficial das diferentes faces cristalinas expostas, adotando formas simples com faces bem definidas, e normalmente com o crescimento rápido das superfícies de alta energia, que são eliminadas conforme o crescimento progride. Em contrapartida, na deposição experimentada a superpotenciais elevados, outros fatores relevantes, como o transporte de massa ou o processo de difusão das espécies reativas e a cinética de superfície, determinam a forma cristalina que adota formas mais complexas, que não são necessariamente as mais estáveis em termos de energia superficial, e a tendência é o crescimento de superfícies de elevada área superficial, como as ramificações dendríticas mostradas na Figura 13 (b)<sup>28,59</sup>. Assim, a evolução da forma dos cristais de óxido pode ser controlada com precisão, em conjunto, por ambas as condições de crescimento.

Figura 13- Imagens de MEV do  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositado



Fonte: Mc Shane e Choi, 2009<sup>28</sup>.

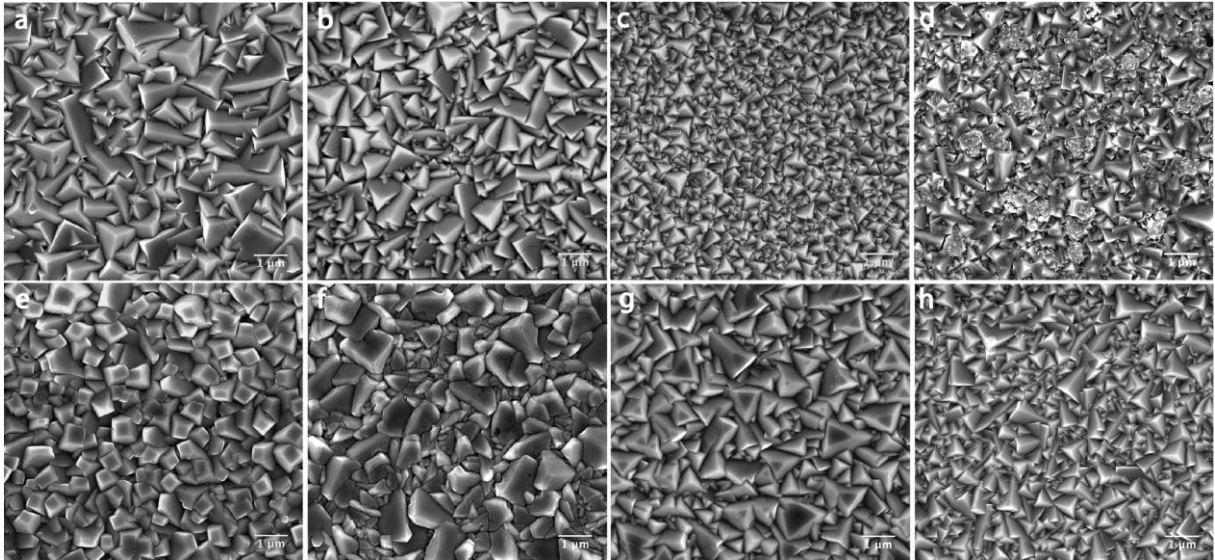
Legenda: (a) morfologia cúbica;

(b) ramificações dendríticas.

Fundamentalmente, o tamanho dos grãos das camadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  aumenta com o pH e a temperatura da solução eletrolítica e diminui com o módulo da densidade de corrente ou potencial de deposição aplicado<sup>62,117</sup>. Neste sentido, Paracchino *et al.*, (2012)<sup>41</sup> realizaram um

estudo sistemático demonstrando a dependência da morfologia com a corrente de deposição, a temperatura e o pH do banho do  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositado no modo galvanostático (Figura 14).

Figura 14- Imagens MEV de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados em pH 12,1



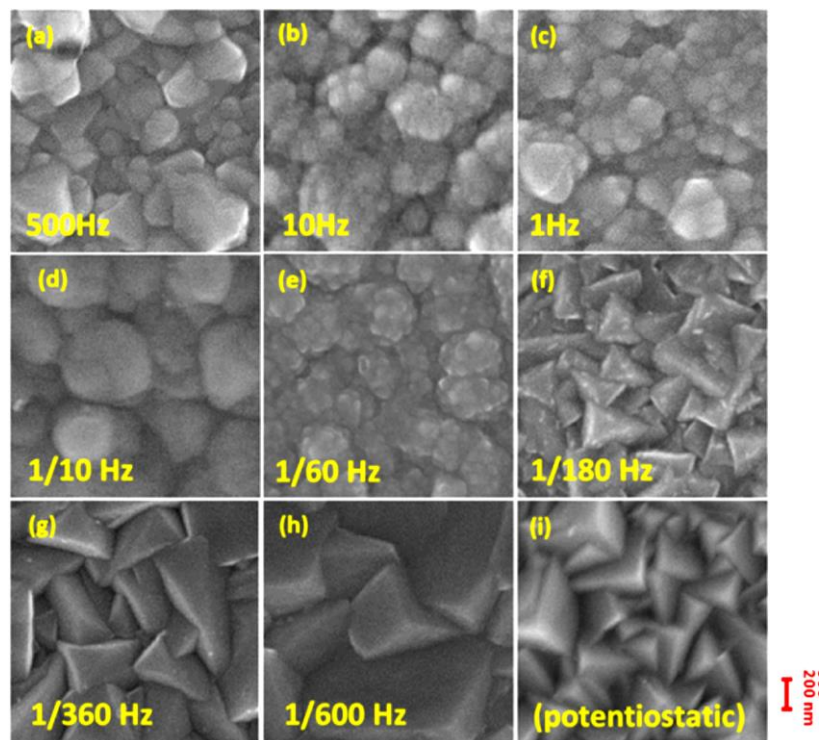
Fonte: Paracchino *et al.*, 2012 <sup>41</sup>.

Legenda: Micrografias de a-d filmes depositados a 30 °C e correntes de deposição  $-0,05$ ,  $-0,1$ ,  $-0,15$ ,  $-0,2$   $\text{mA cm}^{-2}$ , micrografias de e-h filmes depositados a 60 °C e correntes de deposição de  $-0,2$ ,  $-0,4$ ,  $-0,8$ ,  $-1,6$   $\text{mA cm}^{-2}$ , respectivamente.

Outro exemplo para ilustrar a evolução da forma em função dos parâmetros de deposição é o trabalho de Yang, Li e Pritzker, (2016) <sup>40</sup>, que investigou a evolução morfológica, a estrutura cristalina e a orientação resultantes pelos efeitos da frequência, da amplitude do potencial, da constituição da solução eletrolítica e dos tempos de ativação e desativação da eletrodeposição pulsada de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , resultando na evolução da morfologia cúbica, tipicamente exibida pelo  $\text{Cu}_2\text{O}$ , a formas truncadas, esféricas e octaédricas, como pode ser observado na Figura 15.

A morfologia do  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositado também é alterada de acordo com o substrato utilizado conferindo grãos com tamanhos, formas e orientações cristalográficas variáveis em função do crescimento epitaxial, além dos efeitos de compatibilidade da rede cristalina entre o substrato e a camada depositada <sup>118,119</sup>. As formas dos grãos das camadas depositadas sob diferentes substratos apresentam texturas superficiais variadas <sup>47,49,120</sup>. Além disso, a forma também evolui em função do tempo de deposição <sup>121</sup>.

Figura 15- Imagens MEV de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados sobre FTO em diferentes frequências



Fonte: Yang, Li e Parker, 2016 <sup>40</sup>.

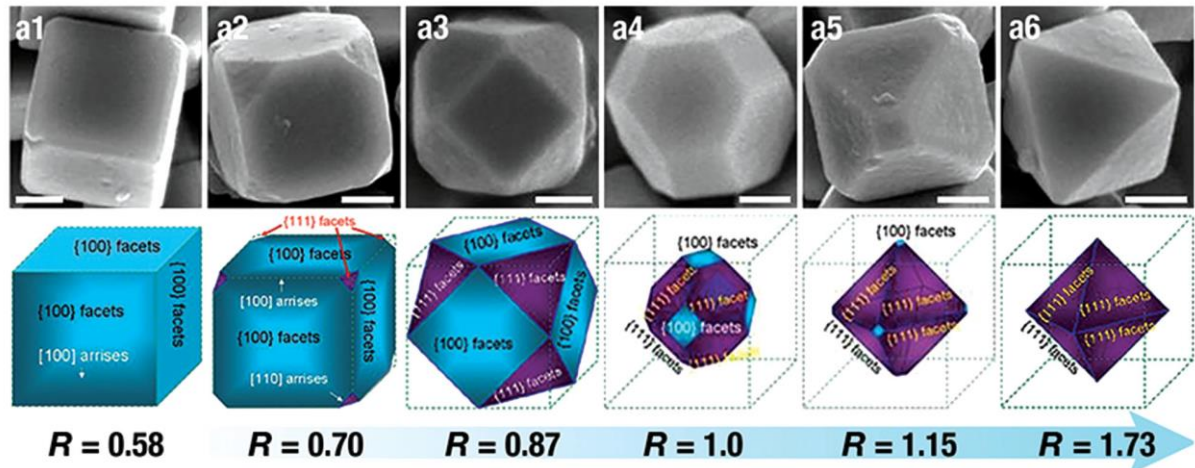
A evolução da morfologia e da orientação de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados é frequentemente relacionada à adsorção preferencial de agentes complexantes, tais como o ácido láctico, e outros aditivos presentes na solução. A evolução da forma é correlacionada à capacidade de adsorção e ao grau dos íons em solução a planos cristalográficos distintos em função do pH. Este processo influencia diretamente o crescimento dos hábitos cristalinos. Isso ocorre mediante alterações na ordem relativa das energias superficiais ou pelo crescimento seletivo dos cristais ao longo de direções específicas <sup>92,122</sup>. Esta questão será melhor discutida no item a seguir.

#### 2.5.1.2 Controle do Hábito Cristalino e da Orientação Preferencial

A morfologia do crescimento cristais é o reflexo externo da sua estrutura interna, e o hábito cristalino (aparência típica de um cristal em termos de forma e tamanho) é determinado pelos planos cristalográficos que compõem a superfície do cristal pela taxa de crescimento relativa das diferentes faces cristalinas (R) ao longo de diferentes direções cristalográficas e pela relação espacial de faces cristalinas específicas relacionadas à simetria da cela unitária <sup>123</sup>, conforme

ilustra a Figura 16. De forma geral, as faces perpendiculares às direções de crescimento rápido apresentam superfícies com áreas menores, ao passo que as faces de crescimento lento dominam a morfologia. Mas, o equilíbrio da forma consiste em um conjunto de fatores que levam à minimização da energia superficial <sup>21,123</sup>.

Figura 16- MEV do Cu<sub>2</sub>O eletrodepositado com evolução da morfológica da forma cúbica à octaédrica



Fonte: Shang e Guo, 2015 <sup>123</sup>.

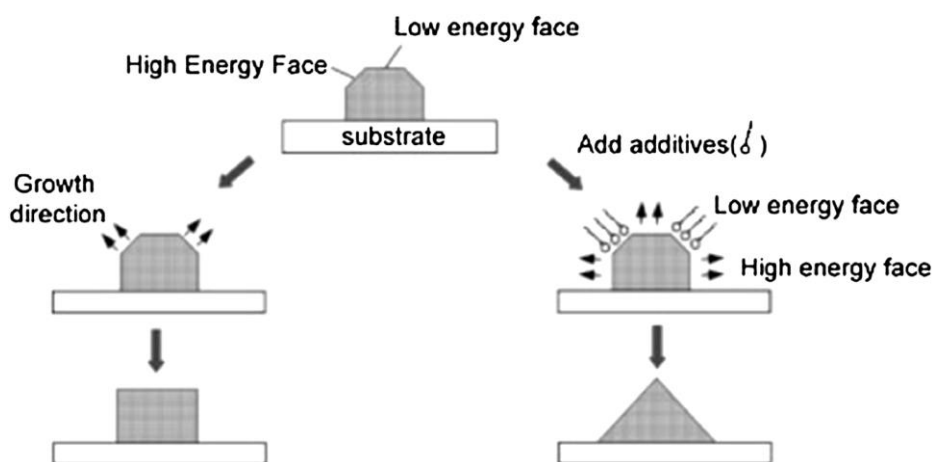
Legenda: Evolução da morfologia cúbica → cúbica truncada → cuboédrica → octaédrica truncada → octaédrica (a1 → a6 respectivamente), dependente da razão R ( $R = \text{taxa de crescimento ao longo da direção } \langle 100 \rangle / \text{taxa de crescimento ao longo da direção } \langle 111 \rangle$ ) e suas faces.

De acordo com Mann, (2000) os fatores intrínsecos determinam a morfologia de um cristal sob condições de equilíbrio e as faces do hábito cristalino são constituídas por planos atômicos energeticamente estáveis, que de forma geral, correspondem à simetria da rede de Bravais e a forma do cristal é a expressão macroscópica da cela unitária. Mas, na prática, o crescimento de cristais ocorre em condições de não-equilíbrio e o hábito cristalino é governado pelas mudanças de supersaturação e força iônica. A termodinâmica e a cinética de crescimento são afetadas pela interação com espécies distintas que compõem o meio reacional do crescimento de cristais, alterando a predição das formas sob condições iguais ou próximas do equilíbrio. De modo geral, essas espécies reacionais são adsorvidas especificamente em um determinado conjunto de planos cristalográficos ou extremidades cristalinas, afetando anisotropicamente a taxa de crescimento e modificando a forma resultante do mesmo. Assim, a propensão é o crescimento rápido na direção perpendicular à face de maior energia superficial e a concomitante eliminação ou redução destas superfícies, e à medida que o crescimento prossegue, o que se estabelece é o livre crescimento das faces de menor energia superficial, constituintes da morfologia final. Então, a forma adotada é a que apresenta menor energia livre total da superfície <sup>116</sup>.

Diferentes planos cristalográficos expostos exibem densidades e arranjos atômicos distintos, estrutura eletrônica, ligações, energia superficial e reatividades químicas. Conseqüentemente, a capacidade de controlar as formas dos materiais tem impacto direto na modificação de suas propriedades de superfície e estabilidades <sup>124</sup>. Cabe ressaltar que, a metodologia abordada para partículas isoladas aplicadas a filmes de crescimento contínuos deve considerar a maior densidade de nucleação, que é aumentada pela variação da temperatura <sup>125</sup>. Entretanto, em muitos casos, filmes finos exibem grãos com características específicas de um cristal <sup>42</sup>.

A forma de equilíbrio de cristais pode ser modificada pelo uso de aditivos na solução eletrolítica por adsorção preferencial a diferentes faces cristalinas que altera a direção de crescimento preferencial, modificando a ordem relativa das energias superficiais pela diminuição da energia superficial do plano ligado, desfavorecendo o crescimento do cristal perpendicular a este plano e alterando sistematicamente a morfologia <sup>126</sup>. Siegfried e Choi (2004) <sup>127</sup>, demonstraram o controle da morfologia do filme pelo uso de aditivos na solução de deposição, em que o  $\text{Cu}_2\text{O}$  tende a formar cristais cúbicos na ausência de quaisquer aditivos, enquanto a adsorção de dodecil sulfato de sódio estabiliza as faces  $\{111\}$  e promove o crescimento de cristais de formato octaédrico conforme representado na Figura 17.

Figura 17- Representação esquemática do controle do hábito cristalino pela adsorção preferencial de aditivos durante o processo de crescimento



Fonte: Siegfried e Choi, 2004 <sup>127</sup>.

Em casos particulares, a adsorção seletiva de compostos pode abrandar ou bloquear o crescimento numa face específica e favorecer a exposição de tal(is) face(s) crescidas eletroquimicamente <sup>91</sup>. Assim, a adsorção preferencial pode ser utilizada como recurso na eletrodeposição para o controle do hábito cristalino, induzida pela evolução sistemática das

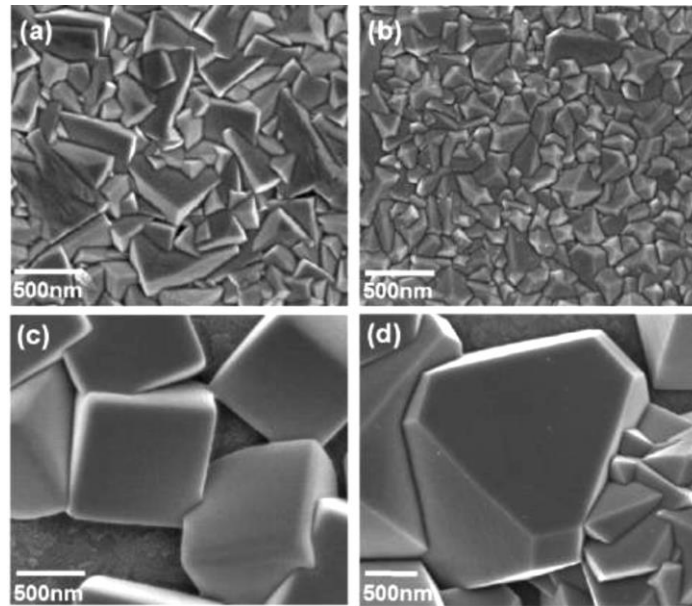
taxas de crescimento relativas ao longo dos eixos cristalográficos, pelo uso variado de aditivos que estabilizam especificamente diferentes conjuntos de planos cristalinos ou pelo limite de solubilidade dos íons presentes na solução eletrolítica. A evolução da forma pelo uso de aditivos depende, metodicamente, do tipo e da concentração do mesmo e do estágio no processo de crescimento em que ele é adicionado. Sob esta perspectiva, a morfologia de filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  do tipo p tipicamente reportado sob a forma de cristais cúbicos pode ser modificada <sup>59</sup>

Outros estudos reportam as modificações do hábito cristalino pelo uso de agentes complexantes distintos, normalmente o ácido láctico e o ácido cítrico, para a obtenção de camadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , que resultam na formação de faces cristalinas distintas com crescimento orientado ao longo dos planos (110), (111) ou (200), elucidadas em função da energia superficial das mesmas e do sobrepotencial de eletrodeposição utilizado <sup>122</sup>. Sob outro enfoque, a variação da morfologia exibida por filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  pela alteração do pH e a concentração da solução eletrolítica foi investigada no trabalho reportado por McShane, Siripala e Choi (2010) <sup>125</sup>, onde camadas crescidas de cristais de  $\text{Cu}_2\text{O}$  apresentaram morfologia de superfície cúbica com planos expostos {100}, enquanto que cristais octaédricos ou cuboctaédricos foram obtidos, com os planos {100} e {111} expostos, como mostra a Figura 18.

O pH é um parâmetro que serve para o controle da resistividade elétrica e tem influência direta na direção cristalográfica de crescimento das camadas de filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Foi demonstrado que diferentes faces cristalinas exibem resistividade, densidade de portador e estabilidade distintas <sup>22,128,129</sup>. Pois, como dito anteriormente, diferentes orientações podem ser obtidas pelo ajuste do pH das soluções. O efeito do pH no crescimento orientado pode ser correlacionado ainda, ao número de átomos de oxigênio disponibilizados por unidade de área ao longo dos planos (100), (110) e (111), em função do aumento do pH, que viabiliza a adsorção das espécies  $\text{OH}^-$ , contribuindo com o crescimento de faces com maior densidade de oxigênio <sup>103,130</sup>.



Figura 18- Imagens MEV do Cu<sub>2</sub>O do tipo-p depositado



Legenda: deposição no pH 11 em (a) 0,02M CuSO<sub>4</sub> e 0,4M ácido láctico (solução 1), (b) solução 0,4M CuSO<sub>4</sub> e 3M ácido láctico (solução 2);  
(c) deposição no pH 13 na solução 1 e (d) pH 13 solução 2.

Fonte: Adaptada de McShane, Siripala e Choi, 2010

125

Devido à elevada simetria da estrutura cúbica de Cu<sub>2</sub>O, estruturas anisotrópicas são de difícil obtenção. Nesse contexto, insere-se a utilização de surfactantes apropriados que apresentam adsorção seletiva em diferentes faces cristalinas podendo modular a taxa de crescimento de uma orientação específica, ou mesmo formando partículas agregadas que viabilizam a o processo de nucleação do Cu<sub>2</sub>O e, concomitantemente, limitam a região espacial disponível para o crescimento<sup>42,92</sup>. Assim, as propriedades anisotrópicas dos filmes de Cu<sub>2</sub>O fortemente orientados podem ser elucidadas em função dos diferentes planos cristalográficos expostos.

Concisamente, a compreensão da evolução morfológica e a possibilidade de controle do hábito cristalino das camadas depositadas de Cu<sub>2</sub>O com morfologias que exibam elevada área superficial e diferentes faces cristalinas expostas, que resultam em propriedades específicas, além da otimização de estruturas interfaciais são cruciais para o desenvolvimento de dispositivos de alta eficiência baseados neste material e a investigação das propriedades dependentes da face.

### 2.5.2 Teorema de Wulff

Diversos processos físicos e químicos ocorrem em termos de superfície, elemento crucial para o estudo de materiais do estado sólido. Neste sentido, a morfologia é uma propriedade fundamental dos materiais. Nos materiais cristalinos, diferentes superfícies podem conter diferentes estruturas geométricas e eletrônicas que apresentam propriedades físico-químicas distintas, impulsionando pesquisas teóricas-experimentais correlacionadas às propriedades dependentes da superfície.

Os cristais exibem estrutura e morfologia precisas com planos cristalinos expostos bem definidos (faces cristalinas) de acordo com o método sintético, e fornecem excelentes sistemas modelo para investigações teóricas-experimentais. De acordo com o teorema de Wulff, as formas de equilíbrio desses sistemas são obtidas a partir dos valores de energia superficial das diferentes faces cristalinas, e oferece um método simples para determinar a forma do cristal em equilíbrio. Este âmbito da pesquisa fomenta as investigações correlacionadas à estrutura-reatividade e possibilita a compreensão da evolução morfológica (modulação da morfologia) em função do controle dos valores relativos das energias superficiais das diferentes faces cristalinas, predizendo a forma dos cristais interpretadas em termos da construção de Wulff <sup>131</sup>.

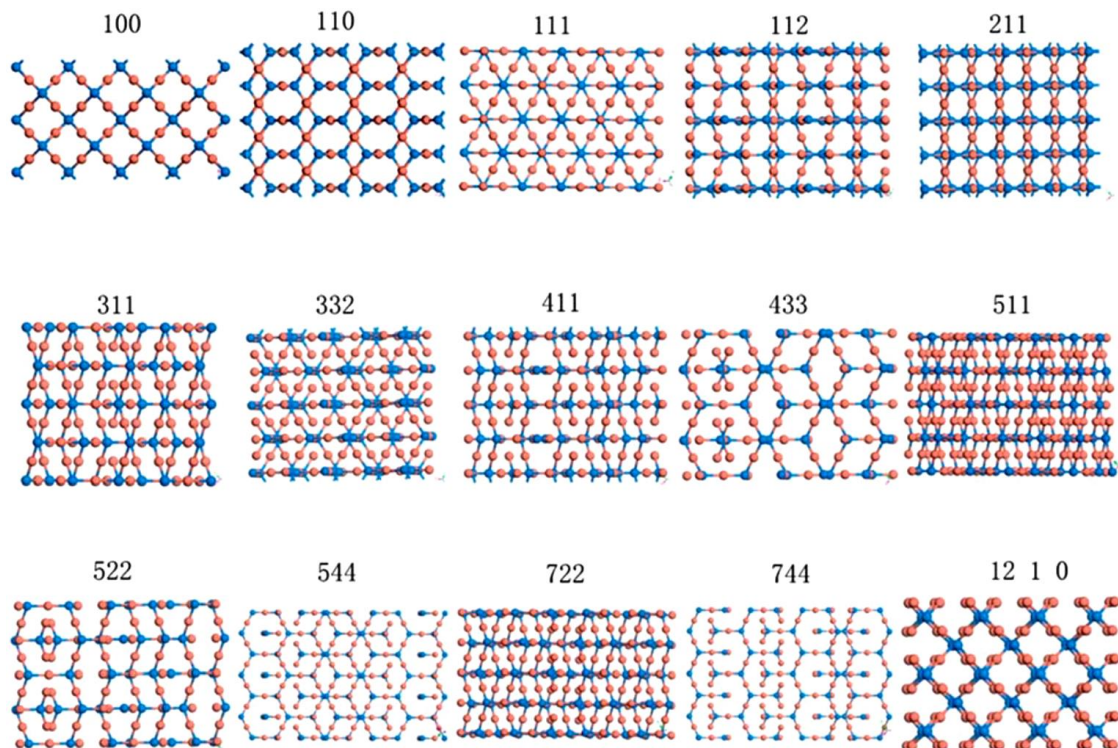
Josiah Willard Gibbs foi precursor em deduzir que a forma de equilíbrio adotada para certa quantidade de matéria é alcançada em termos da minimização da energia superficial total. Em 1901 Georg Wulff <sup>132</sup> inferiu que o poliedro que corresponde a menor energia superficial de uma forma cristalina pode ser determinado por vetores de comprimento  $l_{(hkl)}$  diretamente proporcional à energia superficial do plano cristalino  $\sigma_{S(hkl)}$  e cada um destes vetores correspondem a uma face  $(hkl)$ , e estabelece a morfologia cristalina de equilíbrio, em acordo à condição de Gibbs de minimização da energia superficial de determinado volume:  $(\sum_{hkl} \sigma_{(hkl)} \times A_{(hkl)} = \text{mínimo})$ , onde  $A_{(hkl)}$  é a área superficial da face cristalina  $(hkl)$ . Dessa forma, conhecendo a energia superficial de diferentes planos cristalinos, é possível prever a morfologia de um conjunto de vetores de comprimentos conhecidos e interseções angulares. Neste contexto, o teorema de Gibbs-Wulff explica a evolução da forma, de modo que as faces cristalinas com energias superficiais mais elevadas basicamente seriam extintas ou reduzidas da morfologia final, sobretudo as faces de alto índice <sup>133</sup>. Mas, como mencionado anteriormente, na prática, em condições de não-equilíbrio, há interferentes consideráveis para a observação desta situação ideal, incluindo barreiras cinéticas, impurezas, adsorção seletiva e aditivos. Além

disso, outros defeitos em massa, como deslocamentos, alteram a ordem relativa das energias superficiais e influenciam a morfologia do material <sup>21,133,134</sup>.

A energia superficial das diferentes faces de um cristal é uma propriedade elementar para o entendimento da forma de equilíbrio, da estrutura cristalina e da reconstrução da superfície, além de outros efeitos de superfície, como a rugosidade, especialmente para o desenvolvimento de nanomateriais funcionais, cujas propriedades são fortemente alteradas em função da elevada área superficial, do tamanho e da forma <sup>134,135</sup>. A energia superficial especifica a estabilidade de uma superfície e pode ser definida como a soma do excesso de energia dos átomos da superfície, que se distinguem, entre outros fatores, por deslocamentos da rede ou por ligações incompletas originando átomos subcoordenados <sup>21,123,135</sup>

A Figura 19 abaixo ilustra as estruturas atômicas de três faces de baixo índice exibidas pelo  $\text{Cu}_2\text{O}$  (100), (110) e (111), e as demais faces de alto índice.

Figura 19- Estrutura atômica de diferentes faces do  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



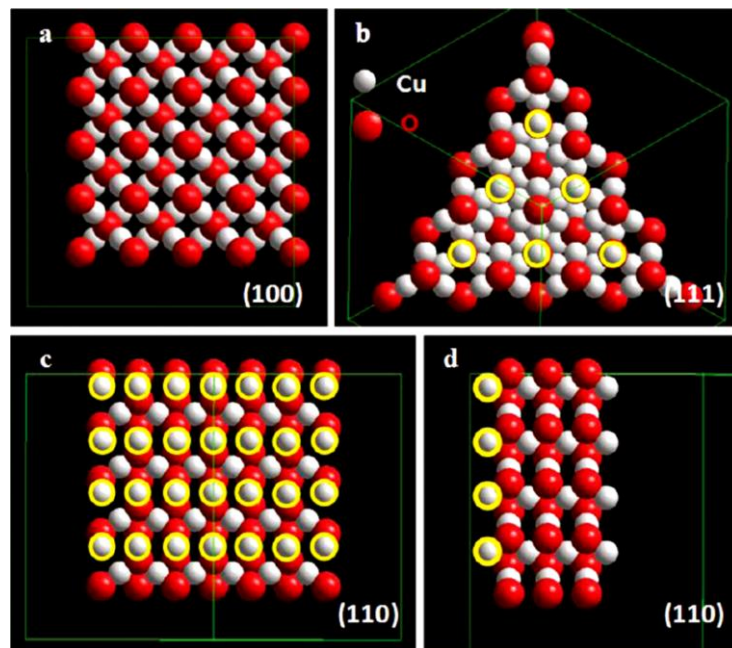
Fonte: Sun e Yang, 2014 <sup>21</sup>.

Legenda: Átomos de Cu e O são representados em vermelho e azul, respectivamente.

As distintas faces cristalinas do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , normalmente, apresentam diferentes estruturas eletrônicas, ligações, densidade atômica, energias superficiais e reatividades químicas, que estabelecem propriedades físico-químicas intrínsecas <sup>123</sup>. A Figura 20 representa as estruturas

crystalinas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  orientado ao longo dos planos (100), (111) e (110). O número de átomos de cobre terminais por unidade de área de superfície na face {110} é aproximadamente 1,5 vezes maior do que o encontrado na face {111}, resultando em diferenças de cargas na face exposta e na sua atividade fotocatalítica <sup>136</sup>.

Figura 20- Estrutura cristalina do  $\text{Cu}_2\text{O}$  orientado (100), (111) e (110)



Fonte: Huang *et al*, 2012 <sup>136</sup>.

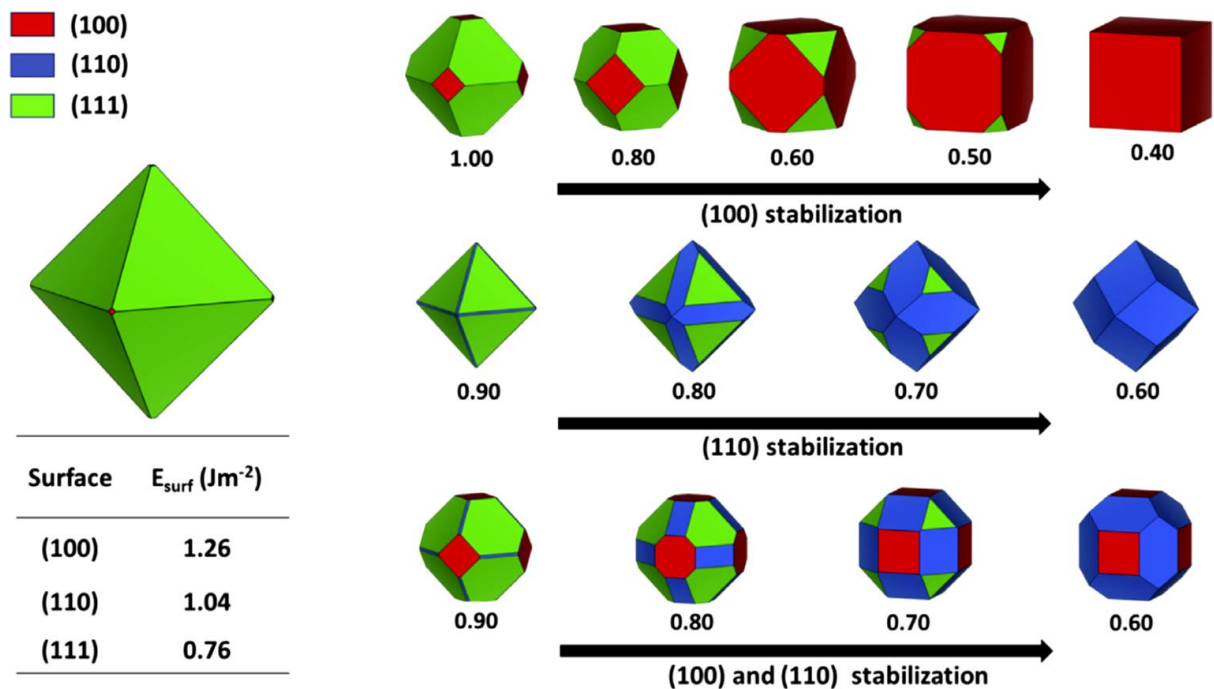
Legenda: Átomos de Cu expostos nas faces {110} e {111} destacados por círculos amarelos.

As técnicas experimentais para a caracterização das propriedades de superfície dos materiais são suplementadas por cálculos de primeiros princípios, técnica computacional baseada na Teoria da Densidade do Funcional (DFT), importante para investigar precisamente a estrutura e a composição da superfície. Assim, o método de construção de Wulff, associado a cálculos de primeiros princípios para as tensões superficiais e de interface de cristais, torna-se um eficiente artifício que prediz a forma de equilíbrio das partículas em função de seu tamanho, dadas às energias superficiais do material. Fundamentos de minimização de energia são usados para mostrar que forma cristalina é constituída por certos planos preferenciais em relação a outros <sup>133,134</sup>. A construção de Wulff possibilita esta caracterização de forma simples baseada na simetria e grupo de pontos do material, além de outros parâmetros, como energias superficiais das faces (hkl) e proporções de tensões superficiais. Sob estes aspectos, o método exibe um papel teórico essencial na ciência de materiais, pois possibilita, através de simulações

teóricas baseadas em cálculos da mecânica quântica, uma orientação para o controle de síntese de estruturas que influenciam diretamente as propriedades dependentes da forma, potencializando o desenvolvimento de materiais funcionais<sup>133,134</sup>.

O recente trabalho de Ferrer *et al.*, (2019)<sup>29</sup> é um bom exemplo de como a metodologia de Wulff é uma poderosa ferramenta para modulação morfológica a ser aplicada em abordagens experimentais. Neste trabalho foi elaborado por cálculos de DFT modelos de superfícies estequiométricas das três faces de baixo índice do Cu<sub>2</sub>O com a seguinte ordem de energia superficial:  $E_{\text{surf}}(111) < (110) < (100)$ . Utilizando as energias calculadas das superfícies a morfologia teórica em condição de equilíbrio no vácuo foi estimada pela construção Wulff obtendo como estrutura ideal a morfologia ortorrômbica, e a partir daí diagramas de possíveis evoluções morfológicas foram elaboradas em função da estabilização de diferentes superfícies, de acordo com a representação da Figura 21.

Figura 21- Diagrama morfológico do Cu<sub>2</sub>O de acordo com as modulações de energia das superfícies



Fonte: Ferrer *et al.*, 2019<sup>29</sup>.

Neste contexto, de posse de dados experimentais da evolução morfológica observada é possível estabelecer a relação direta da estabilização da superfície. Pela construção de Wulff, um método simples e útil, é possível comparar de modo teórico-prático as relações de energia superficial estabelecidas em partículas experimentais, e com o auxílio de diagramas

morfológicos possibilita o entendimento quantitativo da evolução da morfologia nos processos sintéticos e da direção de crescimento, predizendo a forma. Cabe ressaltar, que a morfologia do cristal é governada pelas propriedades anisotrópicas da superfície, advindas da estrutura cristalina, que controlam as energias superficiais. E o controle da morfologia depende tanto da estrutura interna do cristal, quanto das condições externas de crescimento, relacionadas ao processo sintético, de forma que não é um processo trivial <sup>131</sup>. A morfologia é uma característica primordial das propriedades físicas e químicas dos materiais cristalinos

## 2.6 PRINCIPAIS APLICAÇÕES DAS CAMADAS ELETRODEPOSITAS DE $\text{Cu}_2\text{O}$

Filmes finos eletrodepositados de  $\text{Cu}_2\text{O}$  constituem um material sustentável, econômico, de simples obtenção, que associado às propriedades físico-químicas do semiconductor, conferem a este material um grande e diversificado potencial de aplicações tecnológicas avançadas. Requisitos fundamentais para a produção de dispositivos em larga escala, além da possibilidade do controle efetivo da morfologia, da espessura, da multiplicidade estrutural e da variedade de combinações específicas de crescimento das camadas eletrodepositas.

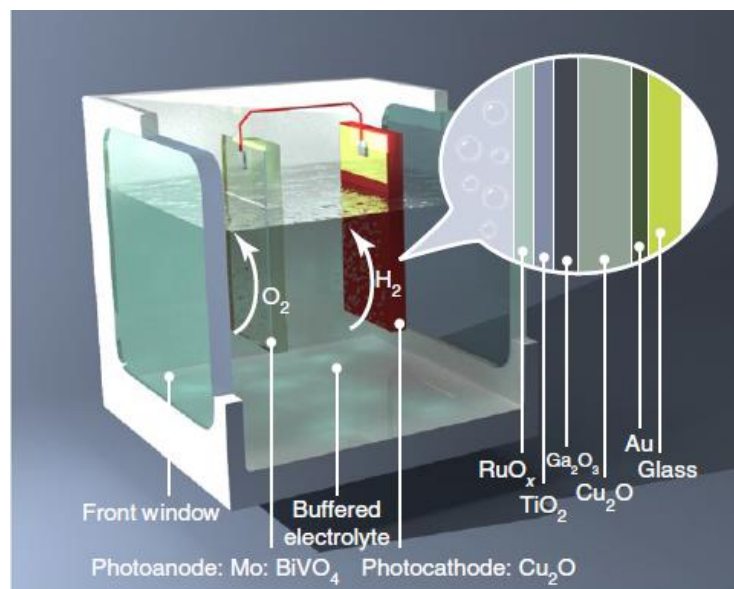
### 2.6.1 Células PEC e fotovoltaicas

O aumento da demanda global por energia e a crescente concentração atmosférica de  $\text{CO}_2$  levaram a extensas investigações sobre a produção de energia renovável. Neste sentido, uma alternativa à dependência mundial de fontes não-renováveis, como os combustíveis fósseis, torna-se relevante a investigação de sistemas de energia renovável, como a conversão da luz solar em combustíveis químicos por células fotoeletroquímicas <sup>137,138</sup>.

O  $\text{Cu}_2\text{O}$  é um dos materiais mais promissores utilizados como fotocátodos baseados em semicondutores, cujo desempenho PEC (do inglês *photoelectrochemical*) na reação de divisão da água é o mais alto entre todos os óxidos. Estes dispositivos baseados em  $\text{Cu}_2\text{O}$  para conversão de energia fotovoltaica constituem células solares baseadas em camadas eletrodepositadas, formadas geralmente, por junções p-n de elevada área superficial, responsáveis pela otimização da absorção solar, melhora no transporte dos portadores de carga e por aumentar significativamente a eficiência PEC. O potencial uso deste material deve-se, em parte, ao elevado coeficiente de absorção óptica / UV-VIS e ao gap de energia compatível à radiação do espectro solar, além do baixo custo e facilidade de produção em larga escala <sup>139</sup>.

Entretanto, o fato de os potenciais de oxidação e redução do  $\text{Cu}_2\text{O}$  também se encontrarem dentro do seu gap delimita a estabilidade termodinâmica deste semiconductor em solução aquosa. Por sua vez, essa limitação intrínseca motiva diversos estudos acerca da fotodegradação do  $\text{Cu}_2\text{O}$  e a redução da fotocorrente resultante<sup>52,72</sup>. Desde o trabalho pioneiro realizado por Paracchino *et al.*, (2011)<sup>88</sup>, a adição de camadas fotoprotetoras de materiais de largo gap, tais como o  $\text{TiO}_2$ , sobre o  $\text{Cu}_2\text{O}$  tem sido utilizada como um método eficiente para evitar a fotodecomposição do material, melhorando a estabilidade e a resposta fotoeletroquímica destes dispositivos<sup>10,41</sup>. Estudos recentes concentram-se na modificação destas junções mais simples em heteroestruturas mais complexas que proporcionam melhor eficiência. Essas modificações incluem a utilização de um número maior de diferentes camadas constituintes, métodos de obtenção variados, tratamentos térmicos, a nanoestruturação do material, como a representada na Figura 22. Além do crescimento de camadas com espessura, orientação, morfologia e funções específicas, tais como a proteção à fotodegradação do  $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>110</sup>. A essas estratégias, somam-se aprimoramentos essenciais, como o aperfeiçoamento da separação e do transporte dos portadores de carga e a diminuição da resistividade exibida pelo semiconductor<sup>139</sup>.

Figura 22- Representação do sistema de divisão de água solar constituído por um fotocátodo de  $\text{Cu}_2\text{O}$



Fonte: Pan *et al.*, (2018)<sup>110</sup>.

Legenda: fotocátodo de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{NiMo}$ ) e fotoânodo de  $\text{BiVO}_4$  dopado com molibdênio ( $\text{Mo: BiVO}_4$ ).

Extensivos estudos investigam a eficiência de células solares baseadas em  $\text{Cu}_2\text{O}$  utilizando estruturas constituídas por homojunções ou heterojunções, cuja eficiência pode ser atribuída a

questos relacionados às propriedades de interface <sup>69,140</sup>. Neste sentido, destacam-se estudos como o de McShane *et al.*, (2010) <sup>125</sup> sobre o efeito da morfologia de superfície na eficiência de células solares compostas por homojunções p-n de Cu<sub>2</sub>O do tipo p eletrodepositadas. Esta investigação concluiu que tanto a qualidade da interface, quanto a eficiência da célula foram significativamente alteradas em função das diferentes faces cristalinas expostas nas superfícies. No trabalho de Elfadil *et al.*, (2016) <sup>141</sup> foi reportado um método de codeposição para melhorar as propriedades elétricas com a diminuição da resistividade das camadas de Cu<sub>2</sub>O em uma célula solar composta por uma homojunção p-n, Cu<sub>2</sub>O/ Cu<sub>2</sub>O:Na e outra com Cu<sub>2</sub>O/ Cu<sub>2</sub>O:F exibindo 2,05% como máximo de eficiência (Elfadil, 2016). Sob outra perspectiva, Nishi e Minami (2016) <sup>140</sup> alcançaram uma eficiência de conversão fotoelétrica em células solares de 4,41% utilizando uma heterojunção de Al:ZnO / Ga<sub>0,975</sub> Al<sub>0,025</sub>O / Cu<sub>2</sub>O / Cu<sub>2</sub>O:Na. O crescimento epitaxial de filmes finos de Cu<sub>2</sub>O eletrodepositados sob o substrato de Cu<sub>2</sub>O:Na, quando comparado a outros substratos como o Au e o FTO, é superior como camada ativa, apresentando maiores tamanhos dos cristalitos.

Outros estudos reportam a funcionalização de fotocátodos baseados em Cu<sub>2</sub>O com uma camada adicional protetora de CuO e outros semicondutores, possibilitando entre outras vantagens, a ampliação da absorção da luz, além do aumento da densidade dos portadores de carga majoritários <sup>71,142</sup>. Os dispositivos que apresentam maior eficiência são constituídos basicamente por heteroestruturas em escala nanométrica, pois exibem eficácia para agregar profundidade de absorção de luz solar, o que é fundamental para a coleta eficiente de luz, e principalmente por aumentar a área superficial eletroativa, permitindo o uso mais eficaz destes materiais <sup>112,139</sup>.

## 2.6.2 Fotocátodos para redução de CO<sub>2</sub>, sensores e outros dispositivos

Mas a instabilidade do Cu<sub>2</sub>O eletrodepositado puro ainda é um limitante de sua aplicação como fotocátodos para a redução PEC de CO<sub>2</sub>, sendo utilizado geralmente como parte do compósito ou na forma de multicamadas. Schreier *et al.*, (2015) <sup>143</sup> demonstraram pela primeira vez a redução PEC de CO<sub>2</sub> conduzida por um fotocátodo de Cu<sub>2</sub>O protegido por TiO<sub>2</sub> com evolução eficiente e seletiva do CO com estabilidade química e temporal. Por outra perspectiva, foi reportada a redução de CO<sub>2</sub> a combustíveis orgânicos, como o metanol e o etanol, por fotocátodos de Cu<sub>2</sub>O modificado <sup>144</sup>. Um estudo atual de Akbar *et al.*, (2023) realizou uma análise sistemática dos fatores que influenciam simultaneamente a estrutura do Cu<sub>2</sub>O puro e o



desempenho das reações de redução do  $\text{CO}_2$ . Outra vertente das aplicações das camadas depositadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  é o desenvolvimento de sensores baseados em  $\text{Cu}_2\text{O}$  como uma alternativa de baixo custo, com boa seletividade e detecção efetiva de gases. Filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  do tipo p eletrodepositados foram investigados como promissores materiais para aplicações de sensoriamento de gás GLP (gás liquefeito de petróleo) <sup>7</sup>.

Eletrodos baseados em  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositado foram sintetizados para degradação fotoeletrocatalítica da ciprofloxacina, um antibiótico de alta eficiência, sugerindo a boa estabilidade do dispositivo para degradação de poluentes farmacêuticos em águas residuais <sup>145</sup>. Em um campo de pesquisa promissor o  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositado mostrou-se um bom candidato para constituir fotoeletrodos em sistemas PEC bifuncionais com função simultânea de produção de hidrogênio e degradação de poluentes orgânicos <sup>146</sup>. Nesta perspectiva, o  $\text{Cu}_2\text{O}$  foi utilizado como fotocátodo em um sistema de célula combustível para degradação fotocatalítica de cloridrato de tetraciclina e produção de energia simultânea exibindo bom desempenho <sup>147</sup>.

### 2.6.3 Limitações intrínsecas do $\text{Cu}_2\text{O}$

Os potenciais redox do  $\text{Cu}_2\text{O}$  também são encontrados em seu band gap, causando instabilidade em soluções aquosas devido à fotodegradação do  $\text{Cu}_2\text{O}$  em Cu e CuO induzida pelo par fotogerado ( $e/h^+$ ), respectivamente <sup>20,148</sup>. Uma estratégia eficaz amplamente aplicada para minimizar esta limitação é o uso de uma fina camada protetora superficial composta por materiais de gap relativamente largos, como  $\text{SnO}_2$  <sup>73</sup>,  $\text{ZnO}$  <sup>81,149</sup>, bicamada de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  <sup>88,150</sup>, ou mesmo  $\text{CuO}$  <sup>2,142</sup>, evitando o contato direto do  $\text{Cu}_2\text{O}$  com o eletrólito. Outra técnica utilizada para melhorar a fotoestabilidade do  $\text{Cu}_2\text{O}$  é a dopagem, de forma fácil e de baixo custo por eletrodeposição, a dopagem pode suprimir a oxidação do semiconductor <sup>78</sup>. Além disso, a dopagem é usada para aumentar a densidade e mobilidade dos portadores de carga, reduzir a resistividade elétrica e, conseqüentemente, melhorar as propriedades elétricas e ópticas das camadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositadas <sup>151</sup>. N, Cl, B, Mn, Mg e Na são frequentemente usados como dopantes, entre outros <sup>152-154</sup>.

A caracterização elétrica de camadas eletrodepositadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  é geralmente realizada pela medida da resistividade elétrica. Os valores de resistividade elétrica reportados na literatura de diferentes métodos de crescimento, usualmente utilizados, apresentam uma ampla faixa e altos valores para o  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositado em relação a outros métodos. Os diversificados valores

de resistividade elétrica do  $\text{Cu}_2\text{O}$  podem ser correlacionados à forte dependência com os parâmetros de eletrodeposição, tornando relevante o controle do crescimento <sup>63</sup>.

Concluindo, o entendimento das propriedades físico-químicas do  $\text{Cu}_2\text{O}$  e sua dependência com o método de obtenção são a cerne do processamento, novas aplicações, ou melhor performance de dispositivos avançados baseados neste promissor semicondutor para aplicações fotocatalíticas, células fotoeletroquímicas, fotovoltaicas e sensores.

### 3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral a deposição eletroquímica, o estudo morfológico, microestrutural e das propriedades ópticas de filmes finos nanoestruturados de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Dentre os objetivos específicos destacam-se:

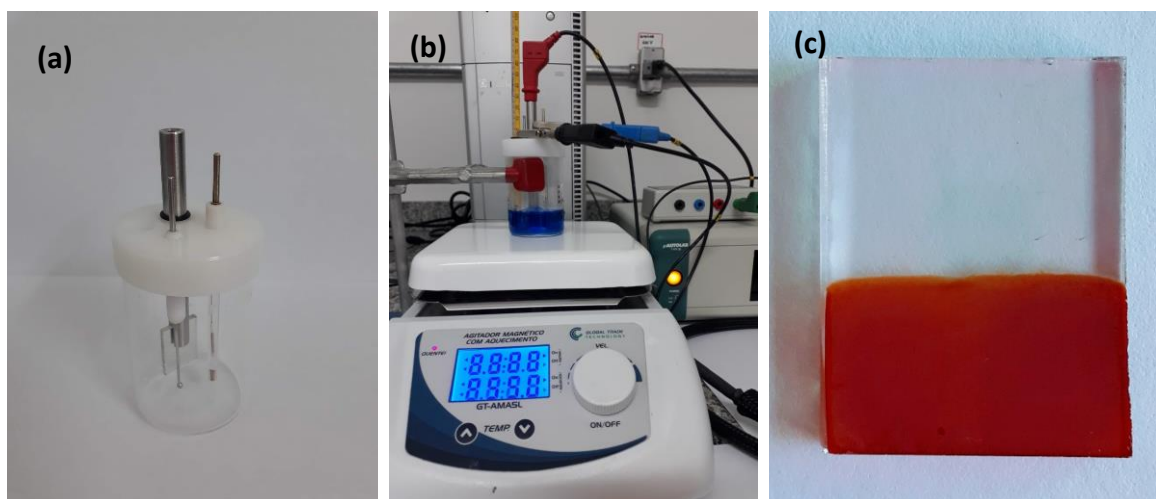
- a) Obter pelo método de eletrodeposição galvanostática filmes finos nanoestruturados de  $\text{Cu}_2\text{O}$  do tipo p puro, com diferentes morfologias e orientação de crescimento cristalino variando pH e temperatura da solução eletrolítica;
- b) Compreender a evolução morfológica dos filmes obtidos em função dos parâmetros de deposição;
- c) Realizar o estudo teórico das formas de Wulff dos filmes depositados e correlacionar de modo teórico-experimental a evolução da morfologia obtida;
- d) Compreender a influência dos parâmetros de deposição nas propriedades microestruturais e ópticas dos filmes obtidos.

## 4 SESSÃO EXPERIMENTAL

### 4.1 ELETRODEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS DE $\text{Cu}_2\text{O}$ :

Filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  foram eletrodepositados sobre substratos vítreos condutores policristalinos revestidos com  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO) no modo galvanostático. Os substratos FTO foram limpos por sonicação sucessiva em solução de detergente, água deionizada, acetona e álcool isopropílico (15 min cada). Posteriormente, os substratos foram lavados em água ultrapura e secos. A deposição dos filmes foi realizada utilizando-se um sistema de célula eletrolítica, feita sob medida, composta de três eletrodos, FTO como eletrodo de trabalho (área de deposição de  $1 \text{ cm}^2$ ), contra-eletrodo de Pt e eletrodo de referência  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , imersos em 25 mL de solução de  $\text{CuSO}_4$  (0,005 mol) e ácido láctico 3 M (0,075 mol), mantida sob taxa de agitação constante de 300 rpm (Figura 23). O pH da solução foi ajustado por  $\text{NaOH}$  2 M. Os filmes depositados exibiram a cor laranja avermelhada e superfície lisa e uniforme, como mostra a Fig. 23(c). Todas as amostras dos filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  foram depositadas em triplicata.

Figura 23- Representação do sistema de deposição



Fonte: do autor.

Legenda: (a) Cella eletrolítica, (b) sistema de eletrodeposição e (c) filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositado sob FTO.

A complexação de  $\text{Cu}^{2+}$  com os íons lactato produz complexos cúpricos de lactato, evitando a precipitação de espécies de  $\text{Cu}^{2+}$  em solução aquosa alcalina<sup>155</sup>. Com base em cálculos termodinâmicos, o complexo predominante em soluções alcalinas é o  $\text{Cu}(\text{II})\text{Lac}_2$ <sup>156,157</sup>. O  $\text{Cu}(\text{II})\text{Lac}_2$  é então reduzido eletroquimicamente a  $\text{Cu}(\text{I})\text{Lac}$  (Equação (5)). Este processo envolvendo uma transferência de elétrons na superfície do eletrodo é fortemente dependente da

tensão aplicada (sobrepotencial). Uma reação intermediária envolve a reação de espécies de Cu(I)Lac com íons hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) na solução (Equação (6))<sup>89,121</sup>. Por sua vez, essa reação é fortemente dependente do pH. Na etapa final, o Cu(OH) sofre desidratação formando o  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Equação (7)).



As condições para as reações (5), (6) e (7), o potencial e a dependência do pH, são resumidas no diagrama de Pourbaix calculado para uma dada temperatura<sup>82,83</sup>. No modo de deposição galvanostática, diferentes temperaturas levam a diferentes potenciais correspondentes a diferentes pontos no diagrama de Pourbaix. Neste contexto, nossos filmes foram depositados por 1500 segundos com densidade de corrente de  $-1 \text{ mA.cm}^{-2}$ , variando o pH (9 e 12) e a temperatura (40, 45, 50, 55, 60 e  $65^\circ\text{C}$ ). Estes parâmetros de deposição foram determinados empiricamente para garantir a obtenção de filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sem a presença de quaisquer fases secundárias (Cu, CuO, etc.). Abaixo de  $40^\circ\text{C}$  ou acima de  $65^\circ\text{C}$ , a deposição tornou-se instável, condição indicada pela formação de um precipitado preto ou pelo desprendimento total do filme do substrato FTO, respectivamente. Após a deposição, os filmes foram lavados com água ultrapura e isopropanol para remover qualquer solução precursora residual e, em seguida, secos à temperatura ambiente. O processo de deposição dos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  foi realizado utilizando-se um potenciostato/galvanostat Autolab® PGSTAT 128N (Eco Chemie), controlado pelo software General Purpose Electrochemical System (GPES).

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS:

A estrutura cristalina dos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  preparados foi analisada por difração de raios X por policristais (PXRD) na faixa de  $2\theta = 20^\circ\text{--}100^\circ$  com um passo de  $0,01^\circ$  e uma taxa de varredura de 5s/passos. Utilizou-se radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e as medidas foram realizadas em um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, (40 KV/30 mA). A determinação dos parâmetros de rede e análise de fases foi realizada utilizando-se o método de Rietveld

implementado no pacote de software General Structure Analysis System (GSAS) com a interface gráfica de usuário EXPGUI<sup>158,159</sup>. As medidas Raman foram realizadas à temperatura ambiente usando um espectrômetro modular composto por um microscópio Olympus B-X41 e um monocromador Horiba iHR550 na geometria de detecção de fótons retroespalhados. Um laser de estado sólido B&W Tek de 532 nm serviu como fonte de excitação. As medidas de fotoluminescência à temperatura ambiente foram realizadas usando um laser de 532 nm (Cobol/Zouk) com uma potência constante de 5 mW focada em um ponto de 200  $\mu\text{m}$ . Os espectros de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis) foram registrados de 300 a 800 nm no modo de reflexão difusa usando um espectrofotômetro Varian modelo Cary 5G (EUA). A análise morfológica dos filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  foi realizada por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo com um FE-SEM Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) operado a 5 kV. A espessura dos filmes foi estabelecida por perfilometria (AlphaStep D-100).

Uma avaliação termodinâmica das rotas de nucleação que resultaram em diferentes morfologias dos cristais foi realizada com base no teorema de Wulff. Este teorema apresenta uma relação simples entre a energia de superfície<sup>132</sup> e a distância dos planos normais ( $hkl$ ) ao centro do cristal. Neste contexto, as energias de superfície teóricas estimadas por Ferrer *et al.*<sup>29</sup> foram utilizados como ponto de partida. Com base nesses valores, a energia de superfície das superfícies foi ajustada manualmente para que as morfologias obtidas fossem semelhantes às dos grãos observados na microscopia. As morfologias descritas através dos ajustes de distância em função das energias de superfície foram construídas utilizando o pacote VESTA<sup>160</sup>. As diferentes energias de superfície em diferentes condições de deposição (pH e temperatura) foram estimadas a partir das morfologias observadas, fazendo uma correspondência empírica entre elas e aquelas teoricamente calculadas através do teorema de Wulff.

A análise de Mott-Schottky foi realizada medindo-se os espectros de impedância das amostras em uma faixa de potencial de 0,2–1,30 V vs. Ag/AgCl em passos de -0,02 V a 100 Hz.

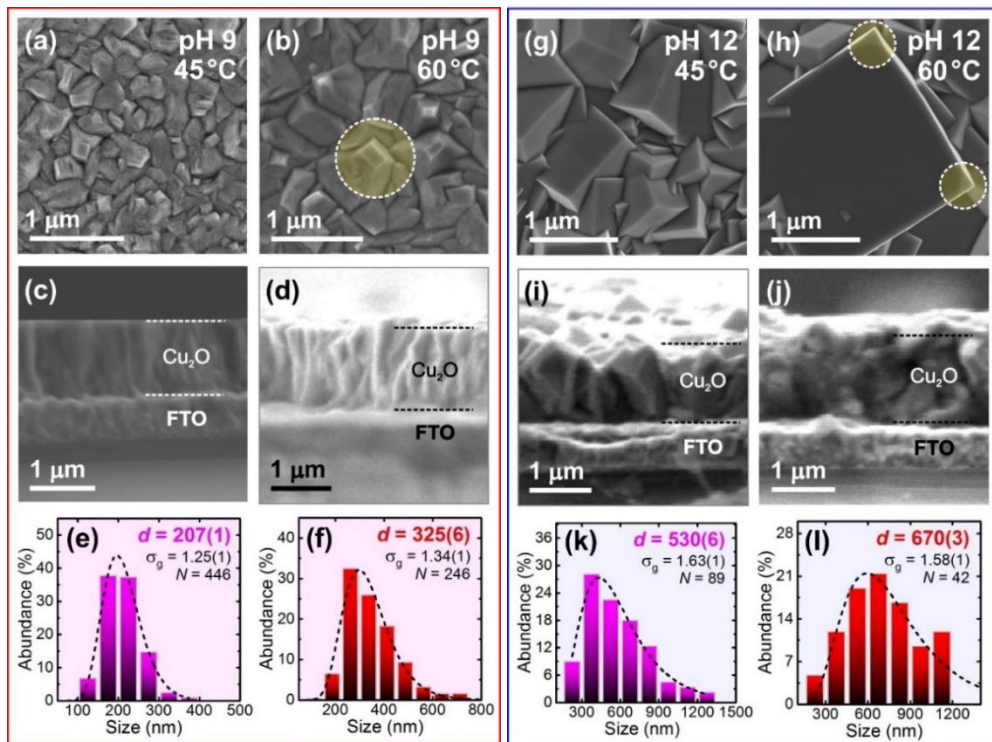
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL:

A Figura 24 apresenta os resultados obtidos a partir da análise por microscopia eletrônica, incluindo as micrografias de superfície (topo da imagem) e corte transversal, e os histogramas de distribuição granulométrica dos filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados em pH 9 e pH 12, nas temperaturas de 45 °C e 60 °C. Uma micrografia representativa da superfície do FTO e a análise estatística da distribuição do tamanho dos cristais são apresentadas na Figura 25. Os conjuntos completos de imagens para todas as amostras são apresentados nas Figuras 26 e 27.. Todos os filmes foram depositados uniformemente, revestindo totalmente a superfície do substrato. Pode-se observar que o tamanho do cristal dos filmes finos aumenta com o aumento do pH e da temperatura, concordando com relatos prévios da literatura <sup>42,120</sup>. Morfologias distintas são observadas para os filmes eletrodepositados em pH 9 e pH 12. Para os filmes depositados em pH 9, a morfologia cristalina evolui de formas rugosas, a baixas temperaturas, para pirâmides de quatro lados com seus eixos de simetria perpendiculares à superfície do substrato, em temperaturas mais altas (círculo destacado na Figura 24(b)). Em contraste, filmes finos depositados em pH 12 exibem morfologia de pirâmide truncada de três lados, em temperaturas mais baixas (Figura 24(g)), e truncamentos aparecendo nos vértices dos cubos, em temperaturas mais altas (Figura 24(h)). As Figuras 24(c)-(d) e (i)-(j) apresentam as micrografias MEV-FEG correspondentes para cada amostra. A espessura medida das camadas depositadas apresenta valores médios de 1,17  $\mu\text{m}$  e 1,22  $\mu\text{m}$  para os filmes cultivados em pH 9 e pH 12, respectivamente. A uniformidade na espessura do filme fino é esperada no modo de eletrodeposição galvanostática, uma vez que a taxa de deposição permanece constante. As micrografias MEV-FEG seção transversal para todo o conjunto de amostras são apresentadas nas Figuras 30 e 31.

Foi realizada a análise estatística da distribuição granulométrica dos cristais para avaliar sua dependência com a temperatura da solução eletrolítica usada nas deposições. Os histogramas correspondentes são apresentados nas Figuras 24(e)-(f) e (k)-(l), e o conjunto completo de dados é fornecido nas Figuras 30 e 31.

Figura 24- Imagens MEV dos filmes eletrodepositados em diferentes pH e temperaturas e seus respectivos histogramas



Fonte: do autor.

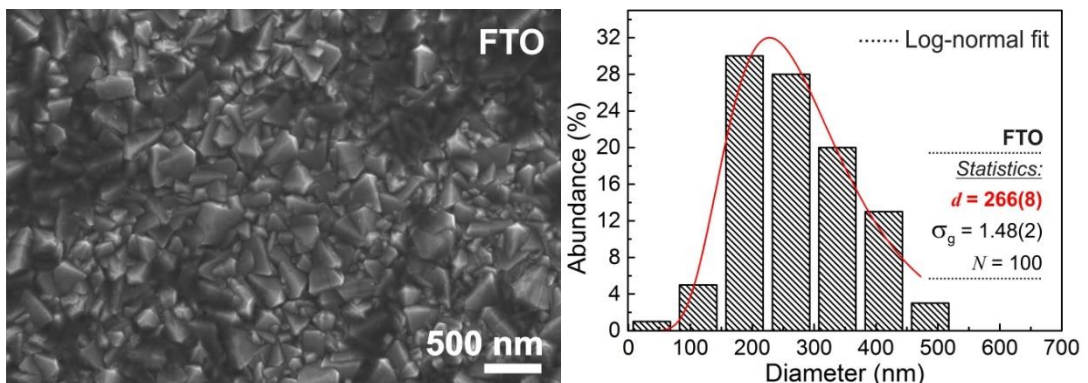
Legenda: Micrografias representativas de MEV-FEG de topo dos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados em pH 9 (a) /45 °C, (b) pH 9/60 °C, (g) pH 12/45 °C e (h) pH 12/60 °C.

Micrografias representativas de MEV-FEG de secção transversal dos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados a (c) pH 9/45 °C, (d) pH 9/60 °C, (i) pH 12/45 °C e (j) pH 12/60 °C.

Histogramas de distribuição granulométrica dos filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados a (e) pH 9/45 °C, (f) pH 9/60 °C, (k) pH 12/45 °C e (l) pH 12/60 °C.

A estatística de distribuição obtida após ajuste log-normal (linhas tracejadas) também é apresentada.

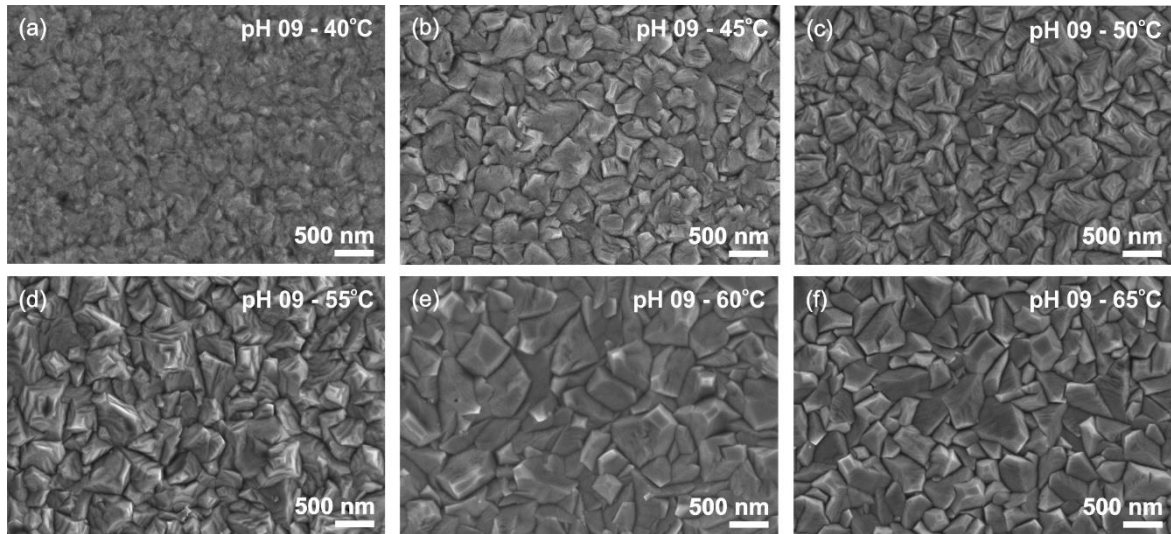
Figura 25- Imagem MEV-FEG da visualização superior do substrato FTO puro e seu respectivo histograma de análise de distribuição granulométrica.



Fonte: do autor.



Figura 26- Imagens MEV-FEG da visualização superior dos filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados em pH 12 a diferentes temperaturas

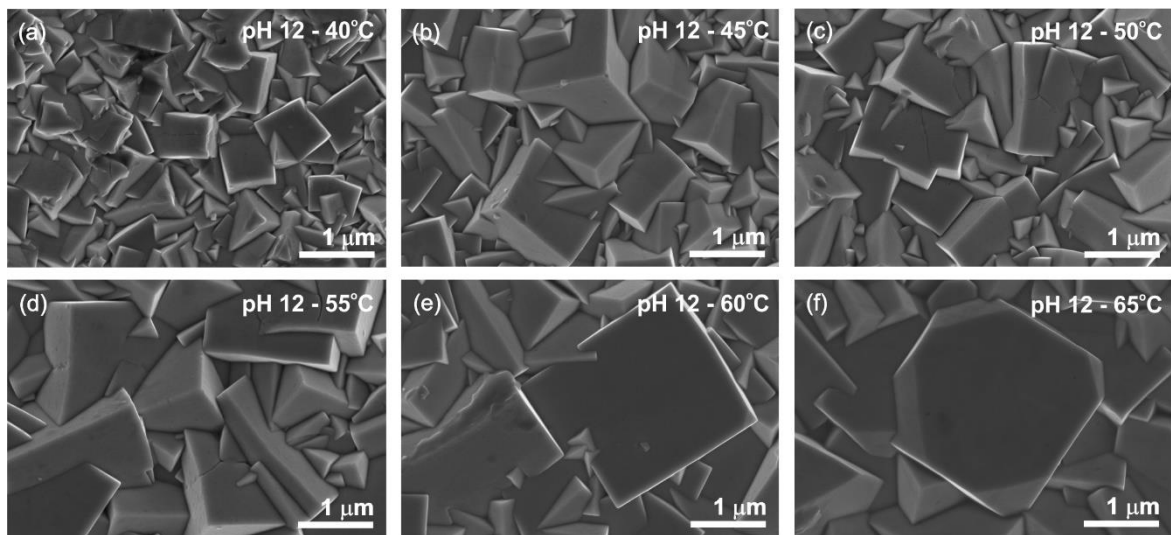


Fonte: do autor.

Legenda: filmes depositados em pH 9 a 40°C, 45°C, 50°C, 55°C, 60°C e 65°C (a - f), respectivamente.

Com a evolução da morfologia dos grãos de formas rugosas (a - d) para a forma octaédrica truncada (e - f) com faces cristalinas expostas, (111) e (100).

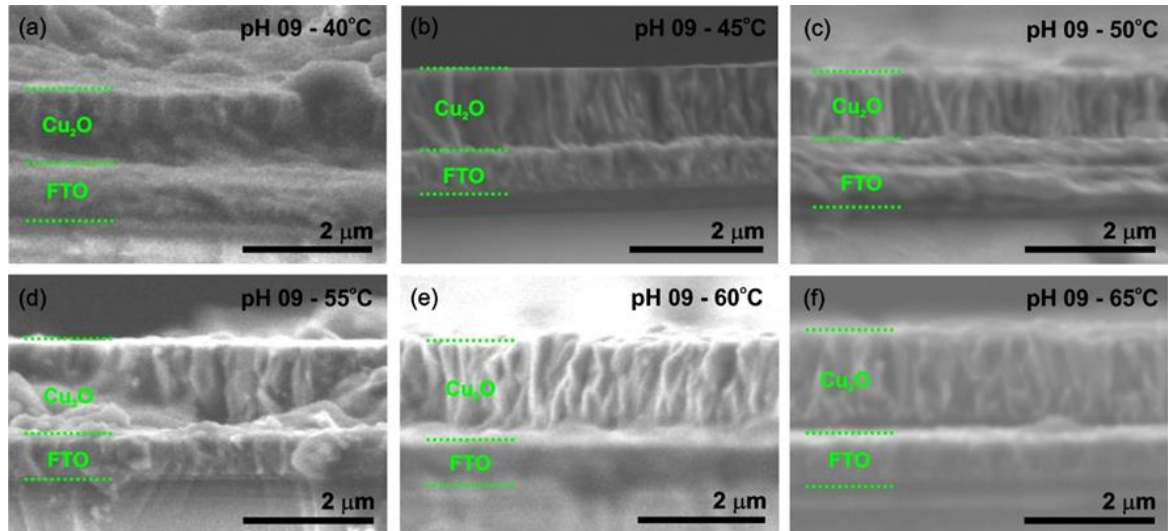
Figura 27- Imagens MEV-FEG da visualização superior dos filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados em pH 12 a diferentes temperaturas



Fonte: do autor.

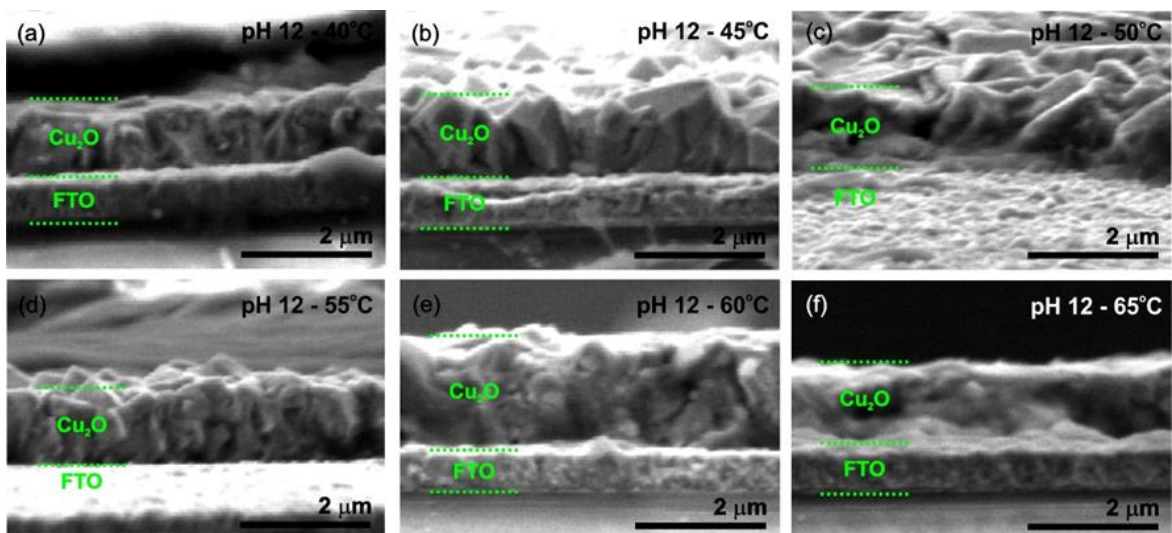
Legenda: Filmes depositados a 40°C, 45°C, 50°C, 55°C, 60°C e 65°C (a - f), respectivamente. Com a evolução da morfologia cúbica (a - d) à cúbica truncada (e - f), e suas respectivas faces cristalográficas expostas (100), (100) e (111).

Figura 28- Imagens MEV da seção transversal de filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados sobre FTO no pH 9 em diferentes temperaturas



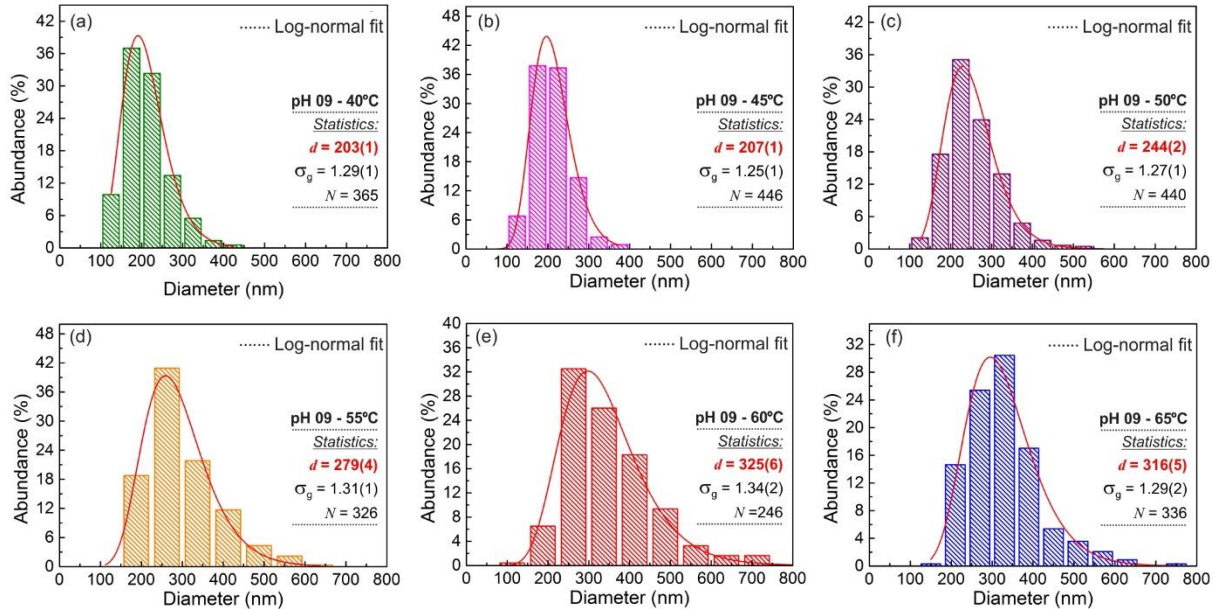
Fonte: do autor.

Figura 29- Imagens de MEV da seção transversal dos filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados sobre FTO no pH 12 em diferentes temperaturas



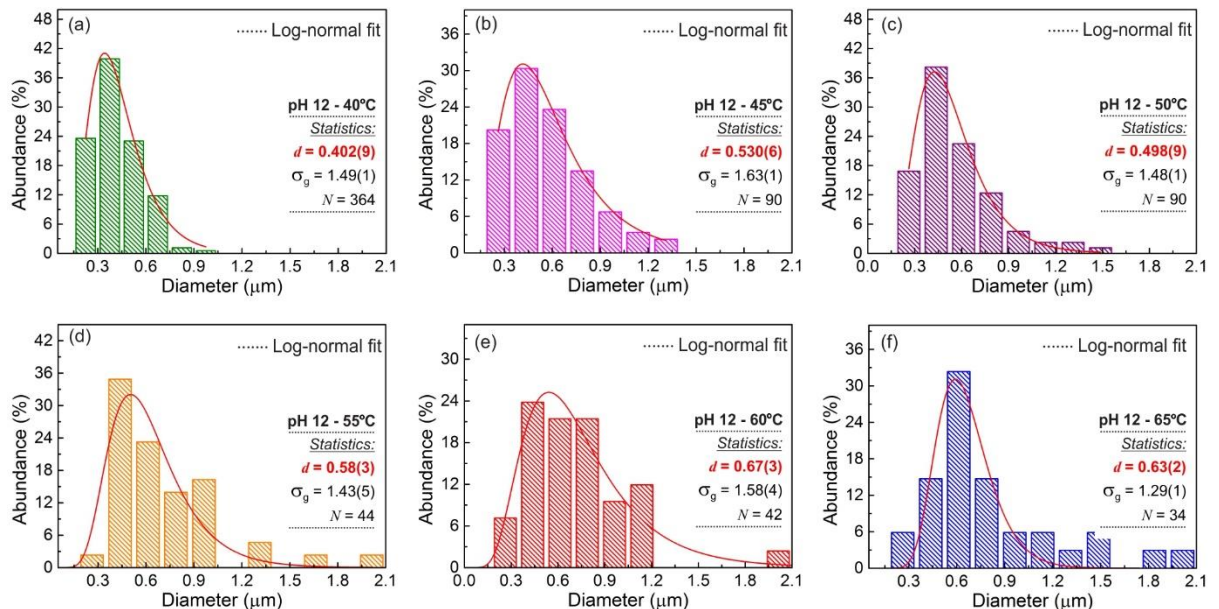
Fonte: do autor.

Figura 30- Distribuição do tamanho médio dos grãos dos filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados no pH 9 em diferentes temperaturas



Fonte: do autor.

Figura 31- Distribuição de tamanho médio dos grãos dos filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados no pH 12 em diferentes temperaturas



Fonte: do autor.

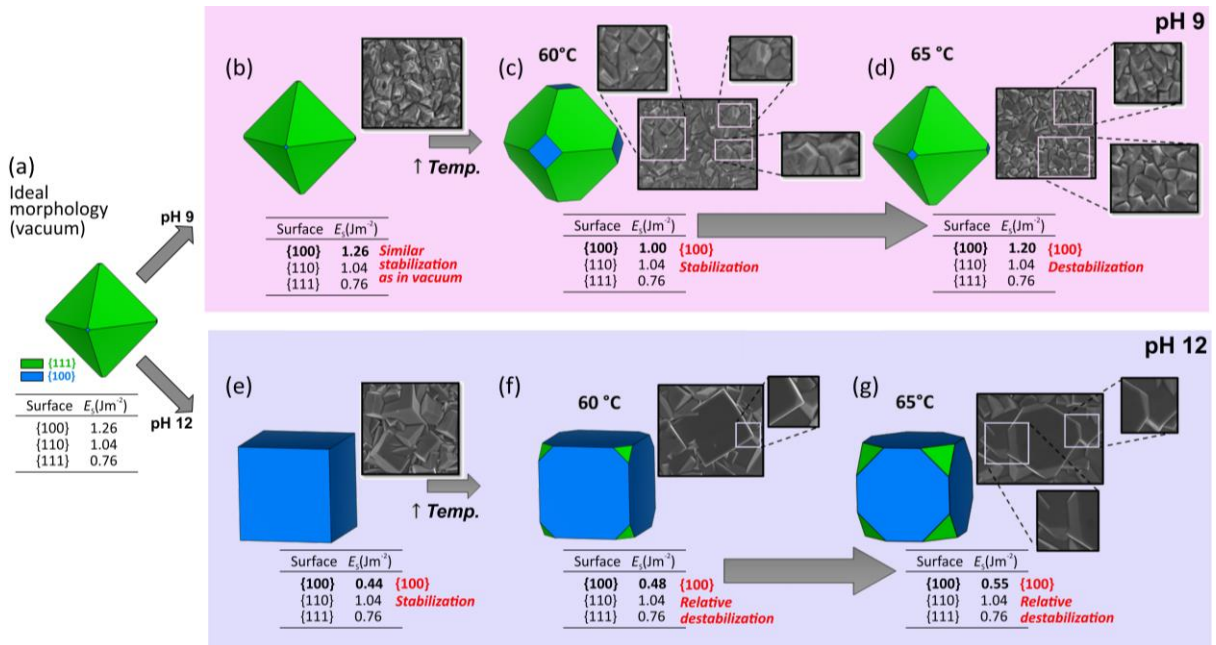
A morfologia de crescimento é a reflexão externa da estrutura interna e é definida pela taxa de crescimento relativo das diferentes faces cristalinas que depende de um conjunto de fatores de minimização de energia de superficial<sup>123</sup>. Uma análise detalhada das variações nas

morfologias obtidas pode fornecer informações sobre o processo de crescimento e características das superfícies expostas. De acordo com Ferrer *et al.*,<sup>29</sup> a morfologia do Cu<sub>2</sub>O estimada *in silico*, no vácuo, usando modelos de superfície baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) é octaédrica, como mostrado na Figura 32(a). Nesta morfologia, a região de interface é composta primariamente por superfícies {111} devido à sua energia de superfície relativamente baixa ( $0,76 \text{ Jm}^{-2}$ ) em relação às superfícies {100} e {110} ( $1,26 \text{ Jm}^{-2}$  e  $1,04 \text{ Jm}^{-2}$ , respectivamente)<sup>29</sup>. Embora os materiais estudados aqui sejam filmes eletrodepositados, as formas dos cristais formados durante a etapa de nucleação são cruciais para as interfaces e coalescência no crescimento do filme. As diferentes condições de síntese, a exemplo de pH e temperatura, resultaram em morfologias distintas observadas durante o processo de crescimento. Como sugerido por Ferrer *et al.*, é possível propor vias morfológicas impostas pelas diversas condições de síntese a partir das observações experimentais geradas pelas imagens de MEV-FEG, utilizando-se a metodologia de Wulff<sup>29</sup>. Neste sentido, as energias de superfície podem ser modificadas manualmente a partir do modelo teórico inicial proposto para atingir as morfologias experimentais.

Os cristais que compõem os filmes produzidos em pH 9 apresentam morfologias heterogêneas e mal definidas quanto à homogeneidade e faces expostas (Figuras 24(a), 24(b) e S2). No entanto, algumas suposições podem ser feitas estabelecendo uma correlação entre as morfologias experimentais observadas e as teóricas obtidas de acordo com o teorema de Wulff. A presença de pirâmides de 4 lados nos filmes obtidos a 40 °C e 60 °C, apesar da falta de organização bem definida da face, pode estar associada à exposição dos vértices dos cristais octaédricos, morfologia semelhante à encontrada por Ferrer *et al.* nos cálculos iniciais (Figura 32(a)). As mesmas energias de superfície e, conseqüentemente, as mesmas morfologias utilizadas na Figura 32(a) foram extrapoladas para a Figura 32(b) para representar os cristais da síntese em pH 9. Isso sugere que, sob condições alcalinas baixas, não há mudanças significativas nas taxas de energia de superfície no processo de nucleação em comparação com a condição de vácuo (Figura 32(a)). Em temperaturas acima de 55 °C, há uma tendência de achatamento dos vértices, o que, em correlação com o mapa morfológico, sugere uma estabilização das superfícies {100} em relação às superfícies {111}, indicando uma diminuição da energia de superfície de {100} de 1,26 para 1,00  $\text{Jm}^{-2}$  (Figuras 32(b) e 32(c)). Em outras palavras, algumas superfícies da família {100} podem ser observadas nos filmes. A diferença na área de superfície {100} pode ser atribuída à distribuição de energias relativas entre {111} e {100}, onde uma maior estabilidade da superfície {100} leva a uma maior taxa de exposição. Quando a temperatura é aumentada para 65 °C, observa-se uma desestabilização da superfície

{100}, correspondendo a um aumento da energia de superfície de 1,00 para 1,20  $\text{Jm}^{-2}$  (Figura 32(d)).

Figura 32- Diagramas morfológicos



Fonte: do autor.

Legenda: (a) Diagramas morfológicos partindo da morfologia ideal pelo método de construção de Wulff em condição de vácuo, e os caminhos de mudança de acordo com as estabilizações superficiais dos filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados em (b) pH 9/55 °C, (c) pH 09/60 °C e (d) pH 09/65 °C, (e) pH 12/45 °C, (f) pH 12/60 °C, (g) pH 12/65 °C.

A avaliação das morfologias em pH 12 é mais simples devido à homogeneidade das partículas e às faces expostas bem definidas. Em temperaturas mais baixas (até 55 °C), os cristais nos filmes exibem uma morfologia de pirâmide de três lados, o que sugere que são seções de forma cúbica. Em algumas regiões, seções transversais de cubos podem ser observadas, indicando que o aumento do pH resulta na estabilização das superfícies {100}. Isso corresponde a uma diminuição significativa na energia de superfície de {100} de 1,26  $\text{Jm}^{-2}$  no vácuo para apenas 0,44  $\text{Jm}^{-2}$  em pH 12. No entanto, à medida que a temperatura aumenta, truncamentos começam a aparecer nos vértices dos cubos, indicando o surgimento de superfícies {111}, que se tornam mais proeminentes com o aumento da temperatura. Isso sugere que o aumento da temperatura desestabiliza as superfícies {100} em relação à {111}.

É importante ressaltar que todas as discussões anteriores são formuladas com uma comparação com as taxas relativas dos valores energéticos. Os valores de energia absoluta não devem ser usados como uma estimativa de energia direta de cada superfície sob diferentes condições experimentais.

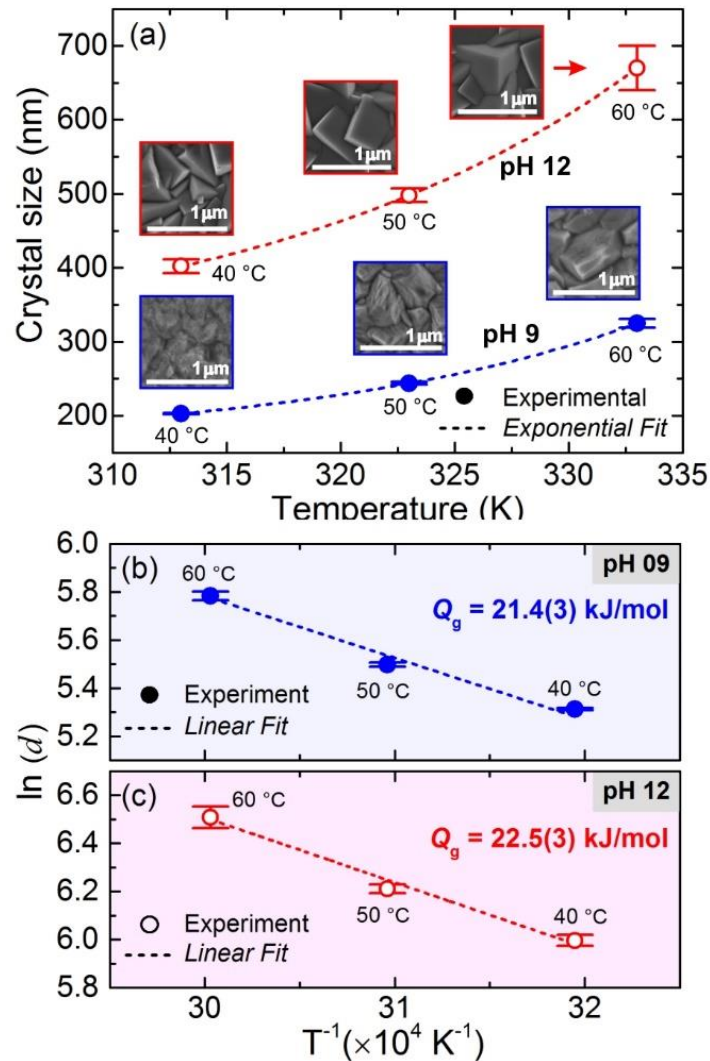
A Figura 33(a) mostra o tamanho médio do cristal ( $d$ ) em função da temperatura de eletrodeposição, que pode ser bem ajustado com uma função de crescimento exponencial. O tamanho do cristal corresponde ao diâmetro médio obtido após análise estatística realizada através de ajuste log-normal dos histogramas de distribuição de tamanho (Figura 24). Os dados foram ajustados através de uma função exponencial para destacar o caráter exponencial do crescimento do cristal. Os tamanhos de cristal relativamente maiores observados para os filmes finos depositados em pH 12, em comparação com aqueles em pH 9, podem ser atribuídos a um aumento da taxa de reação do Cu(OH) intermediário em eletrólitos alcalinos mais altos (Equação (8))<sup>89</sup>. A taxa de formação elementar de Cu(OH) pode ser expressa como

$$v_{\text{Cu(OH)}} = k [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-], \quad (8)$$

onde  $k$  é uma constante proporcional. Em pH 12 o  $v_{\text{Cu(OH)}}$  torna-se 103 maior do que em pH 9, portanto, a maior taxa de formação de reação leva a uma elevada taxa de crescimento de cristais, resultando em maiores tamanhos de cristais no final do processo de eletrodeposição em comparação com os filmes depositados sob as mesmas condições em pH 9. Esta conclusão indica que o mecanismo de crescimento de cristais é predominantemente controlado cineticamente. A energia de ativação aparente ( $Qg$ ) para o crescimento de cristais é um importante parâmetro derivado dos resultados. As Figuras 33(b) e 33(c) ilustram o gráfico de Arrhenius do tamanho médio do cristal em relação à temperatura de banho para filmes finos de Cu<sub>2</sub>O eletrodepositados em pH 9 e pH 12, respectivamente. Os valores de  $Qg$  obtidos para cada pH são quase idênticos, como seria esperado. Como apresentado anteriormente, a parte termodinâmica da cadeia de reação química envolvida na eletrodeposição de Cu<sub>2</sub>O (Equações (5)-(7)) corresponde à redução do Cu(II) via um processo de transferência de elétrons na superfície do substrato, que é independente do pH da solução. Outro ponto importante a ser considerado são as mudanças no potencial aplicado (sobrepotencial) com a temperatura no modo de eletrodeposição galvanostática. A diminuição da temperatura leva a um aumento do potencial<sup>84,117,119</sup>. Ao aumentar o potencial, os processos de nucleação tornam-se mais prováveis e podem ocorrer no topo de ilhas (locais de menor energia) antes de preencher uma monocamada na superfície do filme depositado<sup>161,162</sup>. Com o tempo, a rugosidade do filme aumenta, já que os adátomos (átomos individuais que se aderem inicialmente ao substrato no processo de formação do filme e podem se mover através da superfície do eletrodo e se agrupar constituindo as camadas depositadas) não podem saltar para baixo devido à barreira de energia de Schwoebel-Ehrlich gerada na borda da ilha<sup>163</sup>. Nessas condições, o papel da difusão dos adátomos no crescimento é suprimido, levando a uma diminuição nas taxas de crescimento de

cristais. Portanto, o aumento da temperatura do banho, como foi realizado em nossos experimentos, leva a maiores taxas de crescimento e, conseqüentemente, cristais maiores, como observado (Figuras 24 e 33).

Figura 33- Tamanho médio do cristal ( $d$ ) e gráfico de Arrhenius



Fonte: do autor.

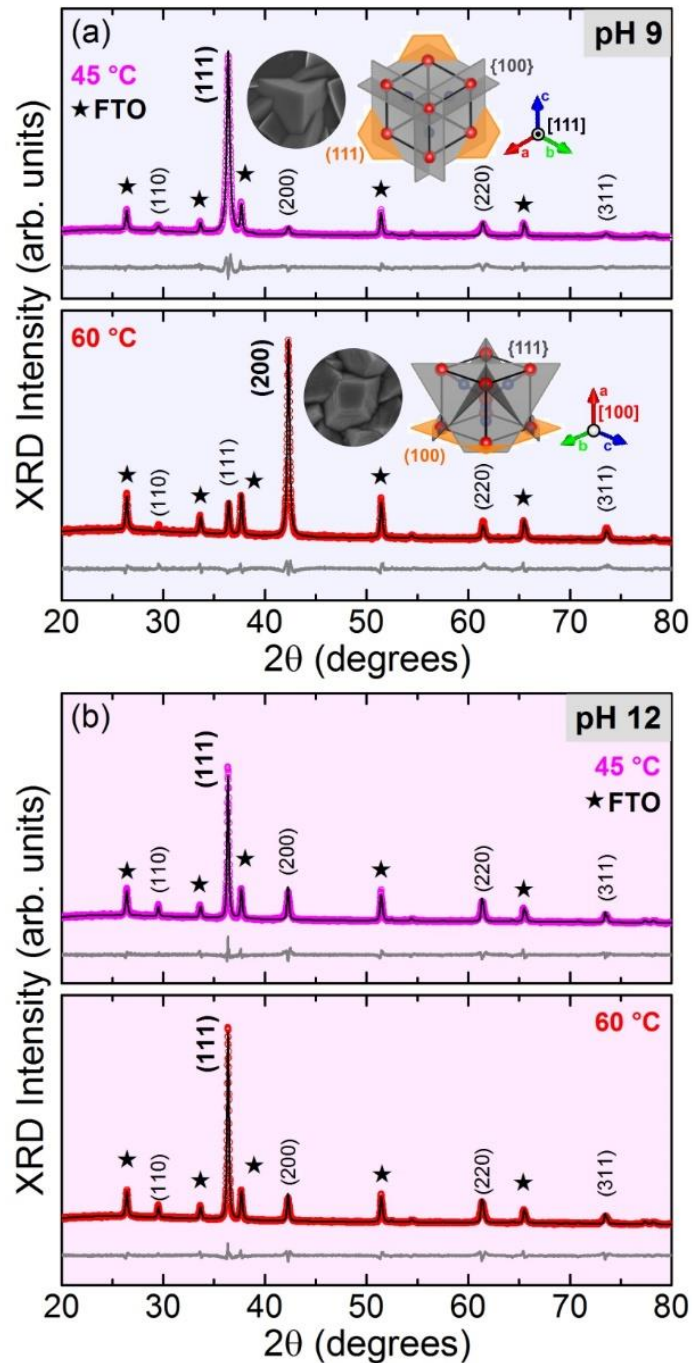
Legenda: (a) Tamanho do cristal ( $d$ ) dos filmes de Cu<sub>2</sub>O das depositados em pH 9 e pH 12 em função da temperatura do banho e o gráfico de Arrhenius para os filmes depositados a (b) pH 9 e (c) pH 12. Em (a) inclui-se micrografias MEV-FEG, em (b) e (c) o termo  $Q_g$  = energia de ativação aparente do cristal.

A Figura 34 ilustra os padrões de XRD (do inglês, *X-ray diffraction*) obtidos e refinados dos filmes finos depositados nas condições de 45 ou 60 °C e pH 9 ou 12 (ver série completa na Figura 35). A Tabela 1 apresenta os parâmetros estruturais refinados obtidos a partir da análise. Em todos os filmes depositados, observam-se apenas picos correspondentes à estrutura

esperada de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , grupo espacial  $Pn3m$  (Código ICSD 143828)<sup>164</sup> e do substrato FTO (Código ICSD 9163)<sup>165</sup>. Nenhuma outra possível fase de cobre intermediária indesejada ( $\text{Cu}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) ou outras fases espúrias foram detectados dentro do limite de detecção de XRD. Para os filmes finos depositados em pH 9, a orientação [111] é predominante nas três temperaturas mais baixas (40 °C, 45 °C e 50 °C), enquanto a orientação [100] (equivalente por simetria ao pico representado (200), visto que o pico (100) está sistematicamente ausente para esse grupo de espaço) torna-se dominante nas temperaturas mais altas (55 °C, 60 °C e 65 °C) (Figura 34(a) e 35). O mesmo comportamento foi relatado por Paracchino *et al.*<sup>41</sup> em filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados em pH 12, porém com densidade de corrente relativamente menor (- 0,2 mA.cm<sup>-2</sup>). Por outro lado, os filmes finos depositados em pH 12 exibem uma orientação de crescimento preferencial [111], independentemente da temperatura (Figura 34(b) e 35). As inserções da Figura 34(a) apresentam cristais representativos observados por microscopia eletrônica (Figuras 24, 26 e 27) correspondentes à orientação cristalina preferencial determinada pelo XRD. Para os filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados em pH 9, as pirâmides de quatro lados observadas com eixos de simetria perpendiculares à superfície do substrato correspondem à estrutura octaédrica de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , com o plano (100) paralelo à superfície do substrato e planos (111) em seus lados<sup>103,166</sup>. Por outro lado, as pirâmides truncadas de três lados observadas para os filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados em pH 12 correspondem à estrutura cúbica de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , com planos (111) paralelos à superfície do substrato e planos (100) nas suas laterais<sup>103,166</sup>.



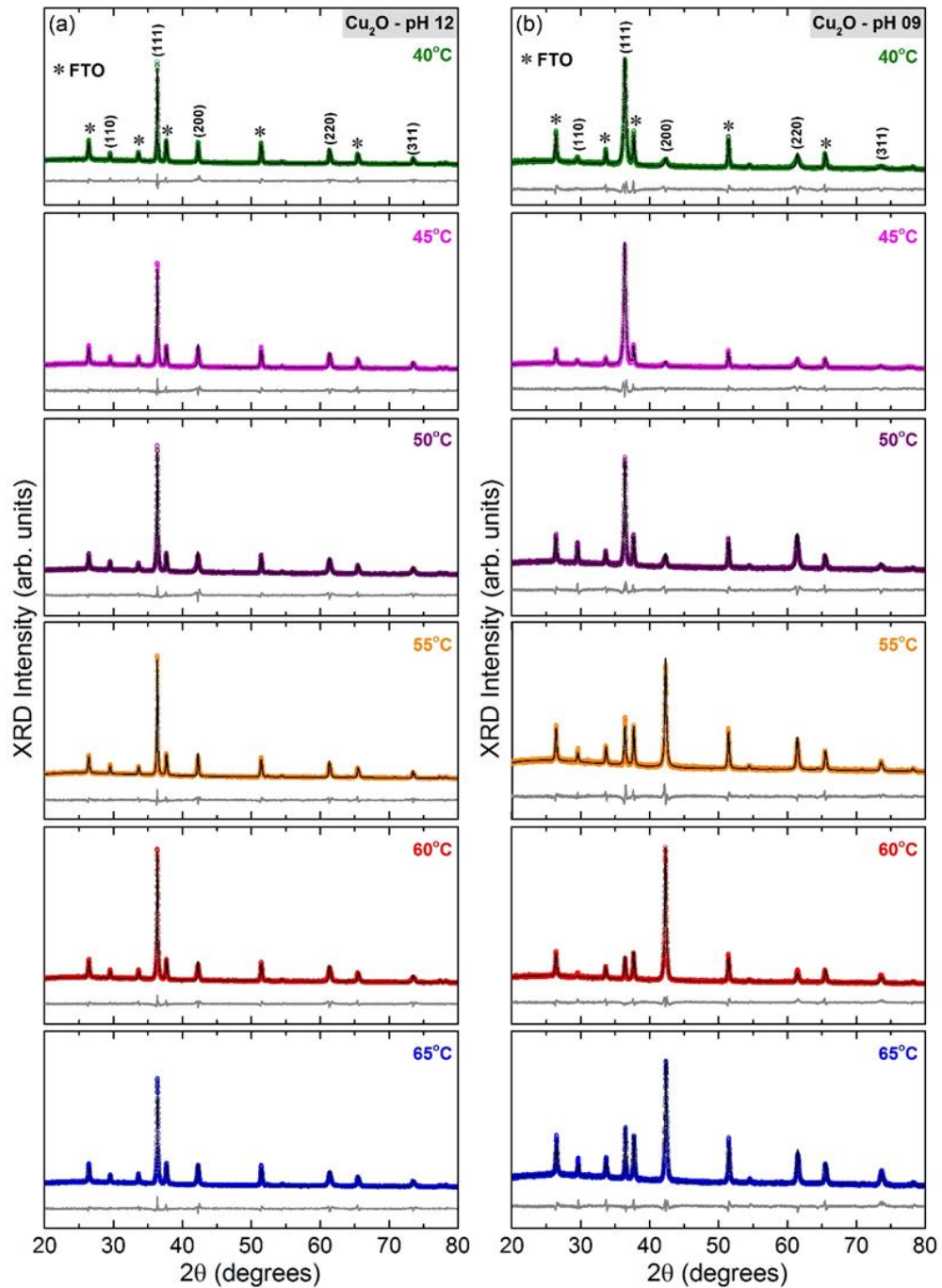
Figura 34- Perfis refinados de PXRD para os filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados em diferentes temperaturas sobre FTO



Fonte: do autor.

Legenda: padrão observado (linha pontilhada), padrão calculado de Rietveld (linha sólida) e a qualidade de ajuste do padrão ou residual (na parte inferior). Os picos de difração associados ao substrato FTO são indicados por uma estrela (★). As figuras inseridas em (a) mostram a diferença na forma do cristal correspondente à direção de crescimento [111] (painel superior para 45°C) e [100] (painel superior para 60°C).

Figura 35- Perfis refinados de XRD para os filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados em diferentes temperaturas sobre FTO ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ )



Fonte: do autor.

Legenda: (a) pH 12 e (b) pH 09. Cada figura mostra o padrão observado (linha pontilhada), o padrão calculado por Rietveld (linha sólida) e a qualidade do ajuste (características das diferenças entre o padrão calculado e o observado) ou residual (na parte inferior).

O asterisco indica picos de difração associados ao FTO (\*).

A dependência do pH com a orientação preferencial do  $\text{Cu}_2\text{O}$  pode ser explicada qualitativamente em termos da eletrodeposição e das taxas de crescimento das faces cristalinas. Shinagawa *et al.*, (2013)<sup>89</sup> explicaram essa mudança de orientação preferencial do  $\text{Cu}_2\text{O}$  considerando a taxa de formação elementar do  $\text{CuOH}$  (Equação (6)). Uma maior concentração de íons  $\text{OH}^-$  levaria a uma maior taxa de eletrodeposição (Equação (8)), o que resulta na eletrodeposição de  $\text{Cu}_2\text{O}$  controlada cineticamente, de modo que a orientação  $\langle 111 \rangle$  ocorre em preferência à orientação termodinamicamente favorável  $\langle 100 \rangle$ <sup>89,117,119</sup>. De acordo com Wang *et al.*, (2007) o número de átomos de oxigênio por unidade de área ( $\text{nm}^2$ ) é de 2,78 para superfícies  $\{100\}$ , de 5,89 para superfícies  $\{110\}$  e de 8,83 para superfícies  $\{111\}$ <sup>166</sup>. E considerando que direções de crescimento rápido tendem a diminuir, enquanto faces cristalinas de crescimento lento persistem e, finalmente, dominam o hábito do cristal<sup>167</sup>. Assim, em níveis de pH elevados do banho ( $[\text{OH}^-]$  alta) o crescimento de faces cristalográficas com alta densidade de átomos de oxigênio é favorecido. Isso leva a uma maior taxa de crescimento das faces  $\{111\}$ , superando a das faces  $\{100\}$  e, conseqüentemente, resultando em estruturas cristalinas com planos  $\{100\}$  em suas superfícies e uma direção de crescimento de  $[111]$ . Além disso, em baixos níveis de pH (baixa  $[\text{OH}^-]$ ), a temperatura do banho deve ser levada em consideração. Lembrando que temperaturas mais baixas correspondem a potenciais de tensão mais altos, e vice-versa<sup>84,117,119</sup>, em temperaturas relativamente mais baixas (potenciais mais altos), apesar da  $[\text{OH}^-]$  mais baixa, a eletrodeposição do  $\text{Cu}_2\text{O}$  permanece cineticamente controlada, levando à orientação preferencial  $\langle 111 \rangle$ . Entretanto, à medida que a temperatura é elevada, o potencial de tensão aplicado diminui, diminuindo também a taxa de eletrodeposição (Equação (8)), novamente favorecendo termodinamicamente a orientação  $\langle 100 \rangle$ <sup>89,117,119</sup>.

Tabela 1- Parâmetros obtidos a partir do refinamento de Rietveld dos filmes de Cu<sub>2</sub>O: a dimensão da célula unitária cúbica (*a*), o volume da cela unitária calculado (*V*), o quadrado do indicador de qualidade do ajuste ( $\chi^2$ ) e o parâmetro de qualidade do refinamento (*Rwp*).

pH	<i>Temperatura</i>		<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	$\chi^2$	<i>Rwp</i> (%)
	(°C)	<i>a</i> (Å)			
9	40	4,26876(9)	77,787(5)	2,8	7,54
	45	4,27179(7)	77,953(4)	3,1	7,28
	50	4,27027(6)	77,870(5)	2,4	6,83
	55	4,26666(6)	77,672(3)	2,3	6,70
	60	4,26612(5)	77,642(3)	2,2	6,40
	65	4,26464(5)	77,562(3)	2,4	5,68
12	40	4,26968(4)	77,837(2)	2,5	7,49
	45	4,27033(4)	77,874(2)	2,5	6,91
	50	4,27068(4)	77,892(2)	2,9	7,17
	55	4,27168(4)	77,946(2)	2,3	6,71
	60	4,27166(4)	77,945(2)	2,5	6,64
	65	4,27161(4)	77,943(2)	2,6	6,96

Fonte: do autor (2023).

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

O Cu<sub>2</sub>O cristaliza-se na estrutura cúbica simples (grupo espacial *Pn3m*) com seis átomos em sua célula unitária, resultando em um total de 18 modos vibracionais (15 modos fônons ópticos, além de três modos fônons acústicos de vibrações de rede). De acordo com a teoria de grupos, esses modos vibracionais exibem as seguintes simetrias no ponto  $\Gamma$  da zona de Brillouin ( $k = 0$ ):  $\Gamma = A_{2u} + E_u + T_{2u} + 3T_{1u} + T_{2g}$ . Os modos  $A_{2u}$ ,  $E_u$  e  $T_{2u}$  são modos silenciosos, enquanto os três fônons acústicos possuem simetria  $T_{1u}$ , tornando todos os três modos com simetria  $T_{1u}$  ativos no infravermelho. As vibrações pertencentes à simetria  $T_{2g}$  triplamente degenerada são os únicos modos ativos no Raman. Como o cristal possui simetria de inversão, os modos que são permitidos por infravermelho são proibidos por Raman e vice-versa<sup>168,169</sup>.

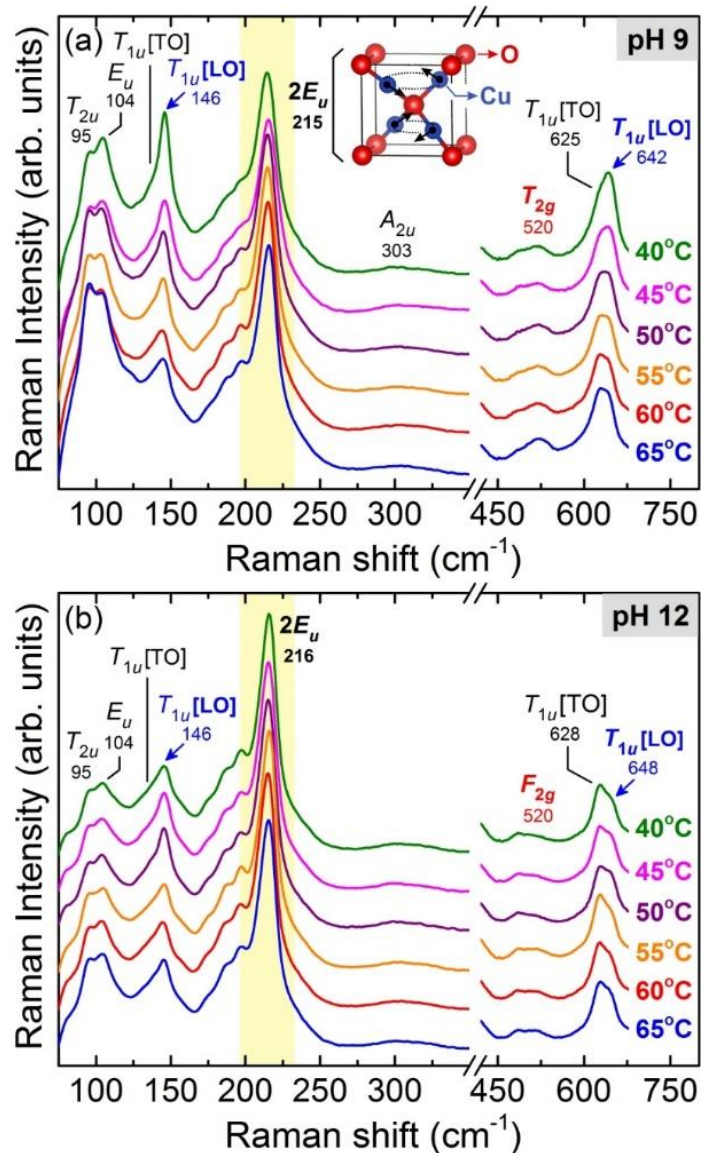
As Figuras 36(a) e 36(b) mostram os espectros vibracionais obtidos dos filmes finos de Cu<sub>2</sub>O eletrodepositados. Os espectros foram normalizados pela área integrada do modo vibracional mais intenso ( $2E_u$ ). Ao contrário da análise teórica das simetrias estruturais mencionadas acima,

uma série de modos vibracionais são observados além do modo  $T_{2g}$  permitido por Raman. Enquanto a maioria dos materiais tem perturbações de defeitos que não alteram significativamente as regras de seleção Raman, o  $\text{Cu}_2\text{O}$  é uma exceção a esta regra. Os modos observados correspondem a modos proibidos ativados devido à quebra da simetria translacional e das regras de seleção associadas resultantes da não estequiometria do  $\text{Cu}_2\text{O}$  e da presença de defeitos estruturais abundantes<sup>168,170</sup>. De acordo com Sander *et al.*, o principal defeito responsável pelo espectro Raman comumente observado é a vacância de cobre na configuração “split” ( $V_{\text{Cu}}^{\text{split}}$ ), onde um átomo de Cu adjacente à vacância se move para uma posição entre os dois sítios da rede de Cu correspondentes<sup>171</sup>. Com base na literatura<sup>168,169,171</sup>, os modos observados estão indexados da seguinte forma: 95 ( $T_{2u}$ ), 104 ( $E_u$ ), 145 ( $T_{1u}$  [TO+LO]), 216 ( $2E_u$ ), 305 ( $A_{2u}$ ), 515 ( $T_{2g}$ ), 627 ( $T_{1u}$  [TO]) e  $644 \text{ cm}^{-1}$  ( $T_{1u}$  [LO]).

Uma característica marcante dos espectros medidos é a alta intensidade relativa do modo  $2E_u$ . O modo multifônon  $2E_u$  corresponde à torção do tetraedro de Cu em torno do átomo central de oxigênio na célula unitária do  $\text{Cu}_2\text{O}$  (inserido na Figura 36(a)), e é influenciado principalmente por defeitos na sub-rede de Cu. Os modos multifônons, modos de vibração que envolvem mais de um átomo na rede cristalina, são tipicamente mais fracos e mais amplos do que os modos fônon, de natureza localizada em um único átomo, devido à menor probabilidade de excitar simultaneamente vários fônons. Portanto, o processo multifônon requer uma densidade de estados (DOS, do inglês *density of states*) fônons altamente localizada. A análise do processo multifônons e da densidade de estados de fônon deve considerar dois fatores principais: acoplamento elétron-fônons e anarmonicidade (não-linearidade) do potencial cristalino. Ambos os fatores podem ampliar as energias dos fônons e criar modos fônons adicionais (split), afetando assim densidade de estados de fônons e a probabilidade de eventos de espalhamento multifônons<sup>172</sup>. É importante ressaltar que o acoplamento elétron-fônon e a anarmonicidade do potencial cristalino dependem da presença de defeitos e deformações estruturais<sup>173,174</sup>. Nesse contexto, Compaan *et al.*,<sup>175</sup> seguindo os cálculos teóricos de Carabatos e Prevot<sup>176</sup>, atribuem a maior intensidade observada no modo  $2E_u$  a uma coincidência de densidade de estados elevado e forte acoplamento exciton-fônon<sup>177</sup>.

Comparando os espectros Raman medidos dos filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  preparados em pH 9 (Figura 36(a)) e pH 12 (Figura 36(b)), podemos observar que a intensidade relativa do modo  $2E_u$  é menor nos filmes finos preparados em pH 9 em comparação com aqueles preparados em pH 12. Esta diminuição na intensidade relativa do modo  $2E_u$  foi relatada em cristais de  $\text{Cu}_2\text{O}$  estruturalmente danificados por íons implantados<sup>175</sup>.

Figura 36- Espectro Raman dos filmes depositados



Fonte: do autor.

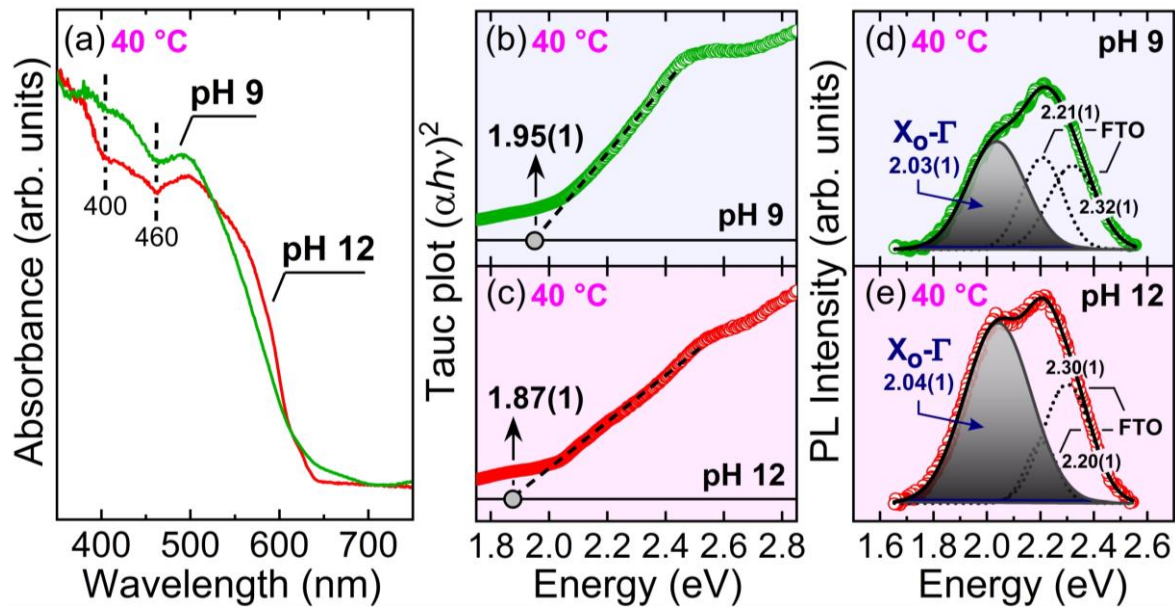
Legenda: (a) pH 9 e (b) pH 12 em diferentes temperaturas de banho. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e normalizados pela área integrada do modo vibracional 2E<sub>u</sub>. Os espectros são deslocados verticalmente para melhor visualização.

Como mencionado anteriormente, o modo 2E<sub>u</sub> é altamente sensível a defeitos estruturais pela anarmonicidade potencial cristalina induzida. Assim, podemos inferir que os filmes finos de Cu<sub>2</sub>O preparados em pH 9 apresentam maior densidade de defeitos estruturais quando comparados àqueles preparados em pH 12. Além disso, nas Figuras 36(a) e 36(b), destaca-se que os modos T<sub>1u</sub> [LO] exibem intensidade relativamente maior em comparação aos modos T<sub>1u</sub> [TO] nos filmes preparados em pH 9, particularmente em temperaturas mais baixas (indicadas pelas setas azuis na Figura 28). Essa diferença é mais evidente na faixa de altas frequências de

$T_{1u}$  ( $600-650\text{ cm}^{-1}$ ). A intensidade relativa do modo  $T_{1u}$  [LO] diminui com o aumento da temperatura do banho e é relativamente menor em comparação com todo o conjunto de filmes finos preparados em pH 12. Em semicondutores/óxidos polares, os fônons LO podem ser aumentados através da interação de Fröhlich, aproximando a energia de excitação do fóton ao bandgap de energia ( $E_g$ ) do material e modificando o DOS eletrônico<sup>178</sup>. Assim, a presença de níveis de defeitos na estrutura de bandas eletrônicas aumenta a seção transversal de espalhamento dos fônons de Fröhlich, resultando em maiores intensidades de fônons LO<sup>179</sup>. Mais uma vez, as intensidades relativamente mais altas observadas do modo  $T_{1u}$  [LO] nos filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  preparados em pH 9 sugerem uma maior densidade de defeitos estruturais em comparação com aqueles preparados em pH 12.

A Figura 37(a) apresenta os resultados da espectroscopia UV-Vis obtidos para os filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados em pH 9 e pH 12 à temperatura de banho de  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . Os espectros para todo o conjunto de amostras são apresentados na Figura 38. Os espectros observados mostram bordas de absorção semelhantes em torno de  $580\text{ nm}$ . Abaixo da borda, há distintos gaps de absorção, particularmente em  $400\text{ nm}$  e  $460\text{ nm}$ , correspondendo às bem conhecidas transições interbandas do  $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>17</sup>. Para  $\text{Cu}_2\text{O}$ , um semiconductor de bandgap direto, teorias anteriores sugeriam o uso de um ajuste linear em um gráfico de  $(\alpha E)^{2/3}$  vs.  $E$  (gráfico Tauc) para determinar o  $E_g$  óptico, onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção e  $E$  é a energia do fóton<sup>180</sup>. No entanto, Malerba *et al.* demonstraram que o valor do expoente de  $2/3$  não é confiável para determinar o bandgap de energia de  $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>17</sup>. Portanto, utilizou-se um valor de expoente de 2, como comumente empregado na maioria dos estudos sobre  $\text{Cu}_2\text{O}$ . As Figuras 37(b) e 37(c) mostram os gráficos Tauc correspondentes para os espectros apresentados na Figura 37(a). Os gráficos Tauc para o conjunto de filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  são apresentados na Figura 38. Os valores médios de  $E_g$  obtidos para os filmes finos preparados em pH 9 e pH 12 são  $1,99(1)\text{ eV}$  e  $1,86(1)\text{ eV}$ , respectivamente. A Tabela 2 apresenta os valores individuais medidos para cada filme fino estudado. Esses valores de  $E_g$  são consistentes com os relatados da literatura<sup>37,61</sup>.

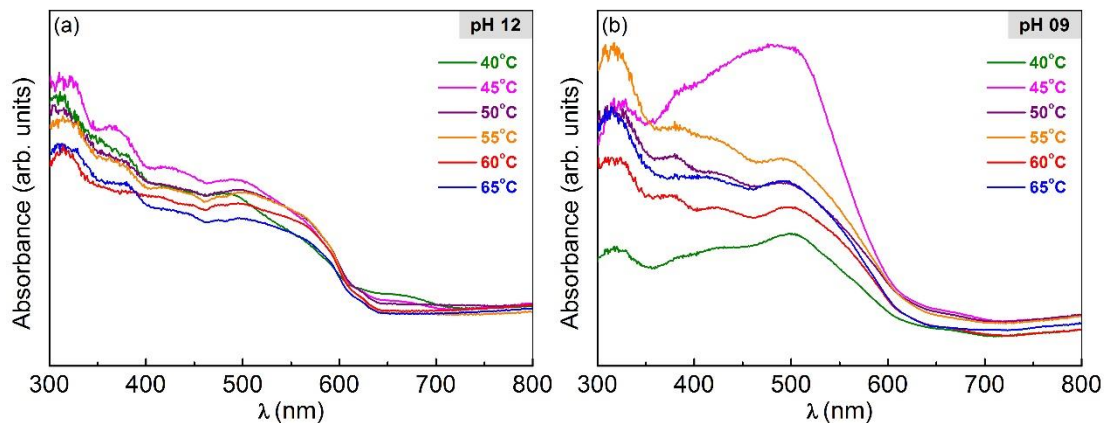
Figura 37- Espectros de absorvância e gráficos Tauc correspondentes



Fonte: do autor.

Legenda: (a) Espectros representativos de absorvância UV-Vis para os filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados em pH 9 e pH 12 e 40 °C. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente. (b) e (c) correspondem aos gráficos Tauc dos espectros de absorvância apresentados em (a). As linhas tracejadas são ajustes lineares das arestas de absorção extrapoladas para  $h\nu = 0$  para encontrar  $E_g$ . (d) e (e) apresentam espectros representativos de fotoluminescência à temperatura ambiente para os filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados em pH 9 e pH 12 e 40 °C. Os espectros são normalizados pela área integrada das bandas de emissão relacionadas ao FTO obtidas após o ajuste gaussiano. Os eixos verticais são os mesmos nos painéis (d) e (e) para comparação.

Figura 38- Espectros de absorção UV-Vis dos filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados sobre FTO

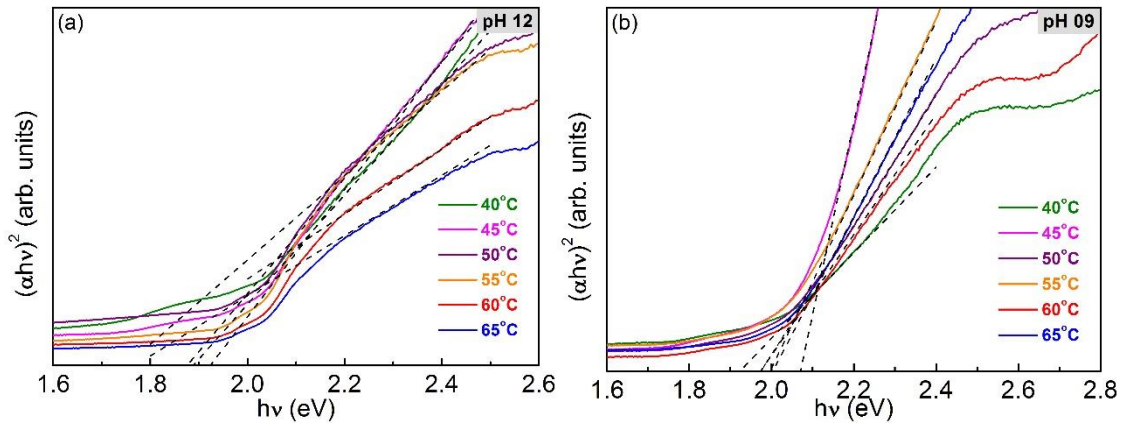


Fonte: do autor.

Legenda: pH 12 (a) e pH 09 (b) em diferentes temperaturas.



Figura 39- Band Gap de energia de filmes finos de Cu<sub>2</sub>O depositados sobre FTO



Fonte: do autor.

Legenda: pH 12 (a) e pH 09 (b).

O menor valor de bandgap para os filmes finos de Cu<sub>2</sub>O preparados em pH 12 pode ser atribuído aos seus maiores tamanhos de cristal (Figuras 24 e 33). Em materiais semicondutores policristalinos, o  $E_g$  pode variar com o tamanho de grão devido a fatores como efeitos de superfície e mudanças na estrutura cristalina. Geralmente, como observado neste estudo, o  $E_g$  diminui à medida que o tamanho de grão aumenta<sup>181–183</sup>. Isso ocorre porque a formação de estados de energia dentro do bandgap, perto dos limites de grão, causada por distorções na rede cristalina, reduz a largura do bandgap e, conseqüentemente, diminui o  $E_g$ <sup>184</sup>. Além disso, em materiais policristalinos, regiões próximas aos limites de grãos experimentam mais deformação do que regiões dentro de grãos, levando a um aumento na deformação média à medida que o tamanho do grão diminui. Em geral, o  $E_g$  aumenta com a compressão (deformação negativa) e diminui com a tensão (deformação positiva)<sup>185</sup>. Isso porque a compressão resulta em uma distância menor entre os átomos, aumentando a energia de ligação e, conseqüentemente, o  $E_g$ . Por outro lado, a tensão leva a um aumento na distância entre os átomos, reduzindo a energia de ligação e diminuindo o  $E_g$ . Portanto, essas análises sugerem que os filmes finos de Cu<sub>2</sub>O preparados em pH 9 são mais tensionados (estruturalmente deformados) do que aqueles preparados em pH 12. Esse resultado confirma as conclusões da análise Raman.

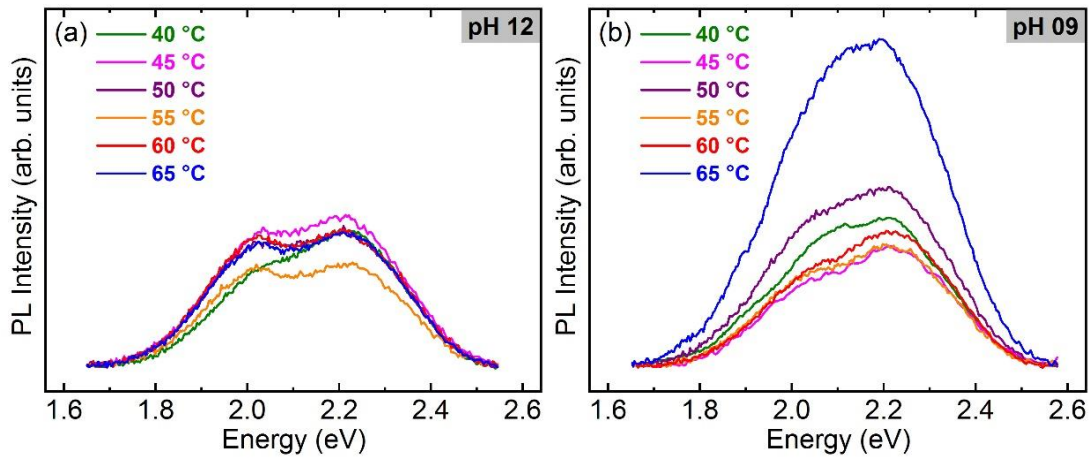
Tabela 2- Band gap de energia ( $E_g$ ) medido a partir da extrapolação da parte linear dos gráficos de Tauc.

<i>Temperatura</i>	<i>Ex</i> ./eV	
	pH 9	pH 12
40 °C	1.95(1)	1.868(4)
45 °C	2.07(2)	1.898(5)
50 °C	1.970(4)	1.87(1)
55 °C	1.984(5)	1.85(2)
60 °C	1.965(2)	1.83(2)
65 °C	1.991(3)	1.85(2)

Fonte: do autor (2023).

Além da caracterização óptica, foram realizadas medidas de fotoluminescência à temperatura ambiente nos filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . As Figuras 37(d) e 37(e) apresentam espectros representativos de fotoluminescência para as amostras depositadas em pH 9 e pH 12 a uma temperatura de banho de 40 °C. Os espectros para todo o conjunto de amostras são apresentados na Figura 40. Os espectros foram deconvoluídos usando um ajuste gaussiano em três bandas de emissão principais localizadas em aproximadamente 2,04 eV, 2,20 eV e 2,30 eV. A banda em 2,04 eV corresponde à conhecida emissão amarela ortoexciton ( $X_0$ )  $1s$  do  $\text{Cu}_2\text{O}$  e suas réplicas de fônons ( $X_0-\Gamma$ )<sup>186,187</sup>. As outras duas bandas são atribuídas às emissões relacionadas ao substrato de FTO<sup>188</sup>. Os espectros das Figuras 37(d) e 37(e) são normalizados pela área integrada das bandas de emissão relacionadas ao FTO<sup>188,189</sup>. A observação da emissão de ortoexciton à temperatura ambiente confirma a qualidade cristalina dos filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  estudados.

Figura 40- Espectros Fotoluminescentes



Fonte: do autor.

Legenda: PL à temperatura ambiente dos filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados em (a) pH 12 e (b) pH 9 em diferentes temperaturas ( $\lambda_{\text{exc.}} = 532 \text{ nm}$ ). Os espectros são normalizados pela área integrada do componente de luminescência FTO (veja o texto principal para mais detalhes). Os eixos verticais são os mesmos nos painéis para comparação.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Para obter informações mais precisas sobre o potencial de banda plana e as densidades portadoras nas amostras, medidas de capacitância na interface eletrodo/eletrólito também foram realizadas. Através de medidas de capacitância, a densidade portadora de carga ( $NA$ ) e o potencial de banda plana ( $E_{\text{FB}}$ , do inglês flat *band potential*) podem ser determinados usando o gráfico de Mott-Schottky (MS) com  $1/C^2$  vs. potencial elétrico<sup>190</sup>

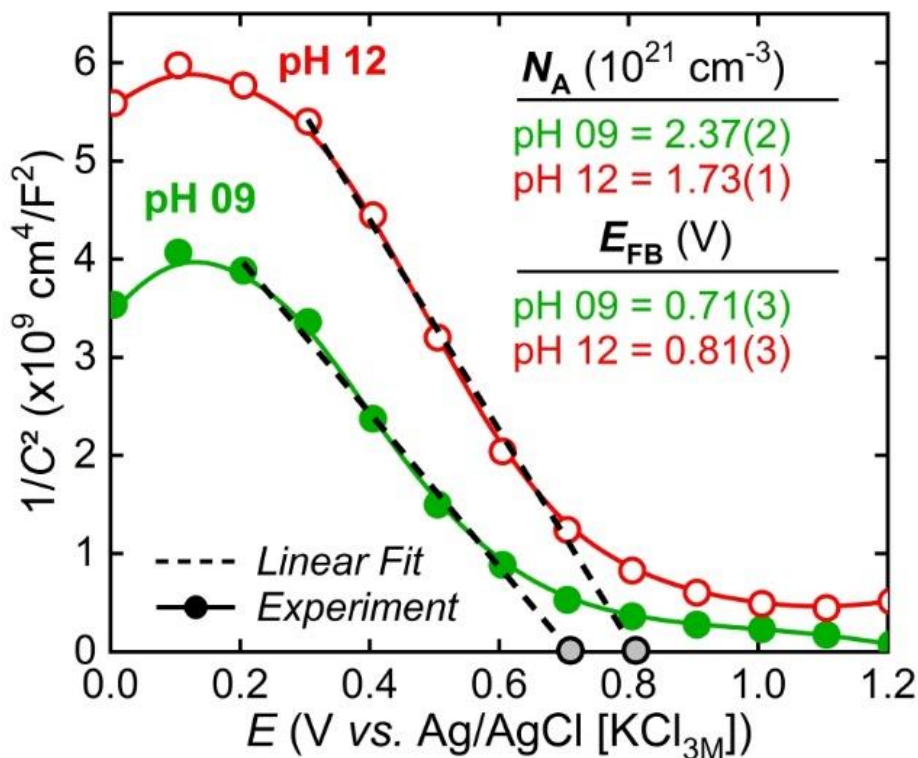
$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{N_A \epsilon \epsilon_0 e} \left[ E - \left( E_{\text{FB}} + \frac{k_B T}{e} \right) \right], \quad (9)$$

onde  $C$  é a capacitância de carga espacial por unidade de área,  $e$  é o valor da carga elementar ( $1,603 \times 10^{-19} \text{ C}$ ),  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo ( $8,854 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$ ),  $\epsilon$  é a permissividade relativa de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (7,60)<sup>191</sup>,  $E$  é o potencial elétrico aplicado,  $T$  é a temperatura (temperatura ambiente ( $\sim 300 \text{ K}$ )), e  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ).

A Figura 41 apresenta o gráfico MS para os filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados em pH 9 e pH 12 à temperatura de banho de 65 °C. A inclinação da parte linear da curva no gráfico MS é negativa, indicando um semicondutor do tipo p como esperado. A equação MS é válida para uma ampla gama de potenciais, indicando estados eletrônicos de superfície bem definidos. Após ajuste da parte linear do gráfico MS, os valores de 0,71 e 0,81 V vs. Ag/AgCl foram obtidos para o  $E_{\text{FB}}$  e  $2,37$  e  $1,73 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  para o  $NA$  para os filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositados em pH 9 e 12, respectivamente. Os valores de  $E_{\text{FB}}$  obtidos estão em boa concordância com os

relatados na literatura para filmes finos preparados usando a mesma técnica de deposição <sup>41,192</sup>. No entanto, os valores de  $NA$  obtidos são relativamente mais altos em comparação com os valores frequentemente relatados <sup>38,41,193,194</sup>, indicando que nossa técnica de preparo e procedimentos resultam em um aumento da densidade de  $V_{Cu}$  em comparação com outros métodos de deposição. Os valores relativamente mais altos de  $NA$  para ambos os filmes finos de  $Cu_2O$  indicam uma maior densidade de  $V_{Cu}$ , o que implica uma taxa de transferência portadora mais rápida e um desempenho fotoeletroquímico potencialmente melhorado. Adicionalmente, o maior valor de  $NA$  para os filmes de  $Cu_2O$  depositados em pH 9 confirma a relação entre maior densidade de portadores e menor início na densidade de fotocorrente para esta amostra. Estes resultados sugerem que fotocátodos baseados em filmes finos de  $Cu_2O$ , especialmente aqueles depositados em pH 9, devem exibir desempenho relativamente melhor, por exemplo, na remoção de poluentes orgânicos e células de combustível via separação de água <sup>195</sup>.

Figura 41- Gráficos Mott-Schottky (MS) dos filmes finos de  $Cu_2O$  eletrodepositados em pH 9 e pH 12 à temperatura de  $65^\circ C$ .



Fonte: do autor.

Legenda: Os parâmetros obtidos  $NA$  (densidade portadora) e  $E_{FB}$  (potencial de banda plana) após ajuste linear do gráfico MS também são apresentados. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente ( $\sim 300 \text{ K}$ ).

## 6 CONCLUSÃO

Filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  do tipo p foram preparados com sucesso sobre substratos FTO usando o método de eletrodeposição galvanostática. A caracterização morfológica, microestrutural e óptica confirmam que os filmes obtidos são cristalinos, estáveis e reproduzíveis, com elevada área superficial e espessura de deposição uniforme. Além disso, ajustando-se o pH (9 e 12) e a temperatura (40, 45, 50, 55, 60 e 65°C) durante o processo de deposição, filmes com diferentes morfologias, microestruturas e propriedades ópticas foram satisfatoriamente obtidos. Com base na correlação entre sua morfologia (como observado por MEV-FEG) e orientação (como determinado por PXRD), os filmes finos depositados podem ser agrupados em quatro categorias: formas rugosas com orientação [111] (em temperaturas mais baixas e pH 9) ou orientação [100] (em temperaturas mais altas e pH 9), e formas cúbicas (em temperaturas mais baixas e pH 12) ou formas cúbicas truncadas (em temperaturas mais altas e pH 12) com orientação [111]. A MEV-FEG também revelou que o tamanho do cristal dos filmes aumenta com o aumento do pH e da temperatura. As análises ópticas e eletroquímicas indicam que os filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  preparados em pH 9 apresentam maior deformação e mais defeitos, especificamente  $V_{Cu}$ , em comparação com aqueles preparados em pH 12. Finalmente, dada a densidade de portadores de carga relativamente alta dos filmes sintetizados, pode-se concluir que eles são muito promissores para diversas aplicações, contribuindo para o desenvolvimento de materiais e dispositivos avançados baseados em  $\text{Cu}_2\text{O}$ , como sensores e fotocátodos.

## REFERÊNCIAS

- 1 BAI, S. *et al.* Two-Step Electrodeposition to Fabricate the p-n Heterojunction of a Cu<sub>2</sub>O/BiVO<sub>4</sub> Photoanode for the Enhancement of Photoelectrochemical Water Splitting. **Dalton Transactions**, [s. l.], v. 47, n. 19, p. 6763–6771, 2018.
- 2 KHALIFA, M. A. *et al.* Boosting Light Harvesting and Charge Separation of WO<sub>3</sub> via coupling with Cu<sub>2</sub>O/CuO towards Highly Efficient Tandem Photoanodes. **RSC Adv.**, [s. l.], v. 11, n. 22, p. 13513–13520, 2021.
- 3 FAN, W. T.; ZHAO, Z. Y.; SHEN, H. L. Stability and Fundamental Properties of Cu: XO<sub>1</sub>- Xas Optoelectronic Functional Materials. **RSC Adv.**, [s. l.], v. 12, n. 6, p. 3755–3762, 2022.
- 4 SUN, S. *et al.* Hollow Cu:XO (x = 2, 1) Micro/Nanostructures: Synthesis, Fundamental Properties and Applications. **Cryst. Eng. Comm.**, [s. l.], p. 6225–6251, 2017.
- 5 SHYAMAL, S. *et al.* Benign Role of Bi on an Electrodeposited Cu<sub>2</sub>O Semiconductor towards Photo-Assisted H<sub>2</sub> Generation from Water. **J. Mater. Chem. A Mater.**, [s. l.], v. 4, n. 23, p. 9244–9252, 2016.
- 6 GUO, Y. *et al.* Single Phase, High Hole Mobility Cu<sub>2</sub>O Films as an Efficient and Robust Hole Transporting Layer for Organic Solar Cells. **J. Mater. Chem. A Mater.**, [s. l.], v. 5 n. 22, p. 11055–11062, 2017.
- 7 BANDARA, K. N. D. *et al.* Surface Engineering of Electrodeposited Cuprous Oxide (Cu<sub>2</sub>O) Thin Films: Effect on Hydrophobicity and LP Gas Sensing. **Appl. Surf. Sci.**, [s. l.], v. 561, p. 01-09, 2021.
- 8 WEI, C. *et al.* A Highly Sensitive Non-Enzymatic Glucose Sensor Based on CuS Nanosheets Modified Cu<sub>2</sub>O/CuO Nanowire Arrays. **Electrochim. Acta**, [s. l.], v. 334, p. 01-10, 2020.
- 9 AL-JAWHARI, H. A. A Review of Recent Advances in Transparent P-Type Cu<sub>2</sub>O-Based Thin Film Transistors. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [s. l.], p. 241–252, 2015.
- 10 PARACCHINO, A. *et al.* Ultrathin Films on Copper(i) Oxide Water Splitting Photocathodes: A Study on Performance and Stability. **Energy Environ Sci.**, [s. l.], v. 5, n. 9, p. 8673–8681, 2012.
- 11 AGUIRRE, M. E. *et al.* Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> Heterostructures for CO<sub>2</sub> Reduction through a Direct Z-Scheme: Protecting Cu<sub>2</sub>O from Photocorrosion. **Appl Catal B**, [s. l.], v. 217, p. 485–493, 2017.
- 12 KOIKI, B. A.; AROTIBA, O. A. Cu<sub>2</sub>O as an Emerging Semiconductor in Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Treatment of Water Contaminated with Organic Substances: A Review. **RSC Advances**, [s. l.], p. 36514–36525, 2020.

- 13 THONGTHEP, P.; MOONMNGMEE, S.; PONCHIO, C. Solar/Photoelectrocatalytic Cell Development for H<sub>2</sub> Production and Simultaneous Organic Dye Degradation. **Mater. Sci. Semicond. Process**, [s. l.], v. 124, p. 1-9, 2021.
- 14 WANNAPOP, S.; SOMDEE, A. Highly Orientated One-Dimensional Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> Heterostructure Thin Film for Photoelectrochemical Photoanode and Photocatalytic Degradation Applications. **Thin Solid Films**, [s. l.], v.747, p. 1-7, 2022.
- 15 NOLAN, M. Defects in Cu<sub>2</sub>O, CuAlO<sub>2</sub> and SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Transparent Conducting Oxides. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 516, n. 22, p. 8130–8135, 2008.
- 16 WANG, Y. *et al.* Electronic Structures of Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, and CuO: A Joint Experimental and Theoretical Study. **Phys. Rev. B**, [s. l.], v. 94, p. 245418, 2016.
- 17 MALERBA, C. *et al.* Absorption Coefficient of Bulk and Thin Film Cu<sub>2</sub>O. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [s. l.], v. 95, n. 10, p. 2848–2854, 2011.
- 18 ZHANG, Y. H. *et al.* Recent Advances in Cu<sub>2</sub>O-Based Composites for Photocatalysis: A Review. **Dalton Transactions. Royal Society of Chemistry**, [s. l.], p. 4091–4111, 2021.
- 19 MEYER, B. K. *et al.* The Physics of Copper Oxide (Cu<sub>2</sub>O). **Semiconductors and Semimetals; Academic Press Inc.**, [s. l.], v. 88, p. 201–226, 2013.
- 20 KORZHAVYI, P. A.; JOHANSSON, B. AB Literature Review on the Properties of Cuprous Oxide Cu<sub>2</sub>O and the Process of Copper Oxidation, **Technical Report**, [s. l.], TR-11-08, p.1-41, 2012.
- 21 SUN, S.; YANG, Z. Recent Advances in Tuning Crystal Facets of Polyhedral Cuprous Oxide Architectures. **RSC Advances**, [s. l.], p. 3804–3822, 2014.
- 22 SHOUTE, L. C. T. *et al.* Effect of Morphology on the Photoelectrochemical Performance of Nanostructured Cu<sub>2</sub>O Photocathodes. **Nanotechnology**, [s. l.], v. 32, n. 37, 2021.
- 23 Qi, H. *et al.* Cu<sub>2</sub>O Photocathode for Low Bias Photoelectrochemical Water Splitting Enabled by NiFe-Layered Double Hydroxide **Nature**, [s. l.], v. 6, p.1-8, 2016.
- 24 SEPTINA, W. *et al.* Potentiostatic Electrodeposition of Cuprous Oxide Thin Films for Photovoltaic Applications. **Electrochim Acta**, [s. l.], v. 56, n. 13, p. 4882–4888, 2011.
- 25 CHEN, K.; SUN, C.; XUE, D. Morphology Engineering of High Performance Binary Oxide Electrodes. Physical Chemistry Chemical Physics. **Royal Society of Chemistry**, [s. l.], p. 732–750, 2015.
- 26 MENG, H. *et al.* Cu<sub>2</sub>O Nanorods Modified by Reduced Graphene Oxide for NH<sub>3</sub> Sensing at Room Temperature. **J. Mater. Chem. A Mater.**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 1174–1181, 2015.

- 27 LUO, J. *et al.* Cu<sub>2</sub>O Nanowire Photocathodes for Efficient and Durable Solar Water Splitting. **Nano Lett.**, [s. l.], v.16, n. 3, p. 1848–1857, 2016.
- 28 MCSHANE, C. M.; CHOI, K. S. Photocurrent Enhancement of N-Type Cu<sub>2</sub>O Electrodes Achieved by Controlling Dendritic Branching Growth. **J. Am. Chem. Soc.**, [s. l.], v. 131, n. 7, p. 2561–2569, 2009.
- 29 FERRER, M. M. *et al.* Quantitative Evaluation of the Surface Stability and Morphological Changes of Cu<sub>2</sub>O Particles. **Heliyon**, [s. l.], v. 5, n. 10, 2019.
- 30 SHYAMAL, S. *et al.* Development of Cu<sub>2</sub>O Thin Films under the Influence of Electrochemical Impedance: Applications in Improved Photoelectrochemical Water Reduction. **Electrochim. Acta**, [s. l.], v. 308, p. 384–391, 2019.
- 31 CHEN, Y. J. *et al.* The Cu/Cu<sub>2</sub>O Nanocomposite as a p-Type Transparent-Conductive-Oxide for Efficient Bifacial-Illuminated Perovskite Solar Cells. **J. Mater. Chem. C Mater.**, [s. l.], v. 6, n. 23, p. 6280–6286, 2018.
- 32 PANDA, R. *et al.* Pulsed Laser Deposited Cu<sub>2</sub>O/CuO Films as Efficient Photocatalyst. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 744, n. 8, 139080, 2022.
- 33 AKL, A. A. *et al.* Improving Microstructural Properties and Minimizing Crystal Imperfections of Nanocrystalline Cu<sub>2</sub>O Thin Films of Different Solution Molarities for Solar Cell Applications. **Mater. Sci. Semicond. Process**, [s. l.], v. 74, p. 183–192, 2018.
- 34 BAIG, F. *et al.* Effect of Anionic Bath Temperature on Morphology and Photo Electrochemical Properties of Cu<sub>2</sub>O Deposited by SILAR. **Mater. Sci. Semicond. Process**, [s. l.], v. 88, p. 35–39, 2018.
- 35 DEY, A. *et al.* Cu<sub>2</sub>O/CuO Heterojunction Catalysts through Atmospheric Pressure Plasma Induced Defect Passivation. **Appl. Surf. Sci.**, [s. l.], v. 541, 2021.
- 36 REYES-VALLEJO, O.; ESCORCIA-GARCIA, J.; SEBASTIAN, P. J. Effect of Complexing Agent and Deposition Time on Structural, Morphological, Optical and Electrical Properties of Cuprous Oxide Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition. **Mater. Sci. Semicond. Process**, [s. l.], v. 138, 2022.
- 37 HOSSAIN, M. A. *et al.* Controlled Growth of Cu<sub>2</sub>O Thin Films by Electrodeposition Approach. **Mater. Sci. Semicond. Process**, [s. l.], v. 63, p. 203–211, 2017.
- 38 BENGAS, R. *et al.* Electrochemical Synthesis of N-Type ZnS Layers on p-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO Heterojunctions with Different Deposition Temperatures. **RSC Adv.**, [s. l.], v. 9, n. 50, p. 29056–29069, 2019.
- 39 YANG, T. *et al.* Potentiostatic and Galvanostatic Two-Step Electrodeposition of Semiconductor Cu<sub>2</sub>O Films and Its Photovoltaic Application. **J Alloys Compd.**, [s. l.], v. 727, p. 14–19, 2017.



- 40 YANG, Y.; LI, Y.; PRITZKER, M. Control of Cu<sub>2</sub>O Film Morphology Using Potentiostatic Pulsed Electrodeposition. **Electrochim. Acta**, [s. l.], v. 213, p. 225–235, 2016.
- 41 PARACCHINO, A. *et al.* Synthesis and Characterization of High-Photoactivity Electrodeposited Cu<sub>2</sub>O Solar Absorber by Photoelectrochemistry and Ultrafast Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 116, n. 13, p. 7341–7350, 2012.
- 42 BRANDT, I. S. *et al.* Electrodeposition of Cu<sub>2</sub>O: Growth, Properties, and Applications. **Journal of Solid State Electrochemistry**, [s. l.], v. 21, n. 7, p. 1999–2020, 2017.
- 43 DERBAL, S.; BENAICHA, M. Insights on the Effect of Applied Potential on the Properties of Electrodeposited P-Type Cuprous Oxide (Cu<sub>2</sub>O) Thin Films. **J. Electron. Mater.**, [s. l.], v. 50, n. 9, p. 5134–5140, 2021.
- 44 WANG, C. *et al.* Optical and Photoelectrical Properties of Cu<sub>2</sub>O Films Electrodeposited at Different PH. **RSC Adv.**, [s. l.], v. 6, n. 6, p. 4422–4428, 2016.
- 45 HUANG, M. C. *et al.* Temperature Dependence on P-Cu<sub>2</sub>O Thin Film Electrochemically Deposited onto Copper Substrate. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 301, p. 369–377, 2014.
- 46 SAIGURU, S. S. *et al.* Influence of Deposition Time on the Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity of Cu<sub>2</sub>O Thin Films by Reactive Sputtering at Room Temperature. **Mater. Lett.**, [s. l.], v. 284, 2021.
- 47 BRANDT, I. S. *et al.* Substrate Effects and Diffusion Dominated Roughening in Cu<sub>2</sub>O Electrodeposition. **J. Appl. Phys.**, [s. l.], v. 118, n. 14, 2015.
- 48 KHASANAH, R. A. N. *et al.* Studies on the Substrate-Dependent Photocatalytic Properties of Cu<sub>2</sub>O Heterojunctions. **RSC Adv.**, [s. l.], v. 11, n. 9, p. 4935–4941, 2021.
- 49 BRANDT I. S. *et al.* Surface Roughness and Structure of Electrodeposited Cu<sub>2</sub>O Layers on Si Substrates. **Catalysis**, [s. l.], v. 54, p. 97–100, 2011.
- 50 GOLDEN, T. D. *et al.* Electrochemical deposition of copper (I) oxide films. **Chem. Mater.**, [s. l.], v. 8, n. 10, p. 2499–2504, 1996.
- 51 HAN, X.; HAN, K.; TAO, M. N-Type Cu<sub>2</sub>O by Electrochemical Doping with Cl. **Electrochemical and Solid-State Letters**, [s. l.], v. 12, n. 4, H89–H91, 2009.
- 52 AZEVEDO, J. *et al.* On the Stability Enhancement of Cuprous Oxide Water Splitting Photocathodes by Low Temperature Steam Annealing. **Energy Environ Sci.**, [s. l.], v. 7, n. 12, p. 4044–4052, 2014.
- 53 DUBALE, A. A. *et al.* A Highly Stable CuS and CuS-Pt Modified Cu<sub>2</sub>O/CuO Heterostructure as an Efficient Photocathode for the Hydrogen Evolution Reaction. **J. Mater. Chem. A Mater.**, [s. l.], v. 4, n. 6, p. 2205–2216, 2016.

- 54 ALTINDEMIR, G.; GUMUS, C. Cu<sub>2</sub>O Thin Films Prepared by Using Four Different Copper Salts at a Low Temperature: An Investigation of Their Physical Properties. **Mater Sci Semicond. Process.**, [s. l.], v. 107, 104805, 2020.
- 55 LAKSHMANAN, A.; ALEX, Z. C.; MEHER, S. R. Cu<sub>2</sub>O Thin Films Grown by Magnetron Sputtering as Solar Cell Absorber Layers. **Mater. Sci. Semicond. Process.**, [s. l.], v. 148, 106818, 2022.
- 56 FARHAD, S. F. U. *et al.* Pulsed Laser Deposition of Single Phase N- and p-Type Cu<sub>2</sub>O Thin Films with Low Resistivity. **Mater. Des.**, [s. l.], v. 193, 2020.
- 57 BICER, Y.; CHEHEHADE, G.; DINCER, I. Experimental Investigation of Various Copper Oxide Electrodeposition Conditions on Photoelectrochemical Hydrogen Production. **Int J. Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 42, n. 10, p. 6490–6501, 2017.
- 58 MAKHLOUF, H. *et al.* Study of Cu<sub>2</sub>O/ZnO Nanowires Heterojunction Designed by Combining Electrodeposition and Atomic Layer Deposition. **Appl. Surf. Sci.**, [s. l.], v. 426, p. 301–306, 2017.
- 59 DJOKIC, S. *Modern Aspects of Electrochemistry Electrodeposition and Surface Finishing: Fundamentals and Applications*, **Springer**, New York: 2014.
- 60 YANG, Y.; PRITZKER, M.; LI, Y. Electrodeposited P-Type Cu<sub>2</sub>O Thin Films at High PH for All-Oxide Solar Cells with Improved Performance. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 676, p. 42–53, 2019.
- 61 MOHARAM, M. M. *et al.* Potentiostatic Deposition of Cu<sub>2</sub>O Films as P-Type Transparent Conductors at Room Temperature. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 616, p. 760–766, 2016.
- 62 RAKHSHANI, A. E.; VARGHESE, J. Galvanostatic deposition of thin films of cuprous oxide. **Solar Energy Mat.**, [s. l.], v. 15, p. 237-248, 1987.
- 63 WANG, W. *et al.* PH -Dependence of Conduction Type in Cuprous Oxide Synthesized from Solution. **J. Appl. Phys.**, [s. l.], v. 107, n. 12, 2010.
- 64 MCSHANE, C. M.; CHOI, K. S. Junction Studies on Electrochemically Fabricated P-n Cu<sub>2</sub>O Homojunction Solar Cells for Efficiency Enhancement. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 14, n. 17, p. 6112–6118, 2012.
- 65 ISMAIL, W. *et al.* Impact of Substrate Type on the Surface and Properties of Electrodeposited Cu<sub>2</sub>O Nanostructure Films as an Absorber Layer for Solar Cell Applications. **Mater. Sci. Semicond. Process.**, [s. l.], v. 120, 2020.
- 66 LIU, Y. L. *et al.* The Structural and Optical Properties of Cu<sub>2</sub>O Films Electrodeposited on Different Substrates. **Semicond. Sci. Technol.**, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 44–49, 2005.

- 67 SHINAGAWA, T. *et al.* Annealing Effects and Photoelectric Properties of Single-Oriented Cu<sub>2</sub>O Films Electrodeposited on Au(111)/Si(100) Substrates. **J. Mater. Chem. A Mater.**, [s. l.], v. 1, n. 32, p. 9182–9188, 2013.
- 68 HAN, K.; TAO, M. Electrochemically Deposited P-n Homojunction Cuprous Oxide Solar Cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [s. l.], v. 93, n. 1, p. 153–157, 2009.
- 69 HSU, Y. K. *et al.* Fabrication of Homojunction Cu<sub>2</sub>O Solar Cells by Electrochemical Deposition. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 354, p. 8–13, 2015.
- 70 WEI, H. M. *et al.* Photovoltaic Efficiency Enhancement of Cu<sub>2</sub>O Solar Cells Achieved by Controlling Homojunction Orientation and Surface Microstructure. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 116, n. 19, p. 10510–10515, 2012.
- 71 YANG, Y. *et al.* Cu<sub>2</sub>O/CuO Bilayered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction. **Sci. Rep.**, [s. l.], v. 6, 2016.
- 72 MORALES-GUIO, C. G. *et al.* Hydrogen Evolution from a Copper(I) Oxide Photocathode Coated with an Amorphous Molybdenum Sulphide Catalyst. **Nat. Commun.**, [s. l.], v. 5, 2014.
- 73 AZEVEDO, J. *et al.* Tin Oxide as Stable Protective Layer for Composite Cuprous Oxide Water-Splitting Photocathodes. **Nano Energy**, [s. l.], v. 24, p. 10–16, 2016.
- 74 RESENDE, J. *et al.* Magnesium-Doped Cuprous Oxide (Mg:Cu<sub>2</sub>O) Thin Films as a Transparent p-Type Semiconductor. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, [s. l.], v. 213, n. 9, p. 2296–2302, 2016.
- 75 SIRIPALA, W.; JAYAKODY, J. R. P. Observation of n-type photoconductivity in electrodeposited copper oxide film electrodes in a photoelectrochemical cell. **Solar Energy Mat.**, [s. l.], v. 14, p. 23–27, 1986
- 76 LI, J. *et al.* Engineering of Optically Defect Free Cu<sub>2</sub>O Enabling Exciton Luminescence at Room Temperature. **Opt. Mater Express**, [s. l.], v. 3, n. 12, 2072, 2013.
- 77 FRAZER, L.; CHANG, K. B.; SCHALLER, R. D. *et al.* Vacancy Relaxation in Cuprous Oxide (Cu<sub>2-x</sub>O<sub>1-y</sub>). **J. Lumin.**, [s. l.], v. 183, p. 281–290, 2017.
- 78 HU, F. *et al.* Photostable Cu<sub>2</sub>O Photoelectrodes Fabricated by Facile Zn-Doping Electrodeposition. **Int J. Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 41, n. 34, p. 15172–15180, 2016.
- 79 CHENG, L.; TIAN, Y.; ZHANG, J. Construction of P-n Heterojunction Film of Cu<sub>2</sub>O/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Efficiently Photoelectrocatalytic Degradation of Oxytetracycline. **J. Colloid Interface Sci.**, [s. l.], v. 526, p. 470–479, 2018.

- 80 YU, L.; XIONG, L.; YU, Y. Cu<sub>2</sub>O Homojunction Solar Cells: F-Doped N-Type Thin Film and Highly Improved Efficiency. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 119, n. 40, p. 22803–22811, 2015.
- 81 MARATHEY, P. *et al.* Photoelectrochemical Characteristics of Electrodeposited Cuprous Oxide with Protective over Layers for Hydrogen Evolution Reactions. **Int. J. Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 46, n. 30, p. 16431–16439, 2021.
- 82 BEVERSKOG, B.; PUIGDOMENECH, I. Revised Pourbaix diagrams for copper at 25 to 300 C. **J. Elect. Soc.** [s. l.], v. 144, n. 10, p. 3476, 1997.
- 83 BEVERSKOG, B.; PUIGDOMENECH, I. Revised Pourbaix diagrams for Copper at 5-150 C **Swedish Nuclear Power Inspectorate**, [s. l.], (No. SKI-R--95-73), (1995).
- 84 GOLDEN, T. D. *et al.* M. G. Shumsky, Y. Zhou, R. A. VanderWerf, R. A. Van Leeuwen, J. A. Switzer, Electrochemical deposition of copper (I) oxide films. **Chem. Mater.**, [s. l.], v. 8, n. 10, p. 2499-2504, 1996.
- 85 WANG, L.; TAO, M. Fabrication and Characterization of P-n Homojunctions in Cuprous Oxide by Electrochemical Deposition. **Electrochemical and Solid-State Letters**, [s. l.], v. 10, n. 9, p. 248–250, 2007.
- 86 GARUTHARA, R.; SIRIPALA, W. Photoluminescence Characterization of Polycrystalline N-Type Cu<sub>2</sub>O Films. **J. Lumin.**, [s. l.], v. 121, n. 1, p. 173–178, 2006.
- 87 KAFI, F. S. B. *et al.* Fermi-Level Pinning and Effect of Deposition Bath PH on the Flat-Band Potential of Electrodeposited n-Cu<sub>2</sub>O in an Aqueous Electrolyte. **Phys. Status Solidi B Basic Res.**, [s. l.], v. 253, n. 10, p. 1965–1969, 2016.
- 88 PARACCHINO, A. *et al.* Highly Active Oxide Photocathode for Photoelectrochemical Water Reduction. **Nat. Mater.**, [s. l.], v. 10, n. 6, p. 456–461, 2011.
- 89 SHINAGAWA, T. *et al.* Controllable Growth Orientation of Ag<sub>2</sub>O and Cu<sub>2</sub>O Films by Electrocrystallization from Aqueous Solutions. **Cryst. Growth Des.**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 52–58, 2013.
- 90 WIJESUNDERA, R. P.; GUNAWARDHANA, L. K. A. D. D. S.; SIRIPALA, W. Electrodeposited Cu<sub>2</sub>O Homojunction Solar Cells: Fabrication of a Cell of High Short Circuit Photocurrent. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [s. l.], v. 157, p. 881–886, 2016.
- 91 YANG, Y. *et al.* Controllable Morphology and Conductivity of Electrodeposited Cu<sub>2</sub>O Thin Film: Effect of Surfactants. **ACS Appl. Mater Interfaces**, [s. l.], v. 6, n. 24, p. 22534–22543, 2014.
- 92 WU, W. *et al.* Orientation and Grain Shape Control of Cu<sub>2</sub>O Film and the Related Properties. **Electrochim. Acta**, [s. l.], n. 176, p. 59–64, 2015.

- 93 HEINEMANN, M.; EIFERT, B.; HEILIGER, C. Band Structure and Phase Stability of the Copper Oxides Cu<sub>2</sub>O, CuO, and Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. **Phys. Rev. B Condens. Matter Mater Phys.**, [s. l.], v. 87, n. 11, 2013.
- 94 CHEN, K. *et al.* Polymorphic Crystallization of Cu<sub>2</sub>O Compound. **Cryst. Eng. Comm.**, [s. l.], v. 16, n. 24, p. 5257–5267, 2014.
- 95 YU, W. L. *et al.* Diversity of Electronic Transitions and Photoluminescence Properties of p-Type Cuprous Oxide Films: A Temperature-Dependent Spectral Transmittance Study. **J. Appl. Phys.**, [s. l.], v. 117, n. 4, 2015.
- 96 JEONG, C. Y. *et al.* Investigation of the Charge Transport Mechanism and Subgap Density of States in P-Type Cu<sub>2</sub>O Thin-Film Transistors. **Appl. Phys. Lett.**, [s. l.], v. 102, n. 8, 2013.
- 97 SIOL, S. *et al.* Band Alignment Engineering at Cu<sub>2</sub>O/ZnO Heterointerfaces. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, [s. l.], v. 8, n. 33, p. 21824–21831, 2016.
- 98 WICK, R.; TILLEY, S. D. Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion with Cu<sub>2</sub>O. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 119, n. 47, p. 26243–26257, 2015.
- 99 FRENCH, M. *et al.* Electronic Band Structure of Cu<sub>2</sub>O by Spindensity Functional Theory. **Journal of Physics Condensed. Matter.**, [s. l.], v. 21, n. 1, 2009.
- 100 SCANLON, D. O.; WATSON, G. W. Undoped N-Type Cu<sub>2</sub>O: Fact or Fiction? **Journal of Physical Chemistry Letters**, [s. l.], v. 1, n. 17, p. 2582–2585, 2010.
- 101 TILLEY, R. J. D. Defects in solids. **John Wiley & Sons**: New Jersey, 2008.
- 102 MESSAOUDI, O. *et al.* Structural, Morphological and Electrical Characteristics of Electrodeposited Cu<sub>2</sub>O: Effect of Deposition Time. **Appl. Surf. Sci.**, [s. l.], v. 366, p. 383–388, 2016.
- 103 BRANDT, I. S. *et al.* Structural and Optical Properties of Cu<sub>2</sub>O Crystalline Electrodeposited Films. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 562, p. 144–151, 2014.
- 104 CHEN, D. *et al.* Enhancing Light Harvesting and Charge Separation of Cu<sub>2</sub>O Photocathodes with Spatially Separated Noble-Metal Cocatalysts towards Highly Efficient Water Splitting. **J. Mater. Chem. A Mater**, [s. l.], v. 6, n. 41, p. 20393–20401, 2018.
- 105 YILMAZ, M. *et al.* Probing the Electronic and Geometric Structures of Photoactive Electrodeposited Cu<sub>2</sub>O Films by X-Ray Absorption Spectroscopy. **J. Catal.**, [s. l.], v. 389, p. 483–491, 2020.
- 106 SOLACHE-CARRANCO, H. *et al.* Photoluminescence and X-Ray Diffraction Studies on Cu<sub>2</sub>O. **J. Lumin.**, [s. l.], v. 129 n. 12, p. 1483–1487, 2009.

- 107 FRAZER, L. *et al.* Evaluation of Defects in Cuprous Oxide through Exciton Luminescence Imaging. **J. Lumin.**, [s. l.], v. 159, p. 294–302, 2015.
- 108 KOIRALA, S. *et al.* Relaxation of Localized Excitons by Phonon Emission at Oxygen Vacancies in Cu<sub>2</sub>O. **J. Lumin.**, [s. l.], v. 155, p. 65–69, 2014.
- 109 SOON, A. *et al.* Native Defect-Induced Multifarious Magnetism in Nonstoichiometric Cuprous Oxide: First-Principles Study of Bulk and Surface Properties of Cu<sub>2</sub>-ΔO. **Phys Rev B Condens. Matter Mater. Phys.**, [s. l.], v. 79, n. 3, 2009.
- 110 PAN, L. *et al.* Boosting the Performance of Cu<sub>2</sub>O Photocathodes for Unassisted Solar Water Splitting Devices. **Nat. Catal.**, [s. l.], v. 1, n. 6, p. 412–420, 2018.
- 111 MARTINEZ-SAUCEDO, G. *et al.* Photoluminescence of Cu<sub>2</sub>O Nanostructured in Stressed Thin Films Induced by Temperature. **J. Lumin.**, [s. l.], v. 215, 2019.
- 112 CARETTI, M. *et al.* Transparency and Morphology Control of Cu<sub>2</sub>O Photocathodes via an in Situ Electroconversion. **ACS Energy Lett.**, [s. l.], p. 1618–1625, 2022.
- 113 PASTRIAN, F. A. C. *et al.* Why Could the Nature of Surface Facets Lead to Differences in the Activity and Stability of Cu<sub>2</sub>O-Based Electrocatalytic Sensors? **ACS Catal.**, [s. l.], v. 8, n. 7, p. 6265–6272, 2018.
- 114 GÜNERI, E. *et al.* The Effect of Cu<sub>2</sub>O Layer on Characteristic Properties of N-CdS/p-Cu<sub>2</sub>O Heterojunction. **J. Mol. Struct.**, [s. l.], n. 1241, 2021.
- 115 BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Photoelectrocatalysis on Semiconductors: From the Fundamentals to Its Conformation at the Nanoscale Level. **Quimica Nova**, [s. l.], p. 326–339, 2018.
- 116 SIEGFRIED, M. J.; CHOI, K. S. Directing the Architecture of Cuprous Oxide Crystals during Electrochemical Growth. **Angewandte Chemie**, [s. l.], v. 44, n. 21, p. 3218–3223, 2005.
- 117 Y. ZHOU, J. A. SWITZER, Electrochemical deposition and microstructure of copper (I) oxide films. **Scripta Materialia**, [s. l.], v. 38, n. 11, p. 1731-1738, 1998.
- 118 MINAMI, T.; YAMAZAKI, J.; MIYATA, T. Efficiency Enhanced Solar Cells with a Cu<sub>2</sub>O Homojunction Grown Epitaxially on P-Cu<sub>2</sub>O:Na Sheets by Electrochemical Deposition. **MRS Commun.**, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 416–420, 2016.
- 119 SWITZER, J. A.; KOTHARI, H. M.; BOHANNAN, E. W. Thermodynamic to Kinetic Transition in Epitaxial Electrodeposition. **Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 106, n. 16, p. 4027–4031, 2002.
- 120 RAKHSHANI, A. E.; VARGHESE, J. Surface Texture in Electrodeposited Films of Cuprous Oxide. **J. Mater. Sci.**, [s. l.], v. 23, p. 3847-3853, 1988.
- 121 LEE, J.; TAK, Y. Epitaxial Growth of Cu<sub>2</sub>O (111) Electrodeposition. **Electrochemical and Solid State Letters**, [s. l.], v. 2, n. 11, p. 559, 1999.

- 122 ZHANG, Z. *et al.* The Effect of Complexing Agents on the Oriented Growth of Electrodeposited Microcrystalline Cuprous Oxide Film. **Mater Res Bull.**, [s. l.], v. 47, n. 9, p. 2561–2565, 2012.
- 123 SHANG, Y.; GUO, L. Facet-Controlled Synthetic Strategy of Cu<sub>2</sub>O-Based Crystals for Catalysis and Sensing. **Advanced Science**, [s. l.], v. 2, 2015.
- 124 IGNATIEV, A. *et al.* Nanostructured Thin Solid Oxide Fuel Cells with High Power Density. **Dalton Transactions**, [s. l.], n. 40, p. 5501–5506, 2008.
- 125 MCSHANE, C. M.; SIRIPALA, W. P.; CHOI, K. S. Effect of Junction Morphology on the Performance of Polycrystalline Cu<sub>2</sub>O Homojunction Solar Cells. **Journal of Physical Chemistry Letters**, [s. l.], v. 1, n. 18, p. 2666–2670, 2010.
- 126 SIEGFRIED, M. J.; CHOI, K. S. Elucidating the Effect of Additives on the Growth and Stability of Cu<sub>2</sub>O Surfaces via Shape Transformation of Pre-Grown Crystals. **J. Am. Chem. Soc.**, [s. l.], v. 128, n. 32, p. 10356–10357, 2006.
- 127 SIEGFRIED, M. J.; CHOI, S. Electrochemical Crystallization of Cuprous Oxide with Systematic Shape Evolution. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 16, n. 19, p. 1743–1746, 2004.
- 128 ZHENG, Z. *et al.* Crystal Faces of Cu<sub>2</sub>O and Their Stabilities in Photocatalytic Reactions. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 113, n. 32, p. 14448–14453, 2009.
- 129 MIZUNO, K. *et al.* Structural and Electrical Characterizations of Electrodeposited P-Type Semiconductor Cu<sub>2</sub>O Films. **J. Electrochem. Soc.**, [s. l.], v. 152, n. 4, p. 179, 2005.
- 130 WANG, L. C. *et al.* Electrodeposited Copper Oxide Films: Effect of Bath PH on Grain Orientation and Orientation-Dependent Interfacial Behavior. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 515, n. 5, p. 3090–3095, 2007.
- 131 ANDRÉS, J. *et al.* Effects of Surface Stability on the Morphological Transformation of Metals and Metal Oxides as Investigated by First-Principles Calculations. **Nanotechnology**, [s. l.], v. 26, n. 40, 2015.
- 132 Wulff, G. XXV. Zur frage der geschwindigkeit des wachstums und der auflösung der krystallflächen. **Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials**, [s. l.], v. 34, p. 449-530, 1901.
- 133 BARMPARIS, G. D. *et al.* Nanoparticle Shapes by Using Wulff Constructions and First-Principles Calculations. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, [s. l.], p. 361–368, 2015.
- 134 TRAN, R. *et al.* Data Descriptor: Surface Energies of Elemental Crystals. **Sci Data**, [s. l.], v. 3, 2016.

- 135 BOLES, M. A. *et al.* The Surface Science of Nanocrystals. *Nature Materials*. **Nature**, [s. l.], p. 141–153, 2016.
- 136 HUANG, W. C. *et al.* Synthesis of Cu<sub>2</sub>O Nanocrystals from Cubic to Rhombic Dodecahedral Structures and Their Comparative Photocatalytic Activity. **J. Am. Chem. Soc.**, [s. l.], 2012, v. 134, n. 2, p. 1261–1267, 2012.
- 137 VAN DE KROL, R.; GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical Hydrogen Production. **Electronic Materials: Science & Technology**, [s. l.], 2011.
- 138 GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, [s. l.], v.414, p. 338–344, 2001.
- 139 PAN, L. *et al.* Cu<sub>2</sub>O Photocathodes with Band-Tail States Assisted Hole Transport for Standalone Solar Water Splitting. **Nat. Commun.**, [s. l.], v. 11, n. 1, 2020.
- 140 NISHI, Y.; MIYATA, T.; MINAMI, T. Electrochemically Deposited Cu<sub>2</sub>O Thin Films on Thermally Oxidized Cu<sub>2</sub>O Sheets for Solar Cell Applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [s. l.], v. 155, p. 405–410, 2016.
- 141 ELFADILL, N. G. *et al.* Preparation of P-Type Na-Doped Cu<sub>2</sub>O by Electrodeposition for a p-n Homojunction **Thin Film Solar Cell**. **Semicond. Sci. Technol.**, [s. l.], v. 31, n. 6, 2016.
- 142 DUBALE, A. A. *et al.* Heterostructured Cu<sub>2</sub>O/CuO Decorated with Nickel as a Highly Efficient Photocathode for Photoelectrochemical Water Reduction. **J. Mater Chem. A Mater**, [s. l.], v. 3, n. 23, p. 12482–12499, 2015.
- 143 SCHEIER, M. *et al.* Efficient and Selective Carbon Dioxide Reduction on Low Cost Protected Cu<sub>2</sub>O Photocathodes Using a Molecular Catalyst. **Energy Environ Sci.**, [s. l.], vol. 8, n. 3, p. 855–861, 2015.
- 144 SZANIAWSKA, E. *et al.* Reduction of Carbon Dioxide at Copper(I) Oxide Photocathode Activated and Stabilized by over-Coating with Oligoaniline. **Electrochim. Acta**, [s. l.], v. 265, p. 400–410, 2018.
- 145 KOIKI, B. A. *et al.* Cu<sub>2</sub>O on Anodised TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: A Heterojunction Photoanode for Visible Light Assisted Electrochemical Degradation of Pharmaceuticals in Water. **Electrochim. Acta**, [s. l.], v. 340, 2020.
- 146 PEERAKIATKHAJOHN, P. *et al.* Bifunctional Photoelectrochemical Process for Humic Acid Degradation and Hydrogen Production Using Multi-Layered p-Type Cu<sub>2</sub>O Photoelectrodes with Plasmonic Au@TiO<sub>2</sub>. **J. Hazard Mater.**, [s. l.], v. 402, 2021.
- 147 LU, Y. *et al.* Significant Tetracycline Hydrochloride Degradation and Electricity Generation in a Visible-Light-Driven Dual Photoelectrode Photocatalytic Fuel Cell Using BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> NT Photoanode and Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> NT Photocathode. **Electrochim. Acta**, [s. l.], v. 320, 2019.



- 148 WU, L. *et al.* Photoelectrochemical Stability of Electrodeposited Cu<sub>2</sub>O Films. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 114, n. 26, p. 11551–11556, 2010.
- 149 LAHMAR, H. *et al.* Effect of the Thickness of the ZnO Buffer Layer on the Properties of Electrodeposited P-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO/n-AZO Heterojunctions. **RSC Adv.**, [s. l.], v. 6, n. 73, p. 68663–68674, 2016.
- 150 WU, H. *et al.* Pulse Electrodeposited Amorphous Tunnel Layer Stabilises Cu<sub>2</sub>O for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting under Visible-Light Irradiation. **J. Mater. Chem. A Mater.**, [s. l.], v. 8, n. 11, p. 5638–5646, 2020.
- 151 SHYAMAL, S. *et al.* Eu Modified Cu<sub>2</sub>O Thin Films: Significant Enhancement in Efficiency of Photoelectrochemical Processes through Suppression of Charge Carrier Recombination. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 335, p. 676–684, 2018.
- 152 HILL-PASTOR, L. *et al.* Study of the Effects of NaCl or NaOH as Sodium Dopant Precursors in P-Type Nanocrystalline Cu<sub>2</sub>O Thin Films. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [s. l.], v.109, 2020.
- 153 MARKOSE, K. *et al.* Novel Boron-Doped p-Type Cu<sub>2</sub>O Thin Films as a Hole-Selective Contact in c-Si Solar Cells. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, [s. l.], v. 12, n. 11, p. 12972–12981, 2020.
- 154 RAVICHANDIRAN, C. *et al.* The Effect of Rare Earth Nd<sup>3+</sup>-doping on Physical Characteristics of Cu<sub>2</sub>O Thin Films Derived by Electrodeposition Technique. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 683, p. 82–89, 2019.
- 155 CHEN, T. *et al.* Identification of Copper(II)–Lactate Complexes in Cu<sub>2</sub>O Electrodeposition Baths: Deprotonation of the  $\alpha$ -Hydroxyl Group in Highly Concentrated Alkaline Solution. **J. Electrochem. Soc.**, [s. l.], v. 165, n. 10, p. 444–451, 2018.
- 156 BIJANI, S. *et al.* Study of the Nucleation and Growth Mechanisms in the Electrodeposition of Micro- and Nanostructured Cu<sub>2</sub>O Thin Films. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 115, n. 43, p. 21373–21382, 2011.
- 157 CHEN, T. *et al.* Determination of Stability Constants of Copper(II)–Lactate Complexes in Cu<sub>2</sub>O Electrodeposition Baths by UV-Vis Absorption Spectra Factor Analysis. **J. Electrochem. Soc.**, [s. l.], v. 166, n. 15, p. 761–767, 2019.
- 158 TOBY, B. H. EXPGUI, a Graphical User Interface for GSAS Applied Crystallography EXPGUI, a Graphical User Interface for GSAS. **J. Appl. Cryst.**, [s. l.], v. 34, p. 210–213, 2001.
- 159 TOBY, B. H.; VON DREELE, R. B. GSAS-II: The Genesis of a Modern Open-Source All Purpose Crystallography Software Package. **J. Appl. Crystallogr.**, [s. l.], v. 46, n. 2, p. 544–549, 2013.

- 160 MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. **J. Appl. Crystallogr.**, [s. l.], v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011.
- 161 GUO, L. *et al.* Island growth in electrodeposition. **J Phys D Appl Phys.**, [s. l.], v. 44, 2011
- 162 SCHMICKLER, W.; SANTOS, E. Interfacial electrochemistry, **Springer**: Berlin, Heidelberg, 2010.
- 163 LIU, S. J.; HUANG, H.; WOO, C. H. Schwoebel-Ehrlich Barrier: From Two to Three Dimensions. **Appl. Phys. Lett.**, [s. l.], v. 80, n. 18, p. 3295–3297, 2002.
- 164 HERZOG, A. *et al.* Operando Investigation of Ag-Decorated Cu<sub>2</sub>O Nanocube Catalysts with Enhanced CO<sub>2</sub> Electroreduction toward Liquid Products. **Angewandte Chemie**, [s. l.], v. 60, n. 13, p. 7426–7435, 2021.
- 165 WERNER, H. B.; KHAN, A. A. Ruffle-Type Compounds. IV. SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> and a Comparison with other Ruffle-Type Structures, **Acta Cryst. B**, [s. l.], v. 27, p. 2133–2139, 1971.
- 166 WANG, L. C. *et al.* Electrodeposited Copper Oxide Films: Effect of Bath PH on Grain Orientation and Orientation-Dependent Interfacial Behavior. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 515, n. 5, p. 3090–3095, 2007.
- 167 SIEGFRIED, M. J.; CHOI, K. S. Electrochemical Crystallization of Cuprous Oxide with Systematic Shape Evolution. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 16, n. 19, p. 1743–1746, 2004.
- 168 DAWSON, P.; HARGREAVE, M. M.; WILKINSON, G. R. The dielectric and lattice vibrational spectrum of cuprous oxide. **J. Phys. Chem. Solids**, [s. l.], v. 34, n. 12, p. 2201–2208, 1973.
- 169 REIMANN, K.; SYASSEN, K. Raman Scattering and Photoluminescence in Cu<sub>2</sub>O under hydrostatic pressure. **Phys. Rev. B**, [s. l.], v. 39, n.15, p.11113, 1989.
- 170 REYDELLET, J.; BALKANSKI, M.; TRIVICH, D. Light Scattering and Infrared Absorption in Cuprous Oxide. **Phys. Stat. Sol. (b)**, [s. l.], v.52, n. 1, p.175–185, 1972.
- 171 SANDER, T. *et al.* Correlation of Intrinsic Point Defects and the Raman Modes of Cuprous Oxide. **Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.**, [s. l.], v. 90, n. 4, 2014.
- 172 Wallace, D. C.; CALLEN, H. Thermodynamics of crystals. **Am. J. Phys.**, [s. l.], v. 40, n.11, p. 1718–1719, 1972
- 173 MILLER, B. *et al.* Tuning the Fröhlich Exciton-Phonon Scattering in Monolayer MoS<sub>2</sub>. **Nat. Commun.**, [s. l.], v. 10, n. 1, 2019.
- 174 JOCHYM, P. T.; ŁAZEWSKI, J.; SZUSZKIEWICZ, W. Phonon Mode Potential and Its Contribution to Anharmonism. **Sci. Rep.**, [s. l.], v. 10, n. 1, 2020.

- 175 POWELL, D. *et al.* Raman-Scattering Study of Ion-Implantation-Produced Damage in Cu<sub>2</sub>O. **Phys. Rev. B**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 20, 1975.
- 176 CARABATOS, C.; PREVOT, B. C. Rigid Ion Model Lattice Dynamics of Cuprite (Cu<sub>2</sub>O). **Phys. Stat. Sol.**, [s. l.], v. 44, n. 2, p.701-712, 1971.
- 177 COMPAAN, A.; CUMMIS, H. Z. Raman scattering, luminescence, and exciton-phonon coupling in Cu<sub>2</sub>O. **Phys. Rev. B**, [s. l.], v. 6, n. 12, 4753, 1972.
- 178 FRÖHLICH, H. Electrons in Lattice Fields. **Adv. Phys.**, [s. l.], v. 3, n. 11, p. 325–361, 1954.
- 179 YU, W. *et al.* Enhanced Fröhlich Interaction of Semiconductor Cuprous Oxide Films Determined by Temperature-Dependent Raman Scattering and Spectral Transmittance. **Journal of Raman Spectroscopy**, [s. l.], v. 44, n. 1, p. 142–146, 2013.
- 180 AGEKYAN, V. T. Spectroscopic Properties of Semiconductor Crystals with Direct Forbidden Energy Gap. **Phys. Stat. Sol. (a)**, [s. l.], v. 43, n. 1, p.11-42, 1977.
- 181 RAMANA, C. V.; SMITH, R. J.; HUSSAIN, O. M. Grain Size Effects on the Optical Characteristics of Pulsed-Laser Deposited Vanadium Oxide Thin Films. **Physica Status Solidi A Appl. Res.**, [s. l.], v. 199, n. 1, R4-R6, 2003.
- 182 KHALLAF, H.; OLADEJI, I. O.; CHOW, L. Optimization of Chemical Bath Deposited CdS Thin Films Using Nitritotriacetic Acid as a Complexing Agent. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 516, n. 18, p. 5967–5973, 2008.
- 183 KHAMMAR, M. *et al.* Crystallite Size and Intrinsic Strain Contribution in Band Gap Energy Redshift of Ultrasonic-Sprayed Kesterite CZTS Nanostructured Thin Films. **Appl. Phys. A Mater. Sci. Process**, [s. l.], v.126, n. 6, 2020.
- 184 WANG, P. *et al.* Temperature Sensitive Optical Properties of Exciton and Room-Temperature Visible Light Emission from Disordered Cu<sub>2</sub>O Nanowires. **RSC Adv.**, [s. l.], v. 4, n. 71, p. 37542–37546, 2014.
- 185 HU, C. L. *et al.* First-Principles Calculations of Ethanethiol Adsorption and Decomposition on GaN (0 0 0 1) **Surface. Appl. Surf. Sci.**, [s. l.], v. 254, n. 20, p. 6514–6520, 2008.
- 186 TAKAHATA, M.; NAKA, N. Photoluminescence Properties of the Entire Excitonic Series in Cu<sub>2</sub>O. **Phys. Rev. B**, [s. l.], v. 98, n. 19, 2018.
- 187 STEINHAEUER, S. *et al.* Rydberg Excitons in Cu<sub>2</sub>O Microcrystals Grown on a Silicon Platform. **Commun. Mater.**, [s. l.], 2020, v. 1, n. 1, 2020.
- 188 RAVICHANDRAN, K. *et al.* Thickness Dependence of FTO Over-Layer on Properties of FTO/FZO Bilayer. **Materials and Manufacturing Processes**, [s. l.], v. 28, n. 12, p. 1322–1326, 2013.

- 189 CHEN, C. *et al.* Defect-Related Optical Bandgap Narrowing and Visible Photoluminescence of Hydrothermal-Derived SnO<sub>2</sub> Nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [*s. l.*], v. 28, n. 24, p. 18603–18609, 2017.
- 190 GELDERMAN, K.; LEE, L.; DONNE, S. W. Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott-Schottky Equation. **J. Chem. Educ.**, [*s. l.*], v. 84, n. 4, p. 685, 2007.
- 191 ZHANG, Z.; WANG, P. Highly Stable Copper Oxide Composite as an Effective Photocathode for Water Splitting via a Facile Electrochemical Synthesis Strategy. **J. Mater. Chem.**, [*s. l.*], v. 22, n. 6, p. 2456–2464, 2012.
- 192 MAMANI, N. C. *et al.* On the Nature of the Room Temperature Ferromagnetism in Nanoparticulate Co-Doped ZnO Thin Films Prepared by EB-PVD. **J. Alloys Compd.**, [*s. l.*], v. 695, p. 2682–2688, 2017.
- 193 LAIDOUDI, S. *et al.* Growth and Characterization of Electrodeposited Cu<sub>2</sub>O Thin Films. **Semicond Sci Technol.**, [*s. l.*], v. 28, n. 11, 2013.
- 194 CABALLERO-BRIONES, F. *et al.* Direct Observation of the Valence Band Edge by in Situ ECSTM-ECTS in p-Type Cu<sub>2</sub>O Layers Prepared by Copper Anodization. **Journal of Physical Chemistry C**, [*s. l.*], v. 113, n. 3, p. 1028–1036, 2009.
- 195 FABBRI, E. *et al.* Developments and Perspectives of Oxide-Based Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction. **Catalysis Science and Technology**, [*s. l.*], p. 3800–3821, 2014.