



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE
MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA
DE MATERIAIS**

FRANCISCO GILVANE SAMPAIO DE OLIVEIRA

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E
ÓPTICA DE FILMES DE ZnO e Co/ZnO PRODUZIDOS POR
ELETRODEPOSIÇÃO**

FORTALEZA

2017

FRANCISCO GILVANE SAMPAIO DE OLIVEIRA

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E ÓPTICA
DE FILMES DE ZnO e Co/ZnO PRODUZIDOS POR
ELETRODEPOSIÇÃO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

-
- O47c Oliveira, Gilvane Sampaio de.
 Caracterização estrutural, morfológica e óptica de filmes de ZnO e Co/ZnO produzidos
 por eletrodeposição / Francisco Gilvane Sampaio de Oliveira. – 2017.
 81 f.: il. color.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Pro-
 grama de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2017.
 Orientação: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos
1. Eletrodeposição. 2. semicondutores. 3. filmes finos. 4. ZnO. I. Título.

CDD:620.11

FRANCISCO GILVANE SAMPAIO DE OLIVEIRA

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E ÓPTICA
DE FILMES DE ZnO e Co/ZnO PRODUZIDOS POR
ELETRODEPOSIÇÃO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Aprovada em 17/02/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Sales Ávila Cavalcante
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

*Aos meus pais, José Raimundo e Joana, pelo
incentivo, apoio e carinho durante esses
anos e por não medirem esforços para que
esta etapa se concretizasse.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por iluminar meus passos durante a caminhada e por ter me dado saúde.

Aos meus pais José Raimundo de Oliveira e Joana Viera Sampaio de Oliveira, por sempre me incentivar a estudar, e por me ajudar em todos os momentos bons e difíceis e por estar sempre ao meu lado me apoiando.

Aos meus irmãos Francisco Sampaio e Joalice Sampaio pelo apoio, incentivo e carinho, mesmo estando longe.

À minha Madrinha Lúcia, pelo apoio e incentivo no início de tudo lá em Quixadá e por sempre ter acreditado e me apoiado mesmo em momentos difíceis.

Ao meu orientador, Prof. Igor Frota de Vasconcelos, pela paciência, orientação e conhecimento repassado durante o trabalho e as disciplinas e pela confiança que depositou em mim.

Ao Prof. Francisco Sales Ávila Cavalcante da Universidade Estadual do Ceará e ao Prof. Pedro de Lima Neto pela disponibilidade em participar da banca examinadora desta dissertação.

Aos meus colegas de laboratório Thiago Ribeiro, Kleyton Jânio, Maurício Pereira, Antônio Paulo e Iran Sousa pela parceria de sempre e pela amizade.

Ao meu companheiro de pesquisa Luis Paulo, pelo apoio e disponibilidade em sempre ajudar.

Aos meus colegas de apartamento, Borges Tavares por me apresentar o programa e Raimundo Ivan pelo incentivo e apoio.

Aos colegas de mestrado, Stefane, Williane, Renê, Marlizia e Ticiane.

À Universidade Federal do Ceará, ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais.

Ao Laboratório de Raio-X, à Central Analítica e ao Laboratório de Filmes Finos pela disponibilidade e realização das medidas apresentadas no trabalho.

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão, pela disponibilidade dos potenciostatos para crescimento dos filmes.

À CAPES, pelo apoio financeiro através de bolsa de mestrado, que foi de suma importância para minha estadia em Fortaleza e realização deste trabalho.

RESUMO

Filmes semicondutores de óxido de zinco puro e dopado com cobalto foram produzidos por eletrodeposição potenciostática. Filmes de ZnO puro foram produzidos com três de potenciais de redução ($-0,9$ V, $-1,0$ V e $-1,1$ V) e por três intervalos de tempo (10 min, 30 min e 60 min). Filmes de ZnO dopado com cobalto foram eletrodepositados com três concentrações de cobalto em solução (5%, 10% e 15%) por 10 min e 30 min. As técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no ultravioleta-visível foram utilizadas para estudar as características estruturais, morfológica e ópticas dos filmes. Resultados de difração de raios-x mostraram que o processo de eletrodeposição produziu filmes de ZnO com estrutura hexagonal do tipo wurtzita em todos os filmes estudados. A ausência de fases referentes ao cobalto em filmes dopados indica que a dopagem foi bem sucedida. Não foi observada variação relevante nos parâmetros de rede dos filmes. Em todos os filmes de ZnO e Co/ZnO é observado crescimento preferencial ao longo do plano (0002) da estrutura hexagonal. As análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram que os filmes apresentam uma morfologia geral de nanobastões de perfil hexagonal. Também foi verificado que os potenciais de redução influenciaram diretamente a morfologia e espessura dos filmes. Os *gaps* de energia foram calculados pelo métodos de Tauc a partir de medidas de espectroscopia no ultravioleta-visível. As energias de *gap* dos filmes de ZnO diminuíram com o aumento da espessura dos filme, independentemente do tempo ou do potencial de deposição, em razão da maior quantidade de defeitos cristalinos acumulados em filmes mais espessos que introduzem níveis de energia dentro do *gap*. Filmes de Co/ZnO depositados por 10 min não apresentaram variação do *gap* como função da concentração de cobalto. Ao contrário, os filmes depositados por 30 min apresentaram uma leve redução do *gap* com o aumento da concentração de cobalto. Esse achado pode ser atribuído à presença de íons de cobalto em posições intersticiais da rede do ZnO que criam estados doadores de elétrons dentro do *gap* e próximos à banda de condução.

Palavras-chave: Eletrodeposição, semicondutores, filmes finos, ZnO, dopagem.

ABSTRACT

Semiconducting films of pure and cobalt-doped zinc oxide were produced by potentiostatic electrodeposition. Pure ZnO films were produced with three reduction potentials (-0.9 V, -1.0 V and -1.1 V) and for three time intervals (10 min, 30 min and 60 min). Cobalt-doped ZnO films were electrodeposited with three concentrations of cobalt in solution (5%, 10% and 15%) for 10 min and 30 min. The techniques of X-ray diffraction, scanning electron microscopy and ultraviolet-visible spectroscopy were used to study the structural, morphological and optical characteristics of the films. Results of X-ray diffraction showed that the electrodeposition process produced ZnO films with a hexagonal wurtzite-like structure in all films studied. The absence of cobalt phases in doped films indicates that doping was successful. No relevant variation was observed in the lattice parameters of the films. In all ZnO and Co/ZnO films, preferential growth is observed along the plane (0002) of the hexagonal structure. Scanning electron microscopy analyzes showed that the films have a general morphology of hexagonal nanorods. It was also verified that the reduction potentials directly influenced the morphology and thickness of the films. Energy gaps were calculated by Tauc's method from ultraviolet-visible spectroscopy measurements. The energy gap of ZnO films decreased with increasing film thickness, regardless of time or deposition potential, due to the greater amount of crystalline defects accumulated in thicker films that introduce energy levels within the gap. Co/ZnO films deposited for 10 min showed no variation of gap as a function of cobalt concentration. In contrast, the films deposited for 30 min showed a slight gap reduction with increasing cobalt concentration, which can be attributed to the presence of cobalt ions in interstitial sites within the ZnO structure. These ions create donor states inside the gap and close to the conduction band.

Keywords: Electrodeposition, semiconductors, thin films, ZnO, doping.

LISTA DE FIGURAS

2.1	Estrutura de bandas de energia.	4
2.2	Transições eletrônicas em semicondutores.	7
2.3	Ligações químicas no silício.	9
2.4	Estrutura wurtzita do ZnO.	11
2.5	Montagem básica de uma célula eletrolítica.	14
2.6	Representação da dupla camada proposta por Helmholtz.	17
2.7	Representação do modelo de dupla camada proposto por Gouy-Chapman.	18
2.8	Representação do modelo de dupla camada proposto por Stern.	18
2.9	Voltagrama linear.	19
2.10	Esquema da lei de Bragg da difração de raios-X.	22
2.11	Exemplo de determinação do <i>gap</i> de um filme semicondutor utilizando o método de Tauc.	26
3.1	Célula eletroquímica utilizada nas deposições.	28
4.1	Voltamogramas lineares de redução obtidos a partir das soluções.	31
4.2	Difratogramas de raios-X do pó comercial de ZnO e do substrato FTO.	33
4.3	Difratogramas de raios-X dos filmes de ZnO eletrodepositados por 60 min com vários potenciais.	34
4.4	Difratogramas de raios-X dos filmes de ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por vários tempos de deposição.	35
4.5	Difratogramas de raios-X dos filmes de Co/ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por 10 min com várias concentrações de cobalto na solução.	37
4.6	Difratogramas de raios-X dos filmes de Co/ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por 30 min com várias concentrações de cobalto na solução.	38
4.7	Micrografia do substrato condutor FTO utilizado nas deposições.	39
4.8	Micrografias dos filmes de ZnO eletrodepositados por 60 min com vários potenciais.	41
4.9	Micrografias dos filmes de ZnO eletrodepositados com $E = -0.9$ V por vários tempos de deposição.	43
4.10	Micrografias dos filmes de Co/ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por 10 min com várias concentrações de cobalto na solução.	45
4.11	Micrografias dos filmes de Co/ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por 30 min com várias concentrações de cobalto na solução.	46
4.12	Espectros de absorção no UV-Vis de filmes de ZnO eletrodepositados por 60 min com vários potenciais.	48
4.13	Gráficos de Tauc para filmes de ZnO eletrodepositados por 60 min com vários potenciais.	49

4.14	Espectros de absorção no UV-Vis de filmes de ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por vários tempos de deposição.	50
4.15	Gráficos de Tauc de filmes de ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por vários tempos de deposição.	50
4.16	Espectros de absorção no UV-Vis dos filmes de Co/ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por 10 min com várias concentrações de cobalto na solução.	51
4.17	Gráficos de Tauc de filmes de Co/ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por 10 min com várias concentrações de cobalto na solução.	52
4.18	Espectros de absorção no UV-Vis dos filmes de Co/ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por 30 min com várias concentrações de cobalto na solução.	53
4.19	Gráficos de Tauc de filmes de Co/ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por 30 min com várias concentrações de cobalto na solução.	54

LISTA DE TABELAS

3.1	Reagentes utilizados.	27
4.1	Parâmetros estruturais dos filmes de ZnO eletrodepositados obtidos por DRX.	36
4.2	Parâmetros estruturais dos filmes de Co/ZnO eletrodepositados.	39
4.3	Espessuras e <i>gaps</i> de energia dos filmes de ZnO e Co/ZnO.	55

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Semicondutores	3
2.1.1	<i>Banda proibida</i>	5
2.1.2	<i>Semicondutores intrínsecos</i>	7
2.1.3	<i>Semicondutores extrínsecos</i>	8
2.1.3.1	<i>Semicondutores do tipo n</i>	8
2.1.3.2	<i>Semicondutores do tipo p</i>	9
2.1.4	<i>Óxidos semicondutores magnéticos diluídos (O-SMD)</i>	10
2.1.5	<i>Óxido de zinco (ZnO)</i>	10
2.2	Eletrólise	13
2.2.1	<i>Conceitos básicos de eletroquímica</i>	13
2.2.2	<i>Reações de oxidação e redução</i>	15
2.2.3	<i>Dupla camada</i>	16
2.2.4	<i>Voltametria linear</i>	19
2.3	Técnicas de caracterização	20
2.3.1	<i>Difração de raios-X</i>	20
2.3.1.1	<i>Método Rietveld</i>	22
2.3.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	23
2.3.3	<i>Espectroscopia UV-Vis</i>	23
2.3.3.1	<i>Método de Tauc para o cálculo do gap</i>	24
3	MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1	Síntese das amostras	27
3.1.1	<i>Reagentes</i>	27
3.1.2	<i>Célula eletroquímica</i>	28
3.1.2.1	<i>Preparação do eletrólito</i>	29
3.1.2.2	<i>Preparação dos eletrodos</i>	29
3.1.3	<i>Deposição dos filmes</i>	29
3.2	Caracterização	30
3.2.1	<i>Difração de raios-X</i>	30
3.2.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	30
3.2.3	<i>Espectroscopia UV-VIS</i>	30

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	Voltametria	31
4.2	Caracterização estrutural por difração de raios-X	32
4.2.1	<i>Filmes de ZnO</i>	32
4.2.2	<i>Filmes de Co/ZnO</i>	36
4.3	Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura	39
4.3.1	<i>Filmes de ZnO</i>	40
4.3.2	<i>Filmes de Co/ZnO</i>	44
4.4	Caracterização óptica por UV-vis	47
4.4.1	<i>Filmes de ZnO</i>	47
4.4.2	<i>Filmes de Co/ZnO</i>	51
4.4.3	<i>Gaps de energia</i>	53
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	56
	REFERÊNCIAS	59

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Nos últimos 50 anos os filmes de óxidos semicondutores têm sido extensivamente estudados por sua potencialidade de utilização em dispositivos óptico-eletrônicos [1]. Uma das técnicas de produção de filmes que ganhou bastante destaque foi a eletrodeposição, por ser promissora na redução dos custos de produção dos filmes e pelas baixas temperaturas de síntese. Além disso, ela produz junções mais nítidas sem efeitos de interdifusão, contaminação e redistribuição de dopante, o que é típico de processos que ocorrem em altas temperaturas [2]. A técnica de eletrodeposição é um processo pelo qual íons metálicos presentes na solução são levados a partir de uma corrente elétrica para serem depositados sobre o substrato condutor. Alguns parâmetros influenciam as características dos filmes como: concentração da solução, corrente elétrica, temperatura e tempo de deposição são facilmente controláveis.

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor promissor em razão de suas notáveis características químicas e físicas [3], tais como: alta estabilidade química, alto ponto de fusão (em torno de 1975 °C) [4], propriedades elétricas de piroeletricidade e piezoeletricidade [5] e propriedades ópticas, com *gap* de aproximadamente 3,37 eV [6]. Uma das maneiras de modificar o valor do *gap* de um semicondutor é incorporar impurezas substitucionais à matriz cristalina. O ZnO é um semicondutor do tipo *n* [6], o que facilita a incorporação de impurezas aceitadoras. Além disso, apresenta baixo custo, abundante na natureza e não é tóxico [7]. Tudo isso faz com que o custo de produção seja reduzido em comparação com outros materiais como silício, germânio entre outros. O baixo custo do ZnO garante a viabilidade de sua aplicação em diversos dispositivos eletrônicos como diodos emissores de luz [8], sensores [8], células solares [3], entre outros.

O objetivo deste trabalho é produzir e caracterizar filmes de ZnO dopados com íons metálicos de Co por eletrodeposição e estudar a influência da dopagem na estrutura e na

morfologia dos filmes e no *gap* de energia. Alguns objetivos específicos podem ser listados:

- Determinar as condições ideais de crescimento como tempo, potencial de deposição e temperatura dos filmes de ZnO e Co/ZnO;
- Determinar a estrutura cristalina dos compostos e a orientação de crescimento dos filmes;
- Estudar a morfologia e medir a espessura dos filmes;
- Determinar os valores das energias de *gap* dos filmes;
- Estudar a influência dos dopantes no *gap* de energia e na morfologia do filme.

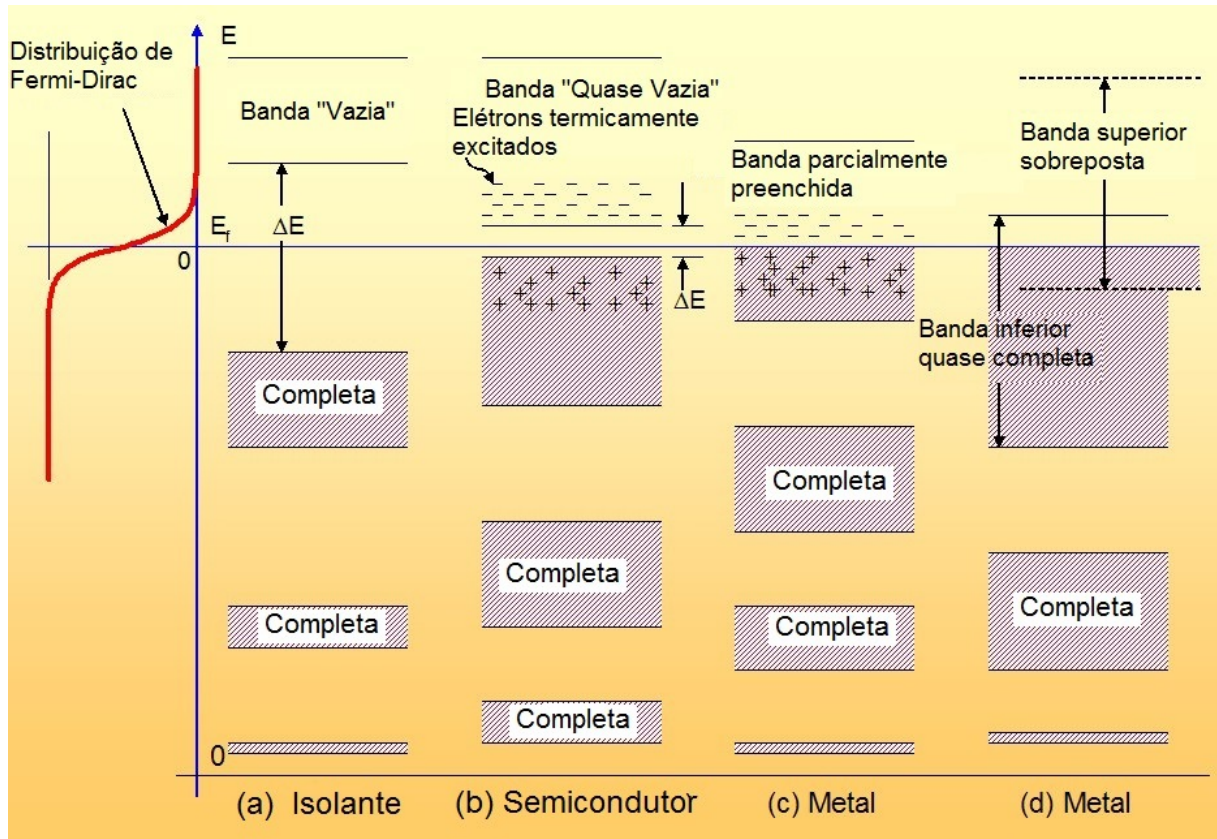
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Semicondutores

Os filmes semicondutores vêm ganhando destaque nos últimos anos principalmente por suas características elétricas e aplicações em dispositivos eletrônicos [2], tais como diodos emissores de luz (LEDs), varistores, transdutores piezoelétricos, transistores de filme fino [9] e, principalmente, em células solares [10]. Com o crescimento do uso de dispositivos optoeletrônicos no cotidiano das pessoas, os cientistas são incentivados a desenvolver materiais semicondutores e métodos de produção de baixo custo [6]. Uma das técnicas de deposição de semicondutores de destaque é a eletrodeposição, por ser uma técnica que apresenta estabilidade e baixo custo de processamento em baixa temperatura. O controle da morfologia do filme é possível através da manipulação dos parâmetros de eletrodeposição, como corrente aplicada, potencial aplicado, eletrólito, concentração, temperatura e pH [11].

Os semicondutores possuem características únicas, só encontradas nesses materiais, como por exemplo o aumento da condução elétrica com elevação de temperatura (ao contrário dos condutores). Essa característica é importante em dispositivos eletrônicos [12]. A explicação para fenômenos como este está na estrutura de banda de energia dos materiais. A figura 2.1 mostra as configurações de bandas de energia nos sólidos, onde E_f é o nível de Fermi definido como o nível de energia acima do qual não há estados ocupados à temperatura $T = 0$ K. Se as bandas de energia de um semicondutor forem simétricas, E_f estará exatamente no meio da banda proibida. Caso contrário E_f estará próxima, mas não exatamente no meio [13].

Figura 2.1: Estrutura de bandas de energia: (a) isolantes; (b) semicondutores; (c) metais com banda de condução parcialmente preenchida e (d) metais com sobreposição de bandas.



Fonte: Adaptado de McKelvey [14].

Nos metais, a última banda está parcialmente cheia ou há uma sobreposição de bandas. Com isso os elétrons podem se mover livremente entre estados de energia disponíveis. Portanto, não há uma barreira de energia que impeça a transição dos elétrons para níveis de energia desocupados.

Em materiais isolantes e semicondutores, a última banda que tem elétrons é chamada de banda de valência, enquanto a primeira banda desocupada é chamada banda de condução. Quando há elevação da temperatura os elétrons ganham energia térmica dentro da banda de valência, fazendo com aqueles mais próximos da borda sejam promovidos para a banda de condução [14]. Na nova banda os elétrons encontram vários estados de energia desocupados. A energia necessária para que aconteça a transição de um elétron entre a banda de valência e a banda de condução é chamada de “*gap* de energia” ou banda

proibida [13]. Sempre que um elétron é promovido para a banda de condução, um buraco é criado na banda de valência. Os buracos se comportam como portadores de carga positiva.

Nos materiais isolantes, o *gap* de energia é muito maior do que a energia térmica associada à temperaturas próximas a temperatura ambiente. Já os materiais semicondutores apresentam *gaps* de energia menores, da ordem da energia térmica associada à temperatura ambiente. Ao contrário dos materiais semicondutores, nos materiais isolantes a energia térmica não é suficiente para promover elétrons da banda de valência para a banda de condução e a condutividade elétrica é muito baixa. Nos materiais semicondutores a condutividade aumenta com a temperatura pois quanto maior a energia térmica mais elétrons serão promovidos à banda de condução.

2.1.1 *Banda proibida*

O valor do *gap* de energia que separa a banda de condução da banda de valência pode ser determinado de varias maneiras. O mais utilizado é através das propriedades ópticas de absorção do material. O fenômeno é observado quando um fóton de energia $\hbar\omega$ incidente sobre o material é absorvido pelo semicondutor, assim promovendo um pico de absorção na região do comprimento de onda desse fóton. Quando o fóton é absorvido a energia é transferida para um elétron que está mais próximo da borda da banda de valência. Com essa excitação o elétron passa para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência que será ocupado por um elétron que esteja no nível mais próximo. Com isso, há condução por elétrons e buracos em pares.

Se o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estiverem associados ao mesmo ponto no espaço recíproco k , a energia de excitação de um elétron entre as bandas pode ser determinado diretamente como a diferença da energia mínima da banda de condução e o máximo da banda de valência no espaço k , ou seja:

$$E_g = E_c - E_v, \quad (2.1)$$

onde E_c e E_v são os valores de energia da parte superior da banda de valência e inferior

da banda de condução. Esse processo é denominado de processo direto de absorção. Os semicondutores com essa características são chamados de *gap direto*. Para o semicondutor de *gap* direto a energia mínima para acontecer promoções de elétrons à próxima banda é a mesma do fóton absorvido:

$$E_g = \hbar\omega_g \quad (2.2)$$

onde ω_g é o liminar de absorção óptica. Fótons com energia menor que E_g não são absorvidos pelo material.

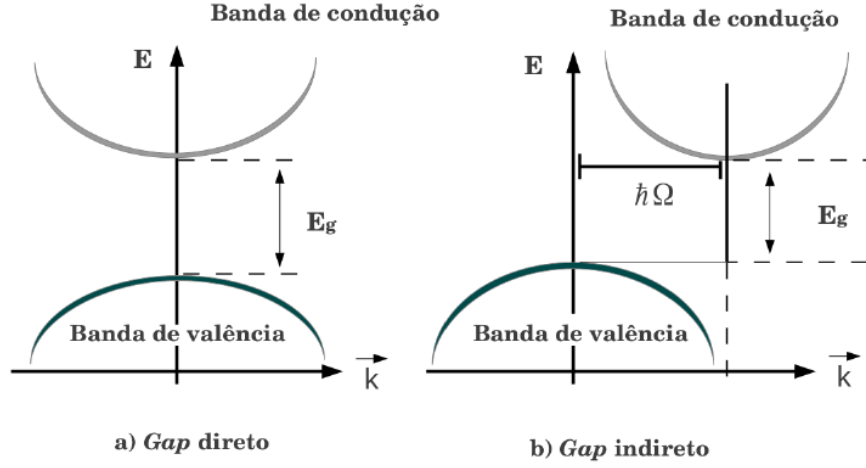
Quando o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência não estão no mesmo ponto no espaço k o semicondutor é dito de *gap indireto*. Ou seja, a promoção de elétrons entre as bandas não poderá ser feita somente com a absorção de um fóton, cujo valor de momento linear é muito pequeno. Assim a transição ocorrerá com a absorção de um fóton com energia $\hbar\omega$, acompanhado da absorção de um fônon com energia $\hbar\Omega$ e momento linear $\hbar\vec{k}$, para que seja satisfeita a lei da conservação do momento. Considerando a absorção de um fônon, a energia mínima necessária para que o fóton possa produzir a transição é:

$$\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega \quad (2.3)$$

esse processo de absorção é chamado de processo indireto de absorção.

Na maioria das situações a energia de um fônon é muito inferior a E_g . Mesmo fônons com comprimentos de onda pequenos possuem energia na faixa de 0,01 a 0,03 eV [13]. Portanto, essas energias possuem pouca relevância no processo, exceto em semicondutores com *gap* de energia muito pequeno. Os dois processos de absorção estão esquematizados na figura 2.2, onde são mostrados apenas as transições eletrônicas entre o máximo e o mínimo das bandas. As transições eletrônicas podem ocorrer entre outros níveis das duas bandas, desde que seja satisfeita a lei da conservação da energia e do momento [13].

Figura 2.2: Transições eletrônicas em semicondutores: (a) *gap* direto e (b) *gap* indireto.



Fonte: Adaptado de Pereira [15].

2.1.2 Semicondutores intrínsecos

Os semicondutores podem ter um desempenho melhorado a partir da introdução de impurezas. O processo de colocar impurezas de elementos conhecidos em semicondutores é chamado dopagem [13], que é a substituição do átomo semiconductor por átomos que queremos estudar, sem que altere a estrutura do cristal [16]. A partir então, distingue-se os semicondutores como intrínsecos (material puro) e extrínsecos (material dopado).

Os materiais semicondutores puros, ou seja, materiais em que as impurezas presentes na sua estrutura não afeta suas propriedades, são chamados de semicondutores intrínsecos [13]. A promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução em um semiconductor puro depende muito da temperatura [14]. Portanto, esses materiais são utilizados em poucos dispositivos eletrônicos.

Nos semicondutores intrínsecos os elétrons presentes na banda de condução são oriundos de alguma excitação que aconteceu na banda de valência. Como esses elétrons estavam presentes anteriormente na banda de valência, deixaram buracos (ausência de elétrons) [17]. Portanto, o número de elétrons na banda de condução será igual ao número de buracos na banda de valência, ou seja serão formados pares elétron-buraco.

2.1.3 Semicondutores extrínsecos

Os semicondutores extrínsecos se caracterizam por possuírem pequenas quantidades de impurezas e imperfeições que modificam consideravelmente suas propriedades elétricas. O processo de adição dessas impurezas é chamado de dopagem. A adição das impurezas na rede do semicondutor possui um papel fundamental na condução elétrica do material, que dependo das propriedades dos dopantes, pode ocorrer aumento da concentração de elétrons ou de buracos. A dopagem possibilita que o material tenha uma variedades de aplicações em dispositivos, uma vez que é possível controlar os tipos de impurezas, que por sua vez, podem ser doadoras ou aceitadoras de elétrons. Impurezas doadoras são átomos que têm valência mais alta do que os átomos que formam o material hospedeiro, enquanto que as impurezas aceitadoras (receptoras) possuem valência mais baixa. Os semicondutores dopados são divididos em dois grupos: os do tipo n e os do tipo p .

2.1.3.1 Semicondutores do tipo n

Os semicondutores do tipo n são materiais com impurezas doadoras de elétrons, ou seja, o átomo dopante tem mais elétrons de valência do que o átomo do semicondutor. Portanto, os elétrons que não participam das ligações químicas são facilmente promovidos à banda de condução restando então um número maior de portadores de cargas negativas.

No semicondutor do tipo n o nível de Fermi E_F está próximo da banda de condução, isso facilita mais ainda a passagem de elétrons entre os níveis, então os elétrons são portadores majoritários. Um exemplo clássico deste tipo de semicondutor é o silício dopado com fósforo. O silício possui quatro elétrons de valência, ligados covalentemente a quatro átomos de silício mais próximos. Ao se adicionar um átomo de impureza com cinco elétrons de valência, como por exemplo, o fósforo, apenas quatro deles participam das ligações covalentes. Portanto, um elétron não participa de ligação covalente com o átomo semicondutor, sendo preso apenas por uma ligação eletrostática fraca na região próxima ao átomo dopante. Portanto, esse elétron é facilmente retirado do átomo dopante e promovido à banda de condução. Em consequência dessa característica o número de elétrons na banda condução é muito maior que os buracos da banda de valência. O

material desse tipo é chamado de semiconductor tipo n , pois os portadores de cargas negativas são majoritários.

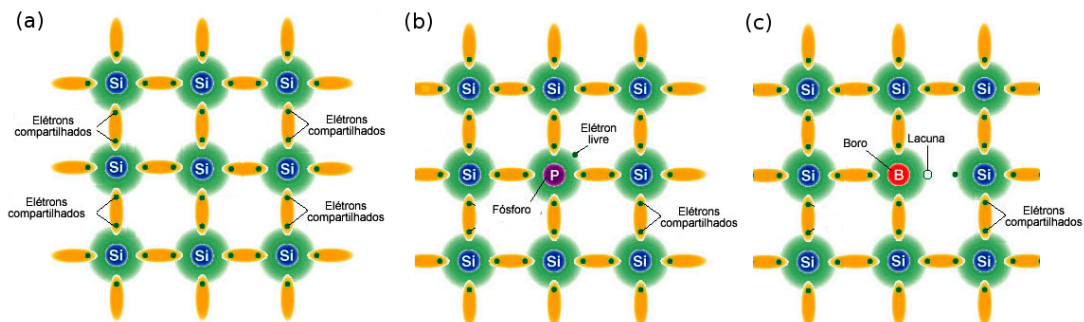
2.1.3.2 Semicondutores do tipo p

Os semicondutores do tipo p são dopados com átomos aceitadores, que possuem menos elétrons de valência do que o átomo semiconductor puro. Por exemplo, silício dopado com boro. As ligações covalentes dos átomos dopantes ficam deficientes de elétrons. Essa deficiência pode ser vista como um buraco que é liberado do átomo dopante pela transferência de um elétron da ligação mais próxima, ou seja um elétron e um buraco trocam de posições constantemente.

A movimentação de um buraco é considerada um estado excitado. Nesse tipo de condução extrínseca o número de portadores de cargas positivas (buracos) é maior do que os portadores de cargas negativos. Portanto, os átomos dopantes aceitam elétrons da banda de valência para completar suas ligações, esse processo induz buracos na banda, ou seja, os buracos são os portadores majoritários enquanto os elétrons são minoritários. Assim esse material é denominado semiconductor do tipo p , pois os buracos (portadores de cargas positivas) são os principais responsáveis pela condutividade elétrica.

A figura 2.3 mostra uma representação esquemática das ligações químicas no silício puro (semiconductor intrínseco) e no silício dopado com fósforo (extrínseco tipo n) e boro (extrínseco tipo p).

Figura 2.3: Ligações químicas no silício: (a) silício puro (intrínseco); (b) silício dopado com fósforo (extrínseco tipo n) e (c) silício dopado com boro (extrínseco tipo p).



Fonte: Adaptado de McKelvey [14].

2.1.4 Óxidos semicondutores magnéticos diluídos (O-SMD)

Os semicondutores magnéticos são materiais semicondutores que têm em sua composição átomos com momentos magnéticos. O grande interesse em estudar esses materiais vem da combinação das propriedades semicondutoras e magnéticas em um único composto [18]. Estas características desenvolvem alto potencial de aplicações em spintrônica [19]. Os semicondutores não magnéticos já são bastante utilizados na eletrônica [20]. Com a evolução dos dispositivos eletrônicos, é cada vez maior a necessidade de processamento rápido e eficiente utilizando dispositivos cada vez menores. Nestes dispositivos, as interações de troca entre os elétrons de condução tornam-se cada vez mais relevantes. Portanto, os *spins* nos materiais semicondutores magnéticos podem ter efeitos importantes que favorecem as interações de troca de elétrons entre as bandas de energia [21].

Os óxidos semicondutores mais utilizados para produzir semicondutores magnéticos diluídos são o ZnO, SnO₂, In₂O₃, TiO₂ (rutilo e anátase) [22], entre outros. Estes óxidos são materiais com várias aplicações na indústria eletrônica e nanotecnologia por serem estáveis em ambientes com ar atmosférico [23] e por combinarem condutividade elétrica com ferromagnetismo e transparência óptica em temperatura ambiente [24]. Estudos mais recentes mostram que óxidos semicondutores magnéticos apresentam propriedades ferromagnéticas robustas à temperatura ambiente, diferente dos metais. Outra característica importante é que eles possuem *gap* relativamente largos entre 3 e 4 eV [22], que é bastante útil em aplicações em que se faz necessário absorver na região do visível como, por exemplo, em dispositivos fotovoltaicos.

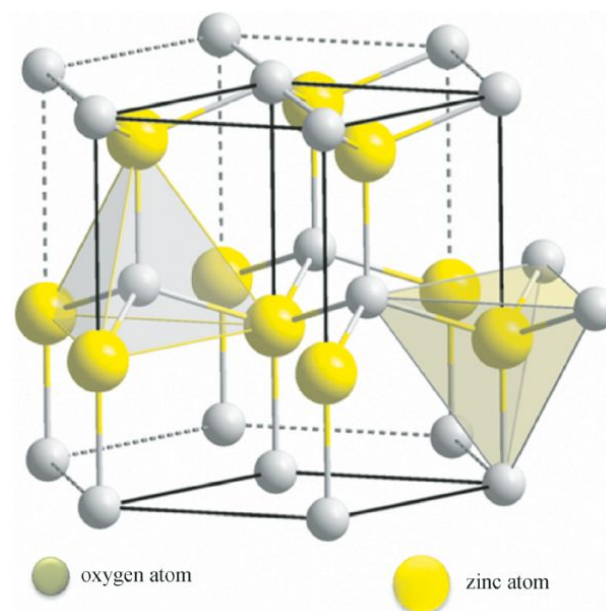
2.1.5 Óxido de zinco (ZnO)

O ZnO é um óxido semicondutor do tipo *n* que possui um *gap* de energia de aproximadamente 3,37 eV a temperatura de 300 K [6]. Apresenta baixa toxicidade e é abundante na natureza [7]. É um material transparente a luz visível com um ponto de fusão muito elevado, de aproximadamente 1975°C [4]. Nos últimos anos tem sido amplamente estudado devido às suas notáveis propriedades químicas e físicas [3, 25] que proporcionam inúmeras aplicações tecnológicas como na produção de filmes finos e transistores [26],

dispositivos ópticos eletrônicos [8], células solares [3], fabricação de lasers no ultravioleta, sensores, diodos emissores de luz (LED) e aplicações em diodos orgânicos que emitem luz (OLED) [27, 28] além de dispositivos piezoelétricos [29].

O óxido de zinco se cristaliza com estrutura hexagonal do tipo wurtzita com parâmetros de rede $a = b = 3,254 \text{ \AA}$ e $c = 5,2151 \text{ \AA}$ [30]. Os átomos de zinco ocupam os centros de tetraedros e são coordenados a quatro átomos de oxigênio, como se observa na figura 2.4.

Figura 2.4: Estrutura wurtzita do ZnO.



Fonte: Adaptado de Khaksar [31].

Atualmente o ZnO nanoestruturado pode ser sintetizado em diferentes morfologias tais como: nanotubos [32], nanobastões [12], nanofios [33], nanofitas [34], nanoargolas [35] e nanopartículas [36]. As diferentes morfologias de nanoestruturas de ZnO são características do próprio semicondutor e das técnicas de produção do material [37]. Portanto, é possível controlar o tipo de morfologia em que o material é produzido utilizando técnicas diferentes e variando parâmetros como temperatura e concentração dos precursores.

Frequentemente trabalhos com ZnO destacam que a morfologia dos filmes exerce um papel importante nas características elétricas e ópticas dos filmes [3, 12]. As nanoestrutu-

ras de tubos, bastões e fios, organizadas e alongadas sobre o substrato, proporcionam aos filmes maior capacidade de adsorção e favorece o transporte dos elétrons [38] contribuindo para o aumento da eficiência de vários dispositivos como, por exemplo, as células solares. Uma forma de melhorar a condução elétrica do ZnO é através da redução do *band gap* com a dopagem com íons metálicos. Recentemente, Gungor et al. [39] e Tortosa et al.[40] reportaram que filmes de ZnO dopados com Co apresentam redução do *gap* com o aumento da concentração de Co, ou seja, os elétrons tem mais facilidade que transitar entre as bandas de energia do material.

O processo o síntese do ZnO tem sido investigado por pesquisadores nos últimos anos utilizando diferentes técnicas de síntese de materiais semicondutores. O método *chemical bath deposition* (CBD) é um processo de síntese que se mostra muito eficiente na formação do óxido semicondutor ZnO na forma de filmes finos com morfologia de nanofios em diferentes diâmetros e tamanhos. Com algumas modificações no processo de síntese tais como temperatura e concentração é possível controlar os tamanhos dos fios que crescem perpendicular ao substrato [37]. Segundo Kaushik et al. [41], os filmes produzidos por CVD apresentam melhores propriedades de absorção de luz em comparação com outras técnicas de produção de filmes finos.

Recentemente, Guo et al. [42] usaram a síntese hidrotermal para sintetizar ZnO na forma de pó ou de filme sobre substrato (condutor ou não). Uma melhor cristalinidade do material foi atingida através de um processo de tratamento térmico. Com o método sol-gel, Shatnawi et al. [36] produziram nanopartículas de ZnO com tamanhos em torno de 60-70 nm. Aqui também foi necessário tratamento térmico para melhorar a cristalinidade e retirar matéria orgânica ainda presente. Nandi et al. [43] conseguiram produzir filmes de ZnO com morfologia de nanobastões utilizando a técnica de *sputtering*.

Entre as várias técnicas de produção de filmes de ZnO puro e dopados [16, 44] pode-se destacar a eletrodeposição que será descrita a seguir.

2.2 Eletrodeposição

A eletrodeposição (ou deposição eletrolítica) é um método prático e simples de sintetizar materiais condutores e semicondutores nas formas de filmes ou camadas nanoestruturadas [9, 45], com diferentes morfologias e tamanhos [3], e em baixas temperaturas de processamento, o que torna o custo de produção bem menor, quando comparado às demais técnicas de deposição [46]. Tal fato fez com que, nos últimos anos, a técnica de eletrodeposição de semicondutores viesse sendo amplamente utilizada na produção de filmes [10].

Essa técnica corresponde ao processo de produção de depósitos eletrolíticos de um metal através de reações eletroquímicas que acontecem em uma célula eletroquímica [47], como ilustra a figura 2.5, que mostra a interface do material condutor (eletrodo) e a solução condutora (eletrólito). Na solução estão presentes os íons do material a ser depositado. Por meio de transferência de cargas entre os eletrodos e eletrólito ocorrem as reações eletroquímicas que dão origem ao sólido depositado sobre o substrato [48].

2.2.1 Conceitos básicos de eletroquímica

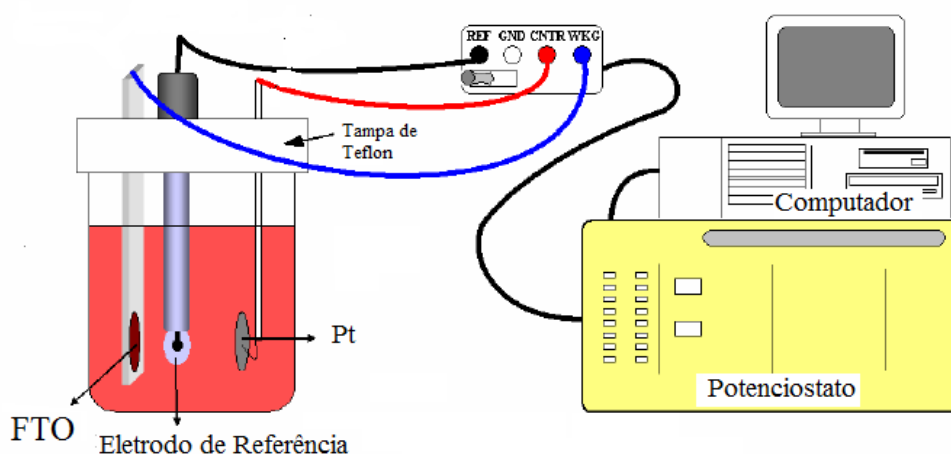
A eletroquímica compreende o estudo de fenômenos químicos e elétricos, concentrando, em sua maior parte, mudanças químicas geradas pela passagem de correntes elétricas ou produção de energia através de reações químicas [49]. Os primeiros estudos em eletroquímica foram realizados por Galvani, em 1786 [50]. Em uma de suas experiências ele observou que a perna de uma rã se movimentava quando se aplicava uma diferença de potencial elétrico [50]. Na época, Galvani imaginou que a perna atuasse como um capacitor que se descarregava e se carregava. Posteriormente, Alessandro Volta (1745-1827) verificou que o tecido da perna permitia a passagem de corrente elétrica [48]. Nessa época já se tinha conhecimento dos condutores metálicos, portanto, o mais novo condutor foi reconhecido como sendo um condutor eletrolítico [50].

Com a descoberta da eletrólise da água, processo pelo qual há liberação de hidrogênio e oxigênio, houve um grande aumento nos estudos com eletrólitos. Nesse processo, a corrente promove reações químicas na solução iônica fazendo com que os íons metálicos

sejam empurrados em direção ao substrato [2]. Os eletrólitos podem ser soluções líquidas de sais [22]. As reações químicas que comandam o processo são as reações de oxidação e redução [51], e essas reações acontecem nos eletrodos, que na maioria das situações são compostos de materiais diferentes.

No eletrodo de trabalho (catodo) acontece a reação de redução dos elementos presentes na solução iônica. No contra-eletrodo (anodo) acontece a reação de oxidação [48]. Tanto o eletrodo de trabalho quanto o contra-eletrodo são materiais condutores. A figura 2.5 ilustra uma célula eletroquímica e os eletrodos.

Figura 2.5: Montagem básica de uma célula eletrolítica.



Fonte: Autor.

A eletrodeposição pode ser galvanostática (mantendo a corrente elétrica constante) ou potenciostática (mantendo o potencial elétrico constante). Com a eletrodeposição potenciostática é possível trabalhar no potencial de redução do material, e assim conseguir depositar bastante material no eletrodo de trabalho [48]. No presente estudo, as eletrodeposições serão realizadas na forma potenciostática. Neste modelo é necessário um terceiro eletrodo na célula eletroquímica chamado de eletrodo de referência. O eletrodo de referência consiste em uma semipilha em contato com a solução por uma membrana porosa (uma ponte salina) [48]. Ele tem a função de fornecer um potencial elétrico padrão

e constante para a medida de diferença de potencial aplicada através de um gradiente de potencial químico já conhecido [50].

2.2.2 *Reações de oxidação e redução*

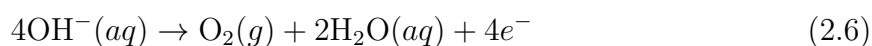
Como já mencionado anteriormente, as reações de oxidação e redução são as reações que fundamentam a eletrodeposição. A espécie que oxida perde elétrons enquanto que a espécie que se reduz ganha elétrons. Ou seja, as espécies trocam elétrons [48]. Quando a corrente elétrica passa na solução aquosa de um eletrólito, acontecem as reações relatadas anteriormente. No eletrodo de trabalho tem-se a reação de redução, em que o eletrodo irá fornecer elétrons a um íon positivo ou cátion. Quando o cátion é um íon metálico, acontece a redução desse material e conseqüentemente sua deposição sobre o eletrodo de trabalho [50]. Assim o metal é eletrodepositado através da seguinte reação:



Na eletrodeposição de metais em meios aquosos há produção de hidrogênio por causa da eletrólise da água. Os íons H^{+} podem ser reduzidos a moléculas de H_2 , e esse fato geralmente está relacionado à acidez da solução [50]. O hidrogênio está sempre presente no processo de eletrodeposição em meio aquoso [48]. A redução do hidrogênio acontece segundo a seguinte reação:



No contra-eletrodo acontece a reação de oxidação. A presença de ânions hidróxido leva à produção do gás oxigênio, segundo a seguinte reação:



Essa reação acontece tipicamente quando tem-se na célula eletroquímica um contra-eletrodo inerte, como a platina. Os elétrons oriundos da reação de oxidação promovem uma corrente elétrica que irá levar o material para ser depositado no substrato [49].

Nessa situação o contra-eletródo promove apenas o fechamento do circuito elétrico para circulação da corrente sem interferir no processo de redução e deposição no eletródo de trabalho [52]

2.2.3 *Dupla camada*

Na eletrodeposição acontece a formação de dupla camada que é caracterizada pela presença de forças anisotrópicas, que estão presentes na interface eletródo-solução [50]. Esse fenômeno é muito importante na eletroquímica, pois gera a capacitância do eletródo de trabalho [50].

Na solução iônica há cátions e ânions. Como o eletródo de trabalho é carregado negativamente, este atrai os cátions presentes na solução e repele os ânions, assim formando uma camada com os cátions. Para explicar o fenômeno de dupla camada foram formulados três modelos: o de Helmholtz, o de Gouy-Chapman e o de Stern.

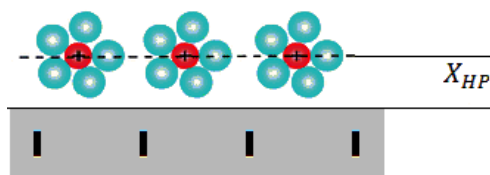
O modelo de Helmholtz corresponde a um modelo de capacitor de placas paralelas. Ele propôs que cada carga negativa sobre o condutor seria correspondida por íons positivos na solução formando uma placa [50]. A placa ao lado da solução não tem uma existência física, e corresponde apenas a um alinhamento dos íons a uma distância denominada X_{HP} . Dessa forma, a interface eletródo/solução se constitui de duas camadas iguais de cargas opostas, o que é equivalente a um capacitor de placas paralelas [50]. Este modelo conseguia prever o formato genérico dos experimentos. A figura 2.6 apresenta uma representação esquemática do modelo de Helmholtz.

O modelo de Helmholtz falhou em relação aos resultados experimentais quando afirmava que a capacitância da dupla camada não dependia do potencial aplicado [50]. Utilizando-se a expressão da capacitância elétrica para capacitores deste tipo, temos que:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d} \quad (2.7)$$

onde ϵ é a constante dielétrica adicional do meio, ϵ_0 é a constante dielétrica no vácuo e d distância entre o eletródo e a superfície eletródica.

Figura 2.6: Representação da dupla camada proposta por Helmholtz.



Fonte: Autor.

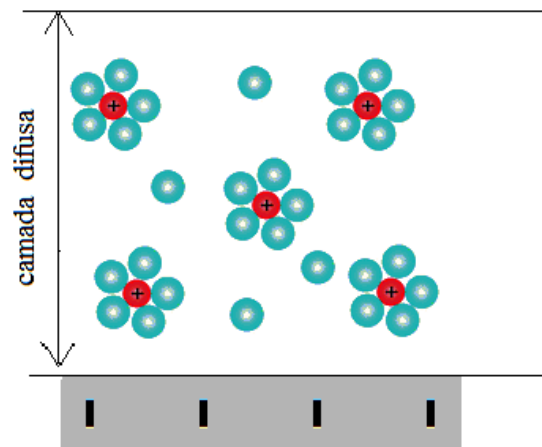
A equação 2.7 mostra que a capacitância da dupla camada é independente do potencial, fato esse que não é confirmado experimentalmente. O modelo de Helmholtz tem o grande mérito de prever a forma qualitativa das respostas experimentais, em particular, o perfil das curvas eletrocapilares e o perfil da curva da carga acumulada sobre a superfície metálica [50].

Na tentativa de solucionar o problema do modelo de Helmholtz, Gouy, em 1910 e Chapman, em 1913 [48], de forma independente, propuseram um novo modelo. Devido à agitação térmica, eles consideraram que os íons que formam a placa do capacitor do lado da solução eletrolítica não estão efetivamente alinhados a uma distância fixa do eletrodo de trabalho, mas formam uma camada volumétrica difusa.

Devido às interações eletrostáticas, esses íons têm as suas concentrações aumentadas ou diminuídas nas vizinhanças do eletrodo quando comparamos com os do interior da solução [50]. Porém, este modelo teve problemas, porque só era aplicável para soluções muito diluídas e em potenciais baixos. A figura 2.7 mostra uma representação esquemática do modelo de Gouy-Chapman.

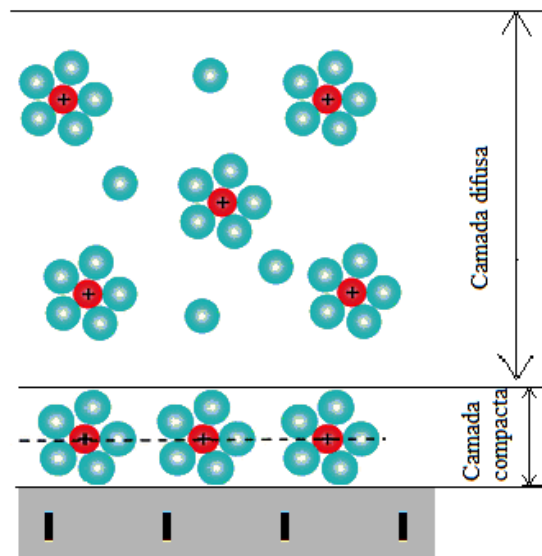
Finalmente, em 1924, Stern combinou os modelos de Helmholtz e Gouy-Chapman, criando, assim, o modelo de Stern [48], que separa a interface da região de dupla camada em duas regiões, fazendo com que a capacitância equivalente seja encontrada através da combinação da região de Helmholtz e Gouy-Chapman. Ou seja, a capacitância total é equivalente a capacitores ligados em série. Este modelo, que é apresentado na figura 2.8, conseguiu representar a maioria dos dados experimentais observados [50].

Figura 2.7: Representação do modelo de dupla camada proposto por Gouy-Chapman.



Fonte: Autor.

Figura 2.8: Representação do modelo de dupla camada proposto por Stern.



Fonte: Autor.

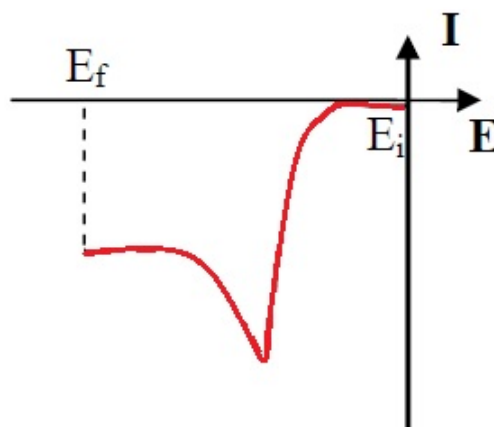
2.2.4 Voltametria linear

A voltametria é uma das técnicas eletroquímicas mais utilizadas para determinar o potencial de redução ou oxidação de espécies em solução eletrolítica [52]. Uma das grandes vantagens em utilizar essa técnica é a rapidez de processamento das informações sobre a cinética das reações de transferência de elétrons entre os eletrodos e a solução eletrolítica [53], ou seja, os processos de oxidação e redução.

A técnica consiste em aplicar uma rampa de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, baseado em uma varredura de potencial no tempo, que simultaneamente faz a medida da corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo [54]. Assim o equipamento mede as correntes oriundas das reações eletroquímicas em diferentes valores de potencial [10] gerando curvas voltamétricas ou voltamogramas.

A partir das curvas podemos monitorar as reações que estão acontecendo no eletrodo de trabalho [52]. A varredura é realizada a partir de um valor de potencial onde possivelmente nenhuma reação eletroquímica significativa acontece e segue em direção a potenciais mais propícios de acontecer a reação de redução do material. A figura 2.9 apresenta um exemplo de varredura partindo de um potencial inicial E_i até um potencial final E_f .

Figura 2.9: Voltaograma linear.



Fonte: Autor.

Com este tipo de medida se consegue encontrar os valores de potencial, ou de corrente, para os quais as reações eletroquímicas iniciam-se [55]. No início da varredura é observado valores de corrente muito baixos, que estão diretamente relacionados ao acúmulo de íons provindos da eletrólise da água. Quando se chega próximo ao potencial de redução do material o valor de corrente cresce formando um pico no gráfico [51] que mostra o ponto máximo de redução do material.

Para alguns processos de eletrodeposição em que o material depositado é diferente do material do eletrodo de trabalho, a volta da varredura não é bem definida no voltamograma pois os íons em solução necessitam de muito mais energia para se fixarem na superfície do eletrodo para formação dos núcleos. No processo irreversível, como já há material depositado no eletrodo o processo de oxidação ocorre no eletrodo. Além disso, na varredura de volta já ocorreu a nucleação do depósito, fazendo com que seja necessário um potencial menor em módulo para a reação de redução dos íons.

A voltametria é uma técnica de extrema importância na determinação dos parâmetros de deposição, como os potenciais de deposição em experimentos potenciostáticos e as correntes elétricas empregadas em experimentos galvanostáticos [52]. A partir das informações conseguidas no voltagramas podemos fazer as eletrodeposições dos filmes no potencial exato de redução do material e conseqüentemente levar o maior número de íons possíveis para o eletrodo de trabalho.

2.3 Técnicas de caracterização

2.3.1 *Difração de raios-X*

Os raios-X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm C. Röntgen. Ao contrario da luz visível, os raios-x são invisíveis para os seres humanos, mas apresentam comportamento semelhante à luz visível, propagavam-se em linha reta e afetam filmes fotográficos [17]. Röntgen se interessou bastante pelos raios-X e em seus estudos ele descobriu propriedades importantes dessa radiação, como alto poder de penetração, e que os raios-x são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de 10^{-10} m (1 Å) [56]. Nesse período, os estudos com sólidos cristalinos já apontavam que estes

se organizavam de forma regular, e que a distância entre os átomos era da mesma ordem do comprimento de onda dos raios-X. Com o advento dessa descoberta, em 1912, o físico alemão Max Von Laue propôs que a estrutura do cristal era uma espécie de grade tridimensional para a difração de raios-X.

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica não destrutiva, amplamente utilizada na caracterização de materiais monocristalinos e policristalinos, que tem o propósito de identificar e analisar as estruturas de materiais permitindo identificar as fases cristalinas presentes no material, tamanho de partícula, microdeformação entre outros parâmetros.

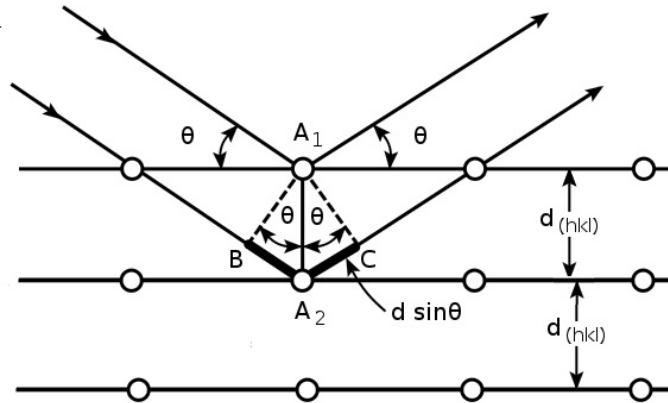
Os raios-X usados em experiências de difração possuem comprimentos de onda numa faixa de 0,5 Å a 2,5 Å (equivalente a uma faixa de frequência de 1,2 a 6×10^{18} Hz [56]). Eles geralmente são produzidos em um tubo de elétrons a alto vácuo onde os elétrons são termionicamente emitidos de um filamento catódico e acelerados até um anodo metálico por uma diferença de potencial da ordem de 10 keV [14]. Esses elétrons possuem energia suficiente para excitar elétrons das camadas mais internas dos átomos de um alvo. Quando os elétrons voltam para os níveis de energia vazios eles perdem energia que é emitida na forma de um fóton na região do espectro característico dos raios-X [57].

Quando um feixe de raios-X atinge um conjunto de planos de átomos ele é refletido em todas as direções de modo que parte dos raios refletidos sofrem interferências destrutivas. Mas se o feixe for refletido por planos cristalinos paralelos é possível acontecer interferências construtivas [17]. Na difração de raios-X, quando a interferência é construtiva, a onda difratada é capaz de transportar informações até o detector. Para que a interferência seja construtiva a diferença de caminho $2d \sin \theta$ entre os raios incidente e refletido da figura 2.10 deve ser igual a um múltiplo inteiro de comprimentos de onda, $N\lambda$. Essa condição é descrita pela lei de Bragg:

$$N\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.8)$$

onde d é a distância interplanar entre dois planos (hkl) vizinhos, θ é o ângulo entre os raios incidente e refletido, N é um número inteiro, chamado de ordem da difração, e λ é comprimento de onda da radiação incidente.

Figura 2.10: Esquema da lei de Bragg da difração de raios-X.



Fonte: Adaptado de McKelvey [14].

2.3.1.1 Método Rietveld

O método de refinamento Rietveld foi desenvolvido pelo cientista holandês H. M. Rietveld, para a utilização na caracterização de materiais cristalinos [58]. No método de Rietveld, o refinamento é feito através da minimização da soma do quadrado da diferença entre a intensidade calculada e observada, também conhecido como método dos mínimos quadrados. A soma é calculada ponto a ponto, até que o melhor ajuste seja obtido entre o padrão de difração observado no equipamento e o calculado de acordo com as informações obtidas, que envolve estrutura cristalina, fatores instrumentais e características da amostra analisada.

O refinamento de Rietveld procura minimizar a função S_y , que corresponde à soma sobre todos os pontos do padrão de difração da diferença entre as intensidades do padrão observado e do padrão calculado. Este método é descrito pela equação:

$$S_y = \sum_i w_i (Y_{obs} - Y_{calc})^2, \quad (2.9)$$

onde Y_{calc} é a intensidade calculada para o i -ésimo ponto, Y_{obs} é a intensidade observada no i -ésimo ponto e w_i é o peso estatístico.

2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica microscópica que fornece imagens de alta resolução de superfície, com aumento de até 300000 vezes [59]. Através dessas imagens pode-se retirar informações sobre a morfologia e características microestruturais da amostra. As imagens produzidas proporcionam uma análise mais precisa da superfície da amostra, e isso é muito importante nos filmes, pois irá fornecer informações sobre tamanho, contorno de grãos e defeitos na superfície (trincas, buracos e espessura do filme). No equipamento também pode-se fazer um exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco [59].

O funcionamento do microscópio consiste em um canhão que emite um feixe de elétrons a partir de uma fonte emissora em direção à amostra. Antes de chegar à amostra, o feixe de elétrons passa por lentes eletromagnéticas condensadoras, que têm a finalidade de concentrar o feixe em uma área menor pra poder evitar que os elétrons se dispersem na superfície do objeto. Já a lente objetiva tem a finalidade de ajustar o foco. No interior do canhão de elétrons é necessário ser mantido vácuo para que partículas ou moléculas não interfiram na trajetória do feixe de elétrons. O feixe de elétrons incide sobre a amostra e os elétrons do feixe são espalhados e captados por um detector. No detector os sinais obtidos são convertidos em pontos que formam a imagem.

2.3.3 Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis) é uma técnica utilizada na caracterização óptica de materiais. Com a técnica é possível analisar propriedades como absorção, transmissão e reflexão decorrentes da interação da luz com os elétrons dos átomos em função do comprimento de onda da luz incidente no material [60]. Normalmente as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ao infravermelho, portanto as medidas de UV-Vis são realizadas em um espectrofotômetro que utiliza essa faixas de comprimentos de onda. O ápice da absorção localiza-se no comprimento de onda cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica. A intensidade de absorção depende da interação entre a energia incidente e o sistema eletrônico. O pro-

cesso de absorção da luz no material se inicia quando a luz chega na amostra e passa por ela, sendo a quantidade de luz absorvida a diferença entre a intensidade da radiação incidente e a radiação transmitida [61]. A quantidade de luz transmitida neste processo é expressa em transmitância ou em absorbância e o *gap* de energia em semicondutores pode ser estimado através dos dados destas quantidades, utilizando a equação de Tauc [62].

2.3.3.1 Método de Tauc para o cálculo do gap

Com os espectros UV-vis é possível monitorar o processo de absorção em um semicondutor, que é oriundo das transições eletrônicas, provocadas pela absorção de fótons de energia incidentes no material. O processo de absorção de um fóton de energia excita um elétron de menor energia que passa a ocupar um estado de energia maior [17]. O processo de absorção pode sofrer modificações com a variação de temperatura e injeção de cargas no material, através de impurezas dopantes. A presença de cargas leva à ocupação de diversos outros estados de energia que podem participar das transições eletrônicas.

O processo de absorção tem início quando a luz passa através da amostra. A partir de então temos que a quantidade de luz absorvida pelo material será a diferença entre a intensidade de radiação incidente I_0 e a radiação transmitida I [61]. A quantidade de luz que é transmitida na amostra e chega no detector é expressa em termos de transmitância ou absorbância. A transmitância é definida matematicamente como:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.10)$$

e a absorbância está relacionada com a transmitância da seguinte forma:

$$A = \log \left(\frac{1}{T} \right) = -\log T \quad (2.11)$$

Em materiais sólidos é mais conveniente utilizar para intensidade da luz a lei de Lambert-Beer, que diz que a fração de luz absorvida em cada camada da amostra é a mesma. Portanto, estabelece que a absorbância é diretamente proporcional ao caminho percorrido. Quando a espessura aumenta temos maior quantidade de material no filme,

consequentemente a luz incidente é absorvida em maior quantidade, influenciando diretamente no coeficiente de absorção. A lei de Lambert-Beer é escrita como:

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (2.12)$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente, I intensidade da luz transmitida, α o coeficiente de absorção e l a espessura do material. fazendo alguns rearranjos na equação encontramos a expressão para o coeficiente de absorção:

$$\alpha = \frac{1}{l} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (2.13)$$

No processo de absorção em semicondutores os elétrons absorvem energia de um fóton incidente e migram para estados de maior energia, disponíveis na próxima banda de energia. O menor valor de energia em que acontece a absorção de um fóton por um elétron corresponde à energia de *gap* do material semiconductor. Para estimar o valor do *gap* a partir do espectro de absorção é utilizado o método desenvolvido por Wood e Tauc [62]. Nesse método a energia de *gap* está relacionada com a absorbância e a energia dos fótons incidentes. A equação de Tauc é expressa como:

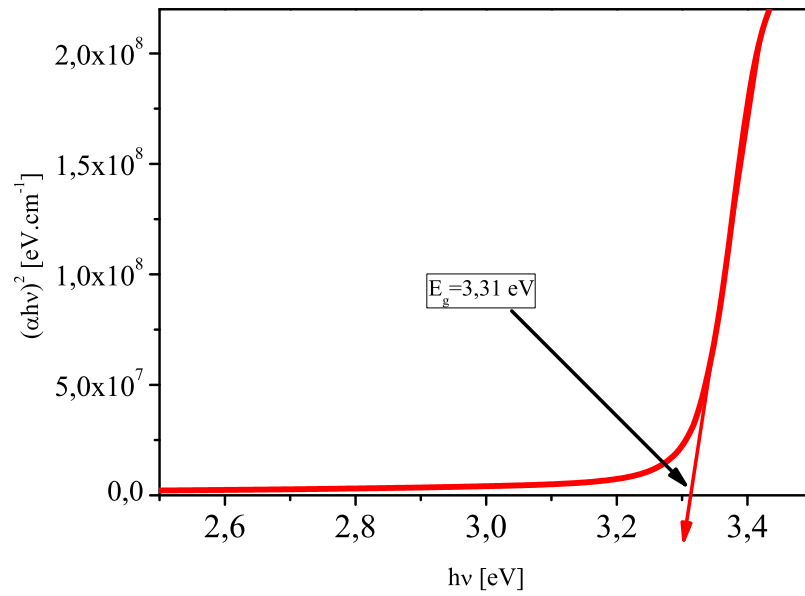
$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g), \quad (2.14)$$

onde A é uma constante de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência da onda incidente, E_g é a energia de banda proibida e n é um expoente constante que determina se material é de *gap* direto ou indireto. No caso de *gap* direto, como o é caso de ZnO, $n = 2$ [3]. Para estimar E_g do material, pode-se converter os comprimentos de onda em unidades de energia, elétron-volts, por meio da relação:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.15)$$

onde c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda incidente.

Figura 2.11: Exemplo de determinação do *gap* de um filme semicondutor utilizando o método de Tauc.



Fonte: Autor

Neste método os valores de *gap* são obtidos através do desenvolvimento do gráfico de $(\alpha h\nu)^n$ em função da energia do fóton incidente $h\nu$. O gráfico exibe uma região linear, onde é possível traçar uma reta tangente à região ascendente da curva de absorção. Portanto, se obtêm a energia de *gap* no ponto de intersecção da linha tangente com o eixo das abscissas $h\nu$. A figura 2.11 mostra um exemplo onde foi utilizado o método de Tauc para calcular o *gap* de um filme semicondutor.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese das amostras

As amostras estudadas neste trabalho foram sintetizadas pelo método de eletrodeposição potencioestática. Foram produzidos filmes de ZnO puro que serviram de padrão para as análises e filmes de ZnO dopado com cobalto (Co/ZnO).

3.1.1 Reagentes

A solução eletrolítica utilizada no trabalho foi produzida com 50 mmol/L de nitrato de zinco diluído em água deionizada. Para os filmes dopados com Co foi utilizado concentrações molares de 5% 10% e 15% de nitrato de cobalto, também diluídos em água deionizada juntamente com o nitrato de zinco. A lista dos reagentes é apresentada na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Reagentes utilizados.

Reagentes	Marca	Fórmula molecular
Nitrato de Zinco	Sigma-Aldrich	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Nitrato de Cobalto	Dinâmica	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Hexametilenoetetramina	Sigma-Aldrich	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$

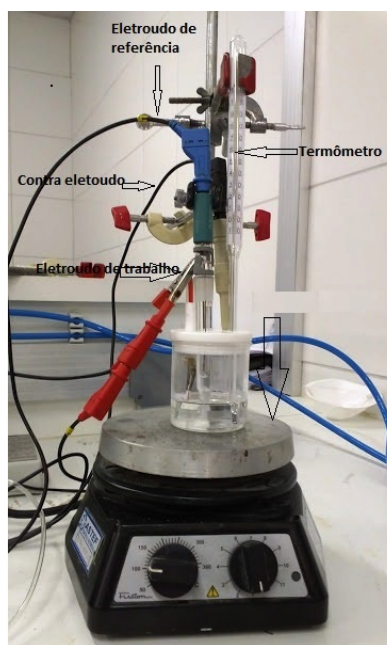
Fonte: Autor.

O substrato utilizado foi o FTO (vidro revestido com óxido de estanho dopado com flúor) da empresa Solems[®] com resistência elétrica na faixa de 50-70 Ω e área geométrica para deposição de 100 mm².

3.1.2 Célula eletroquímica

Neste trabalho, foi utilizada uma célula eletroquímica montada em um recipiente de vidro com uma tampa de Teflon que possui quatro orifícios para fixar os três eletrodos: eletrodo de referência ($\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}, \text{Cl}^-$, sat.) eletrodo de trabalho e um contra-eletrodo de platina com área geométrica de 150 mm^2 . A célula possui um termômetro de mercúrio com precisão de $0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ com a finalidade de monitoramento da temperatura do eletrólito durante o processo de deposição. Para aquecer a solução foi utilizado uma chapa aquecedora. A figura 3.1 ilustra a célula eletroquímica utilizada nos experimentos de deposição deste trabalho. A célula é controlada por potenciostato modelo AUTOLAB PGSTAT302N da empresa Metrohm, que utiliza o software NOVA 1.11 para controlar o equipamento e geração de dados. Esses equipamentos estão disponíveis no Laboratório de Pesquisa em Corrosão do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFC.

Figura 3.1: Célula eletroquímica utilizada nas deposições.



Fonte: Autor.

3.1.2.1 *Preparação do eletrólito*

O eletrólito utilizado para a deposição dos filmes de ZnO foi composto por uma concentração de 50 mmol/L de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ diluído em água destilada. Para os filmes de ZnO dopados com Co foi utilizada a mesma concentração de 50 mmol/L de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com a variação do reagente dopante nas proporções molares de 5%, 10% e 15% de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Como agente complexante foi utilizado o $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{H}_4$.

3.1.2.2 *Preparação dos eletrodos*

O eletrodo de trabalho (catodo) consistiu em um vidro revestido com filme condutor de FTO com área delimitada para deposição de 100 mm². Os substratos de FTO foram lavados com detergente e água. Após este procedimento, os substratos foram submetidos a banhos ultrassônicos de 10 minutos em água destilada, 10 minutos em álcool etílico e 10 minutos em acetona e por fim secados com um secador elétrico. O contra eletrodo (anodo) foi constituído por uma placa de platina com área geométrica de 150 mm² que foi lavado em água deionizada. O eletrodo de referência consiste em uma semipilha ($\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$, Cl^- , sat.) em contato com a solução eletrolítica por uma membrana porosa que fornece potencial padrão e constante.

3.1.3 *Deposição dos filmes*

Os filmes foram depositados através da técnica de eletrodeposição potencioestática sobre o vidro condutor FTO. Para o ZnO puro foram eletrodepositados filmes em três valores de potencial ($E = -0,9 \text{ V}$, $E = -1,0 \text{ V}$ e $E = -1,1 \text{ V}$) por 60 min e por em três intervalos de tempo (10 min, 30 min e 60 min) utilizando o potencial $E = -0,9 \text{ V}$. Os filmes de ZnO dopado do Co foram eletrodepositados em $E = -0,9 \text{ V}$, em dois intervalos de tempo, 10 min e 30 min. Os parâmetros de deposição temperatura e concentração do eletrólito foram mantidos constantes.

3.2 Caracterização

3.2.1 *Difração de raios-X*

Os medidas de difração de raios-X foram realizadas no difratômetro de raios-X da marca XPert Pro MPD – Panalytical, equipado com tubo de cobalto ($K\alpha_{Co} = 1,78 \text{ \AA}$), operando com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A identificação de fases dos difratogramas foi feita usando o software X’Pert HighScore Plus. O equipamento de raios-X está disponível no laboratório de Raios-X (LRX), da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Os ajustes dos difratogramas foram realizados pelo método de Rietveld com padrões obtidos no banco de dados ICDD-*The International Centre for Diffraction Data* que pode ser acessado em <https://icsd.fiz-karlsruhe.de>. O refinamento foi feito usando o software GSAS [63, 64].

3.2.2 *Microscopia eletrônica de varredura*

As análises morfológicas dos filmes de ZnO e Co/ZnO foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura da marca FEI modelo FEG Quanta 450 equipado com detectores de elétrons secundários para a formação de imagens. Este equipamento pertence à Central Analítica da Universidade Federal do Ceará (UFC).

3.2.3 *Espectroscopia UV-VIS*

As medidas de espectroscopia UV-vis foram realizadas no Laboratório de Filmes Finos em Energias Renováveis (LAFFER), do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFC. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro Cary 100 UV-Vis da marca Agilent Technologies. A varredura do espectro foi realizada na faixa de 800 a 320 nm.

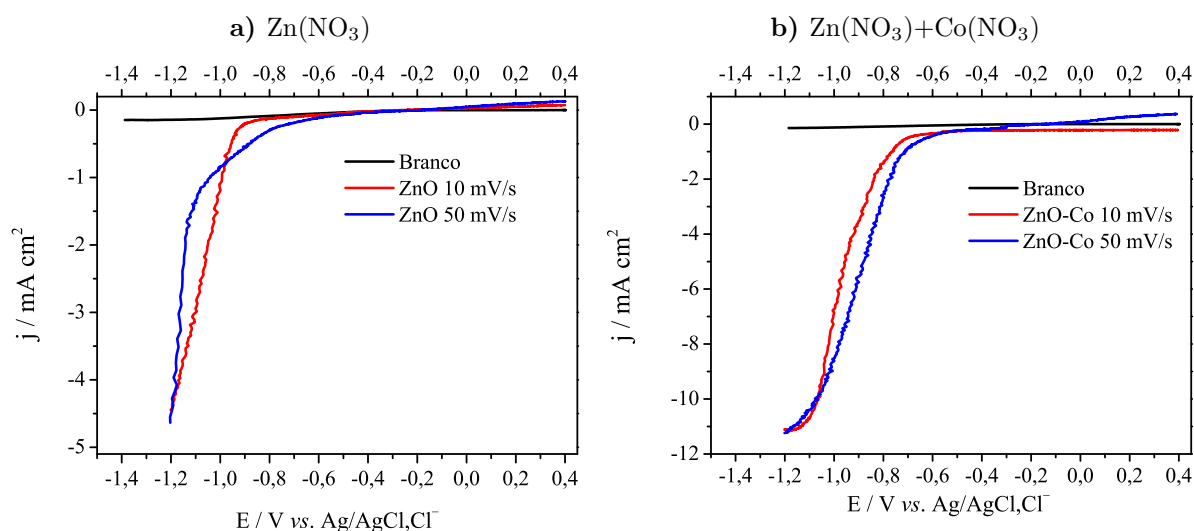
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Voltametria

Para a determinar os potenciais de redução, foram obtidos voltamogramas, a uma taxa de 10 mV/s e 50 mV/s, na solução branca (somente com água deionizada), solução de nitrato de zinco dissolvido em água e solução de nitrato de zinco com acréscimo do dopante nitrato de cobalto.

A figura 4.1a mostra os voltamogramas obtidos para a solução aquosa de nitrato de zinco $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, na temperatura de 80 °C e $\text{pH} \approx 5,6$. Observamos que, na região entre o potencial $E = -0,8 \text{ V}$ até aproximadamente $E = -1,1 \text{ V}$, ocorre aumento do valor de corrente, mostrando que o material está sendo depositado no eletrodo de trabalho. Entretanto, nesta região ocorre também a redução dos íons de hidrogênio simultaneamente com a redução do Zn^{2+} , o que dificulta a visualização da redução do Zn^{2+} .

Figura 4.1: Voltamogramas lineares de redução obtidos a partir das soluções.



Fonte: Autor.

A figura 4.1b mostra os voltamogramas para a solução de nitrato de zinco com o acréscimo do dopante nitrato de cobalto na temperatura de 80 °C e $\text{pH} \approx 6,4$. O voltamograma mostra que a região de ocorrência de redução do material se encontra a partir do potencial $E = -0,8 \text{ V}$. Novamente, o pico de redução para esta solução não é evidente na voltametria, pois a redução dos íons de Zn^{2+} e Co^{2+} ocorre simultaneamente com a redução de hidrogênio.

Os estudos de voltametrias mostram que os potenciais de redução dos filmes de ZnO e Co/ZnO mais eficientes estão entre $E = -1,1 \text{ V}$ e $E = -0,9 \text{ V}$, e que estão de acordo com potenciais utilizados em outros trabalhos da literatura [11, 44, 65–67].

4.2 Caracterização estrutural por difração de raios-X

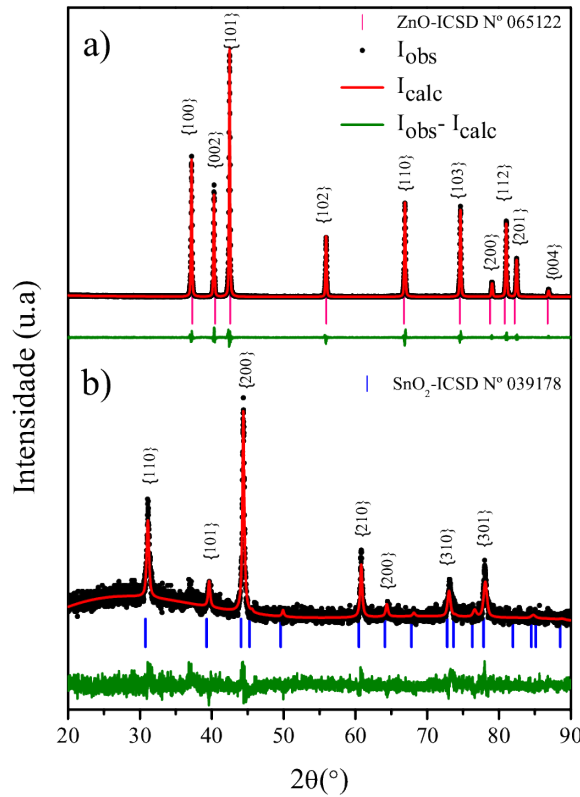
A fim de ter referências para os resultados obtidos nos filmes de ZnO e Co/ZnO, foi realizada a difração de raios-X (DRX) do ZnO comercial na forma de pó e do substrato FTO (SnO_2 dopado com flúor), cujos difratogramas são mostrados na figura 4.2.

Nos difratogramas obtidos para as amostras de ZnO puro em pó identificamos a fase ZnO hexagonal com estrutura do tipo wurtzita, como já era esperado e informado pelo fabricante. Para o substrato FTO, foi identificada somente a fase SnO_2 tipo rutilo, ou seja, não apresenta outras fases referentes a demais elementos. Portanto, o filme apresenta um processo de dopagem com o flúor bem sucedido, conforme informado pelo fabricante.

4.2.1 Filmes de ZnO

O processo de produção dos filmes semicondutores de ZnO por eletrodeposição depende fortemente das condições experimentais de concentração do nitrato de zinco, temperatura, tempo de deposição e potencial aplicado [68]. O potencial de deposição altera a velocidade de reação de hidroxilação e desidratação [68], e o tempo de deposição aumenta a cristalinidade [6]. Um estudo inicial do potencial de redução do Zn^{2+} foi realizado e apresentado na seção 4.1. A fim de estudar a influência do tempo e do potencial na estrutura dos filmes foram depositados em três potenciais por 60 min e em três intervalos de tempo em $E = -0,9 \text{ V}$, mantidos todos os demais parâmetros constantes.

Figura 4.2: Difratomogramas de raios-X do (a) pó comercial de ZnO (b) substrato FTO.

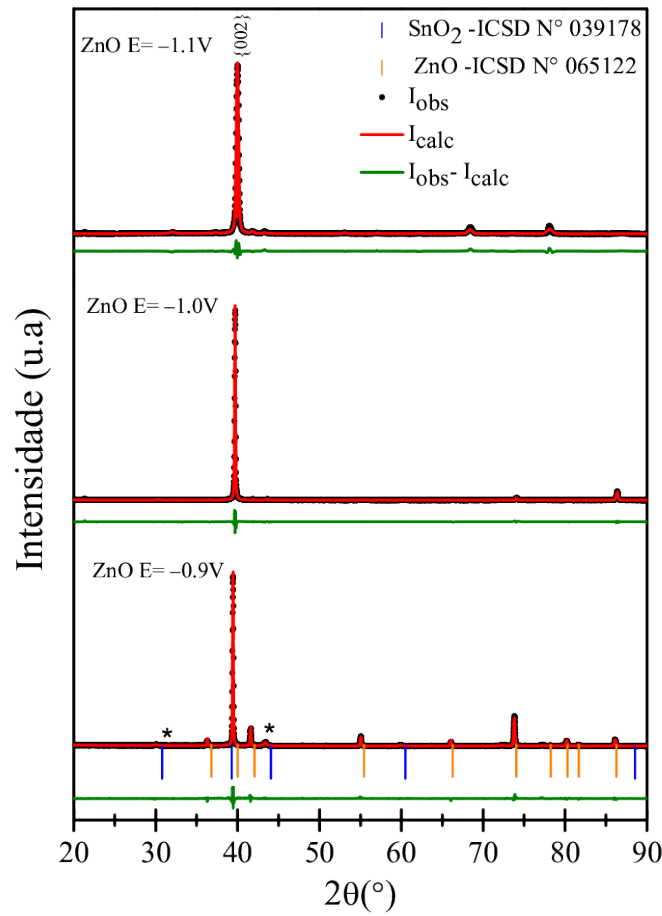


Fonte: Autor.

A figura 4.3 mostra os difratogramas dos filmes de ZnO depositados com $E = -0,9$ V, $E = -1,0$ V e $E = -1,1$ V por 60 min. Segundo as medidas de voltametria, esses são os valores de potencial em que acontece a redução do Zn^{2+} no eletrodo de trabalho. Esses valores também são mencionados em outros trabalhos como os potenciais mais eficientes na redução do Zn^{2+} para a formação do óxido semiconductor [12, 60, 65], nas condições de concentração e temperatura com que estamos trabalhando.

Da mesma forma que o difratograma da figura 4.2, em que tínhamos ZnO na forma de pó, identificamos na figura 4.3 a fase ZnO hexagonal do tipo wurtzita compatível com a ficha ICSD 065122 nos três difratogramas. Diferentemente do pó, os filmes apresentam um pico com grande valor de intensidade na difração da família de planos {0002}, indicando que esses filmes possuem direção preferencial de crescimento sobre o substrato na direção [0002] como observados em outros trabalhos da literatura [6, 11, 67].

Figura 4.3: Difratogramas de raios-X dos filmes de ZnO eletrodepositados por 60 min com vários potenciais.



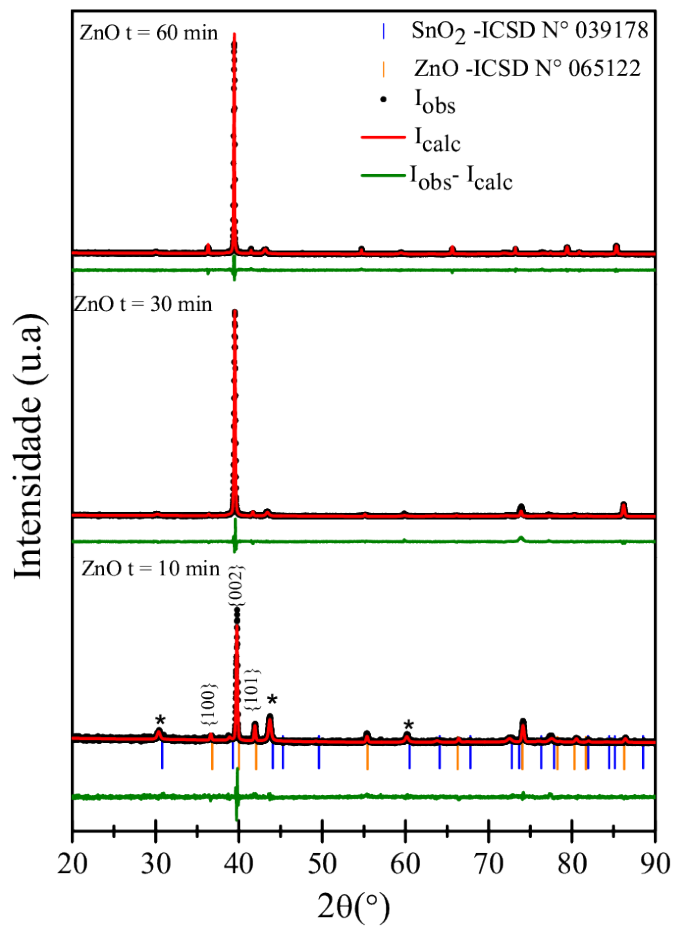
Fonte: Autor.

Em menor intensidade, mas ainda presente nos difratogramas, identificamos picos referentes à fase do substrato FTO compatível com a ficha ICSD 039178 identificados nos difratogramas por “*”. Para potenciais mais negativos, observamos a redução de intensidade desses picos. Segundo Lima et al. [11], esse acontecimento está relacionado a maiores espessuras dos filmes. De acordo com Yoshida et al. [65], em valores de potenciais mais negativos muitos íons hidróxidos são depositados no eletrodo de trabalho juntamente com os íons de zinco em razão do campo elétrico forte presente no processo de eletrodeposição. Em consequência, a espessura do filme aumenta.

Além da variação do potencial, foi estudado o tempo de deposição. A figura 4.4 mostra os difratogramas de raios-X dos filmes de ZnO eletrodepositados por 10 min, 30 min e

60 min no potencial $E = -0,9$ V. Novamente foi identificada a fase do ZnO hexagonal tipo wurtzita compatível com a ficha ICSD 065122 como fase majoritária, comprovando a formação do material desejado. Alguns picos da fase do substrato FTO também foram identificados e estão marcados nos difratogramas por “*”.

Figura 4.4: Difratogramas de raios-X dos filmes de ZnO eletrodeposi-
tados com $E = -0,9$ V por vários tempos de deposição.



Fonte: Autor.

Observamos que a variável tempo de deposição afetou positivamente a cristalinidade dos filmes, pois, com o passar do tempo, a taxa de Zn^{2+} sobre o substrato aumenta [69]. A figura 4.4 mostra que a direção preferencial crescimento para o plano (0002) é intensificada quando o processo é realizado em intervalos de tempo maiores. A orientação preferencial

ao longo do eixo c foi observada também em filmes de ZnO produzidos por outros métodos, como pulverização, sol-gel, deposição de camadas atômicas, deposição química a vapor, entre outras [67, 70].

A tabela 4.1 apresenta os parâmetros estruturais dos filmes obtidos do refinamento Rietveld. Todos os filmes apresentarem parâmetros de rede próximos aos encontrados em outros trabalhos da literatura [6, 12].

Tabela 4.1: Parâmetros estruturais dos filmes de ZnO eletrodepositados obtidos por DRX.

Amostra Potencial / Tempo	$a = b$ (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
−0,9 V / 60 min	3,2438(4)	5,1965(0)	47,354
−1,1 V / 60 min	3,2447(8)	5,1995(7)	47,410
−1,1 V / 60 min	3,2504(6)	5,2091(2)	47,664
−0,9 V / 10 min	3,2437(8)	5,1985(3)	47,371
−0,9 V / 30 min	3,2456(4)	5,2000(6)	47,440
−0,9 V / 60 min	3,2438(4)	5,1965(0)	47,354

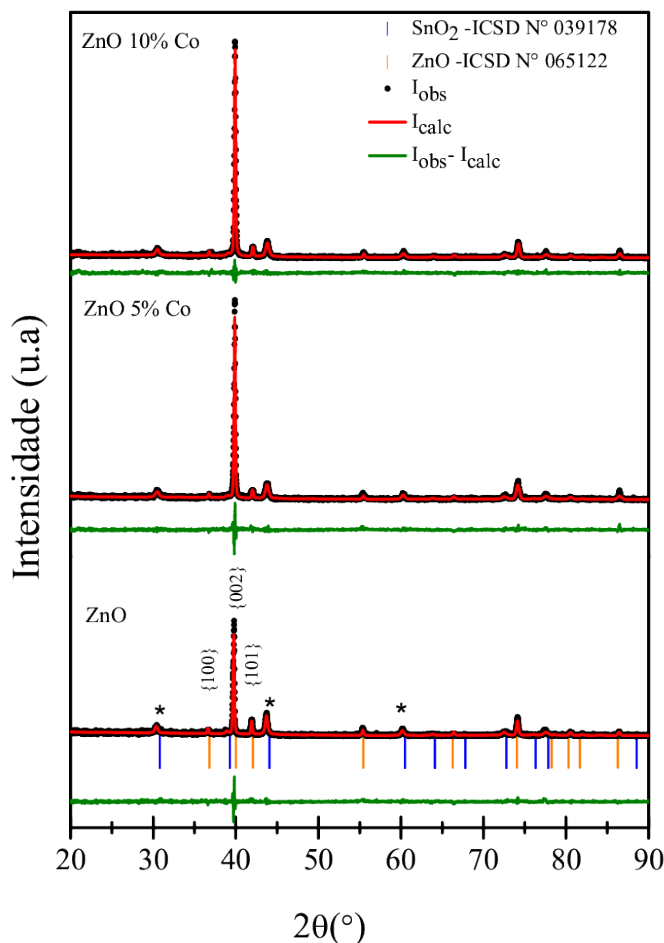
Fonte: Autor.

4.2.2 Filmes de Co/ZnO

Os filmes de ZnO dopados com Co foram eletrodepositados no potencial de redução $E = -0,9$ V com diferentes concentrações de Co. A figura 4.5 mostra os difratogramas de raios-X dos filmes Co/ZnO crescidos por 10 min com 0%, 5% e 10% em concentração molar de cobalto na solução precursora.

Identificamos nos três difratogramas a fase ZnO hexagonal do tipo wurtzita compatível com a ficha ICSD 065122, e a fase do substrato em uma quantidade muito pequena identificada por “*”. Nos três difratogramas não foi identificada nenhuma alteração significativa devido ao aumento da concentração de Co, como fases relacionadas ao óxido de cobalto ou demais impurezas. A presença de uma única fase nos difratogramas é indício de que a

Figura 4.5: Difratogramas de raios-X dos filmes de Co/ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por 10 min com várias concentrações de cobalto na solução.



Fonte: Autor.

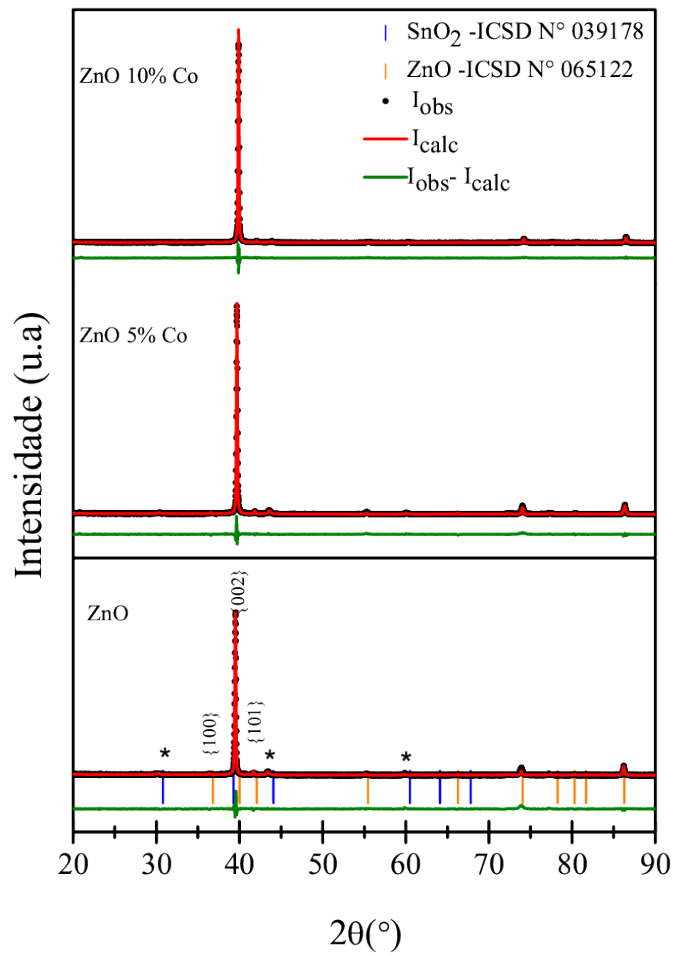
dopagem ocorreu com sucesso [71].

A figura 4.6 mostra os difratogramas de raios-X dos filmes de Co/ZnO eletrodepositados em 30 min com 0%, 5% e 10% em concentração molar de cobalto na solução precursora. Mais uma vez identificamos somente a fase ZnO hexagonal do tipo wurtzita e a fase do substrato em uma quantidade muito pequena. Os resultados indicam que o acréscimo da concentração não levou à formação de fases adicionais referentes à presença do Co. A identificação de uma única fase nos difratogramas é indicativo de que o processo de dopagem aconteceu com sucesso.

Os valores dos parâmetros estruturais dos filmes de Co/ZnO são apresentados na tabela 4.2. Observamos que esses parâmetros não sofreram mudanças significativas rela-

cionadas à concentração do dopante e ao tempo de deposição. De fato, as variações nos parâmetros de rede são muito pequenas pois a diferença entre os raios atômicos dos íons Zn^{2+} (0,740 Å) e Co^{2+} (0,745 Å) [36] é muito pequena. Esses resultados são coerentes com trabalhos anteriores [16, 72, 73].

Figura 4.6: Difratomogramas de raios-X dos filmes de Co/ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por 30 min com várias concentrações de cobalto na solução.



Fonte: Autor.

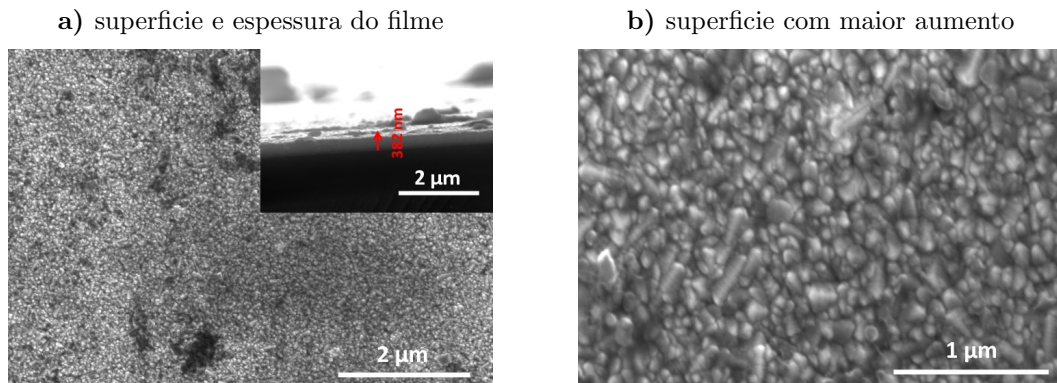
Tabela 4.2: Parâmetros estruturais dos filmes de Co/ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V.

Amostra Tempo / % de Co	$a = b$ (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
10 min / 0%	3,2437(8)	5,1985(3)	47,371
10 min / 5%	3,2444(4)	5,1960(1)	47,368
10 min / 10%	3,2470(7)	5,2005(3)	47,486
30 min / 0%	3,2456(4)	5,2000(6)	47,440
30 min / 5%	3,2468(5)	5,2012(2)	47,485
30 min / 10%	3,2457(6)	5,2009(0)	47,451

Fonte: Autor.

4.3 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar e estudar a morfologia superficial dos filmes e medir suas espessuras. Os valores de espessura, e das respectivas incertezas, reportados são as médias e desvios padrão obtidos de 10 medidas individuais de espessura feitas em cada filme. Como ponto de partida, estudamos a morfologia do substrato que foi utilizado nas eletrodeposições dos filmes semicondutores de ZnO e ZnO dopado com Co. A difração de raios-X mostra que o filme condutor é cristalino e possui uma única fase de SnO_2 . A figura 4.7 mostra as micrografias do substrato FTO utilizado nas eletrodeposições.

Figura 4.7: Micrografia do substrato condutor FTO utilizado nas deposições.**Fonte:** Autor.

As micrografias mostram que o substrato possui uma distribuição homogênea de cristais, com tamanhos e formatos variados. A superfície do filme apresenta rugosidade e pequenas espaços entre os cristais. Essas características fazem do FTO um ótimo substrato para eletrodeposição de filmes semicondutores e as irregularidades na superfície proporcionam boa aderência do filme eletrodepositado [74].

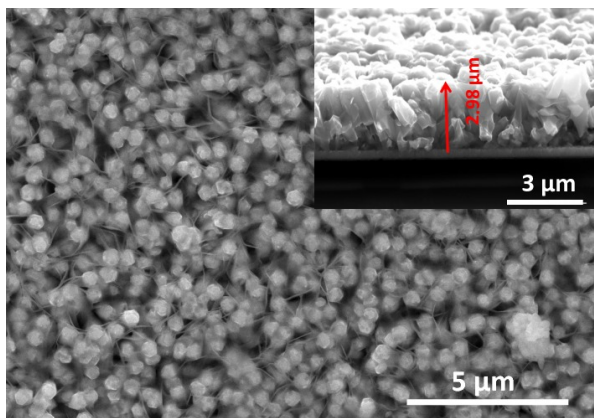
4.3.1 *Filmes de ZnO*

A figura 4.8 mostra as micrografias dos filmes de ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V, $-1,0$ V e $-1,1$ V por 60 min. O tamanho e a forma das partículas de ZnO depende fortemente das condições experimentais como concentração da solução, temperatura e potencial aplicado, que são parâmetros que podem alterar a taxa de reação da hidroxilação e desidratação [68]. Quando o potencial de electrodeposição muda, novas estruturas são observadas.

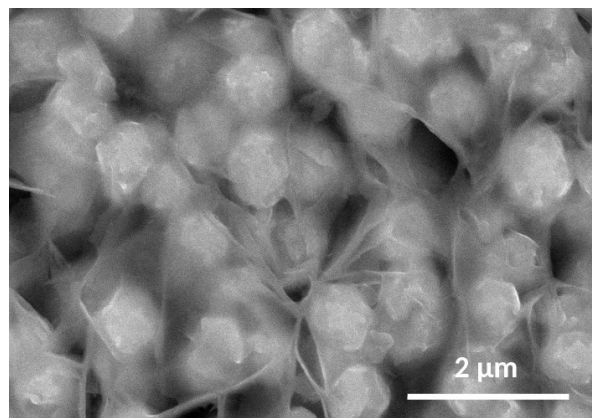
Para o potencial $E = -0,9$ V, podemos observar que o filme apresenta uma morfologia de nanobastões alinhados verticalmente, com tamanhos similares e alguns espaços entre eles. O filme composto de nanobastões mede aproximadamente $2,98 \mu\text{m}$ de espessura. Para um valor de potencial mais negativo, $E = -1,0$ V, podemos observar que os nanobastões já não estão bem definidos, ou seja, alguns se uniram, formando uma camada mais compacta, sem muitos espaços entre eles. A espessura do filme teve um aumento muito significativo, passando a medir aproximadamente $8,03 \mu\text{m}$, ou seja, mais do que o dobro da espessura do filme eletrodepositado em $E = -0,9$ V. Para o filme eletrodepositado em $E = -1,1$ V, não é observado nas micrografias nenhum vestígio da morfologia de nanobastões, que fora encontrado nos filmes eletrodepositados em potenciais anteriores. Nesse valor de potencial, é observada uma morfologia com camada de ZnO compacta e lisa. A espessura tem aproximadamente $20,0 \mu\text{m}$.

Figura 4.8: Micrografias dos filmes de ZnO eletrodepositados por 60 min com vários potenciais.

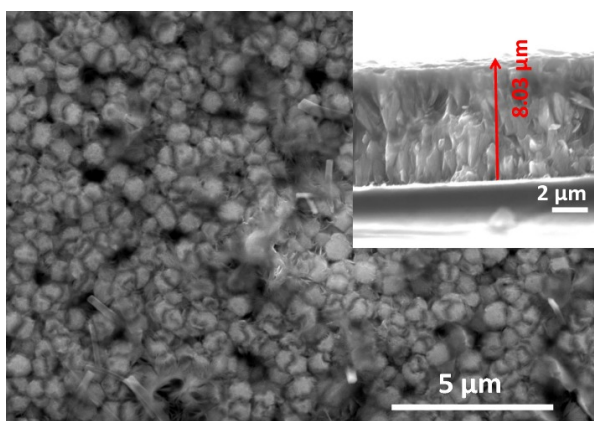
a) $E = -0,9$ V; superfície e espessura



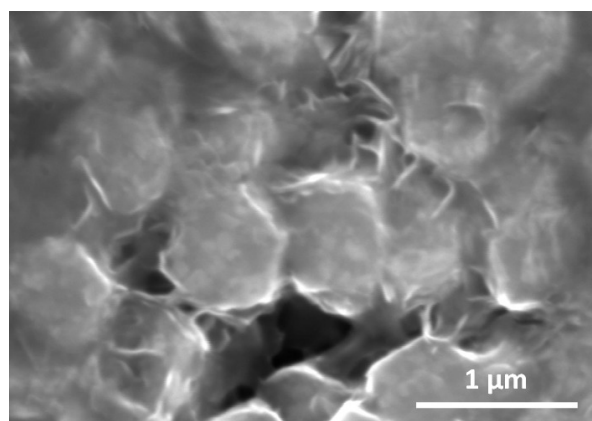
b) $E = -0,9$ V; superfície com maior aumento



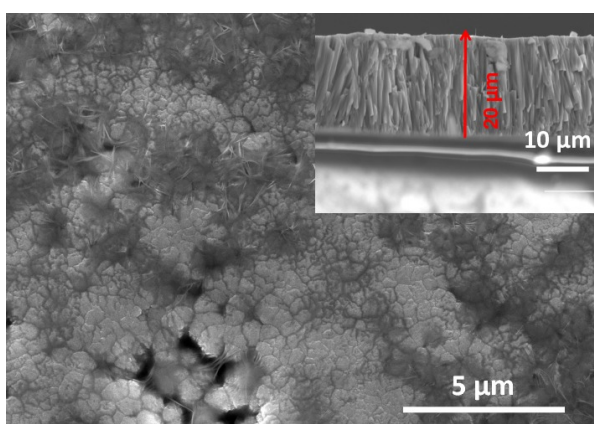
c) $E = -1,0$ V; superfície e espessura



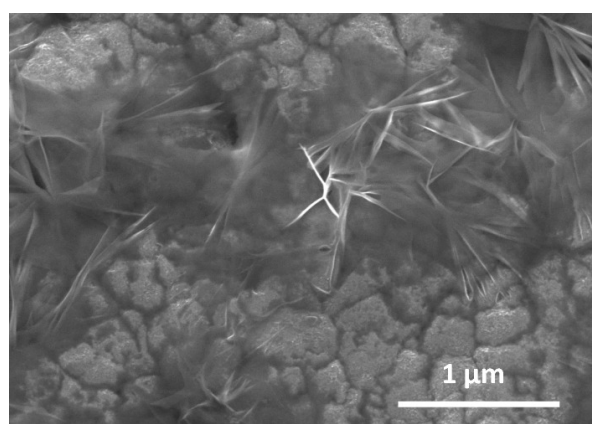
d) $E = -1,0$ V; superfície com maior aumento



e) $E = -1,1$ V; superfície e espessura



f) $E = -1,1$ V; superfície com maior aumento



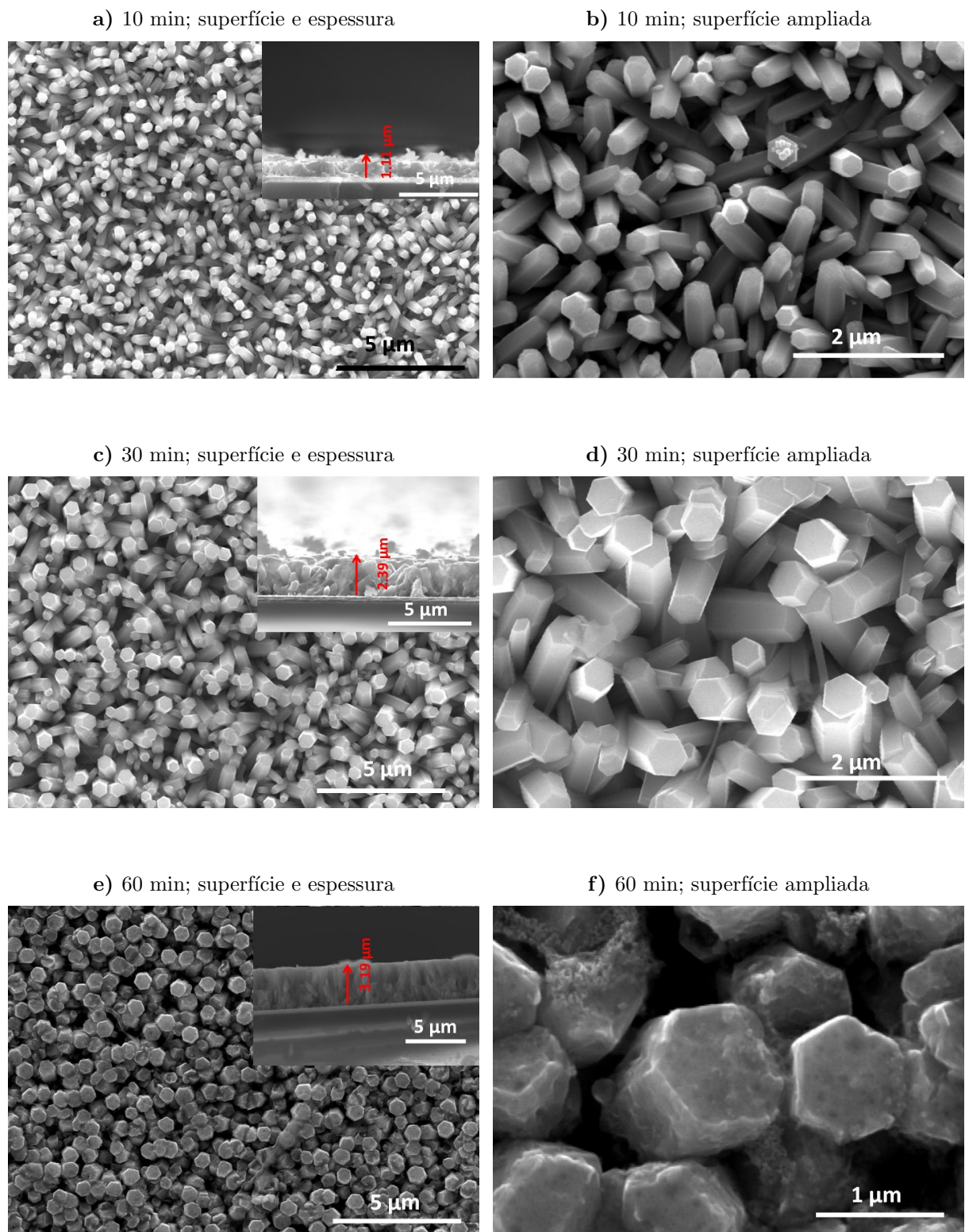
Fonte: Autor.

Observamos que as diferentes morfologias encontradas na figura 4.8 estão diretamente relacionadas com o potencial aplicado na eletrodeposição. Potenciais mais negativos levam a menores tensões interfaciais [67] que por sua vez reduzem a barreira de energia de nucleação fazendo com que os pequenos cristalitos de ZnO possam ser depositados em maior quantidade sobre o substrato [12]. Além disso, os íons são mais facilmente depositados na superfície devido ao campo elétrico mais forte, apesar da produção de maior quantidade de íons hidróxidos [65]. Todos estes fatores aceleram a taxa de crescimento do filme, que resulta no aumento da espessura, como mostrado nas micrografias transversais apresentadas na figura 4.8.

Para determinar o efeito do tempo de deposição na morfologia dos filmes de ZnO, foram feitas micrografias de amostras depositadas por 10 min, 30 min e 60 min com $E = -0,9$ V. As micrografias da figura 4.9 mostram que o tempo de deposição não influenciou significativamente a morfologia da superfície dos filmes. A espessura dos filmes, porém, depende do tempo de deposição de forma quase linear. Os filmes depositados em 10 min, 30 min e 60 min apresentam espessuras de $1,11 \mu\text{m}$, $2,39 \mu\text{m}$ e $3,19 \mu\text{m}$, respectivamente.

Todos os filmes mostrados na figura 4.9 apresentam morfologia de nanobastões alinhados verticalmente. O diâmetro médio dos nanobastões é proporcional ao tempo de deposição. Os nanobastões alinhados verticalmente são coerentes com os resultados de DRX, nos quais foi observado que o ZnO está cristalizado na estrutura cristalina wurtzite, que apresenta estrutura hexagonal com átomos de Zn^{2+} e O^{2-} coordenados tetraedricamente em camadas ao longo do eixo c [60]. Os difratogramas mostram altos valores de intensidade para a família de planos $\{0002\}$, indicando que o filme possui direção preferencial de crescimento [11]. Os nanobastões são formados de camadas exclusivamente compostas de íons Zn^{2+} e O^{2-} e são polares [75]. O plano polar (0002) tem uma energia de superfície mais elevada e conduz o crescimento cristalino ao longo dessa direção, resultando na formação unidimensional de nanoestruturas de ZnO [76], confirmando o que foi observado no DRX. Os nanobastões facilitam a condução dos elétrons em materiais semicondutores [77]. Portanto, essa morfologia é de interesse em aplicações futuras.

Figura 4.9: Micrografias dos filmes de ZnO eletrodepositados com $E = -0.9$ V por vários tempos de deposição.



Fonte: Autor.

4.3.2 Filmes de Co/ZnO

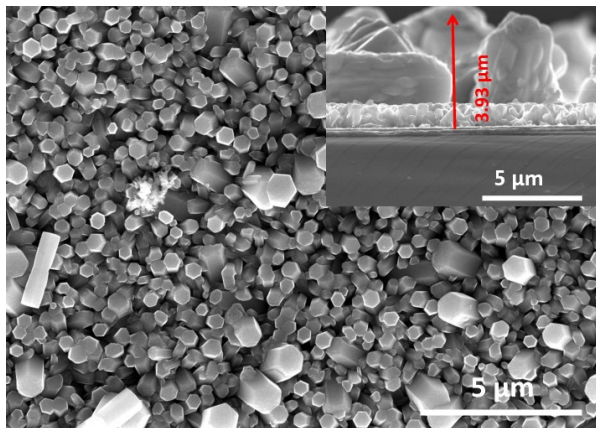
A figura 4.10 mostra as micrografias dos filmes de ZnO com 5%, 10% e 15% de nitrato de cobalto em solução eletrodepositados por 10 min. As micrografias mostram que a incorporação do dopante modificou ligeiramente a morfologia da superfície dos filmes. Com a adição de cobalto, observamos a formação de aglomerados de nanobastões com tamanhos superiores aos da base do filme, formados em regiões mais energeticas, oriundas da incorporação do átomo dopante de cobalto [9]. Diferentemente do que foi observado nas micrografias dos filmes de ZnO da figura 4.9, o tamanho médio dos bastões tende a aumentar com o aumento da concentração de Co na solução [9]. As imagens da seção transversal da figura 4.10 mostram que os filmes são formados por matrizes hexagonais de nanobastões que crescem quase perpendiculares ao substrato condutor FTO, e as espessuras dos filmes crescem à medida que a concentração de dopante na solução aumenta.

A figura 4.11 apresenta as micrografias dos filmes de ZnO dopados com Co eletrodepositados por 30 min. Podemos observar que a variação do tempo de eletrodeposição não ocasionou mudanças significativas na morfologia dos filmes. Um fator interessante observado é que, com o aumento da concentração de Co, os nanobastões possuem diâmetros maiores e estão mais próximos, diminuindo os espaços entre eles. A concentração de dopagem também está diretamente relacionada ao crescimento dos bastões, e a micrografia do filme depositado com 15% de Co possui uma morfologia de bastões com diâmetro maior e mais compacta — efeito observado também nos filmes de 10 min, mas com menos intensidade.

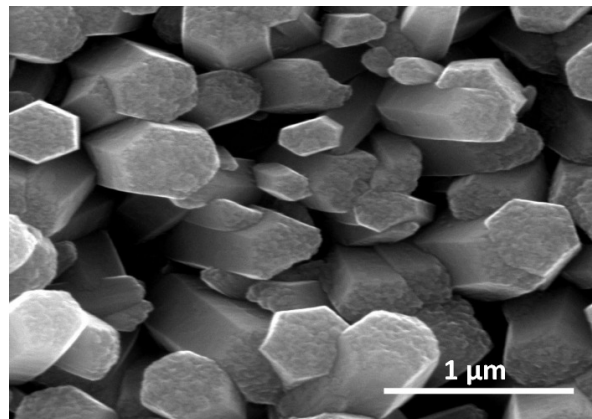
As micrografias da seção transversal mostram que os filmes eletrodepositados por 30 min possuem espessura maior que os de 10 min. A incorporação dos íons dopantes na estrutura altera a espessura dos filmes, como podemos observar nas figuras 4.10 e 4.11 em comparação. Os resultados de MEV são coerentes com os resultados de DRX, que mostram redução da intensidade dos picos referentes à fase do substrato, ou seja, o filmes com concentração maior de dopante têm espessura superior.

Figura 4.10: Micrografias dos filmes de Co/ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por 10 min com várias concentrações de cobalto na solução.

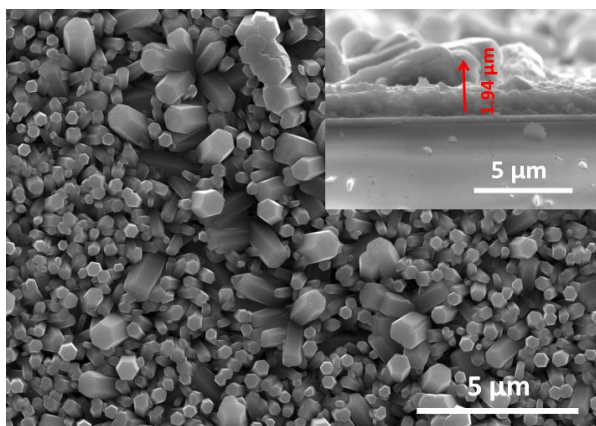
a) 5% de Co; superfície e espessura



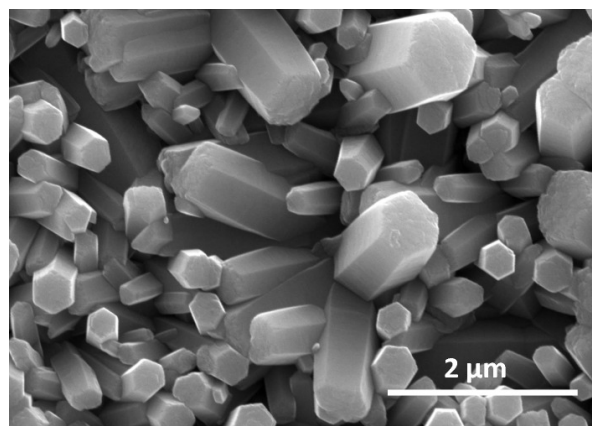
b) 5% de Co; superfície com maior aumento



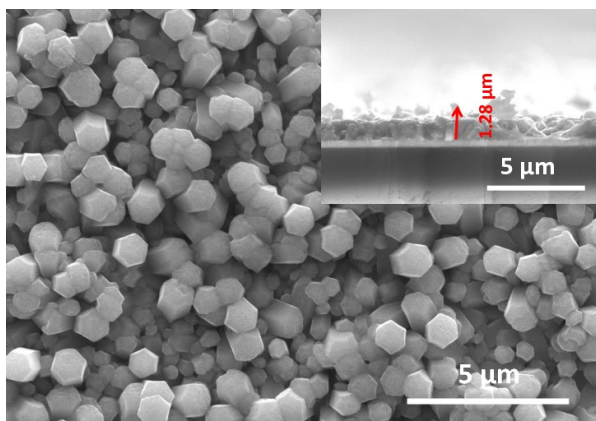
c) 10% de Co; superfície e espessura



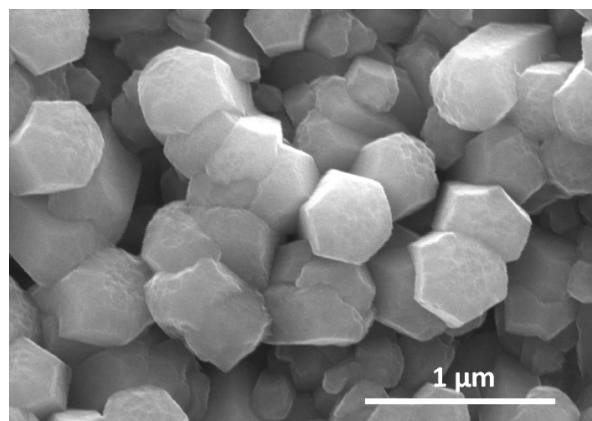
d) 10% de Co; superfície com maior aumento



e) 15% de Co; superfície e espessura

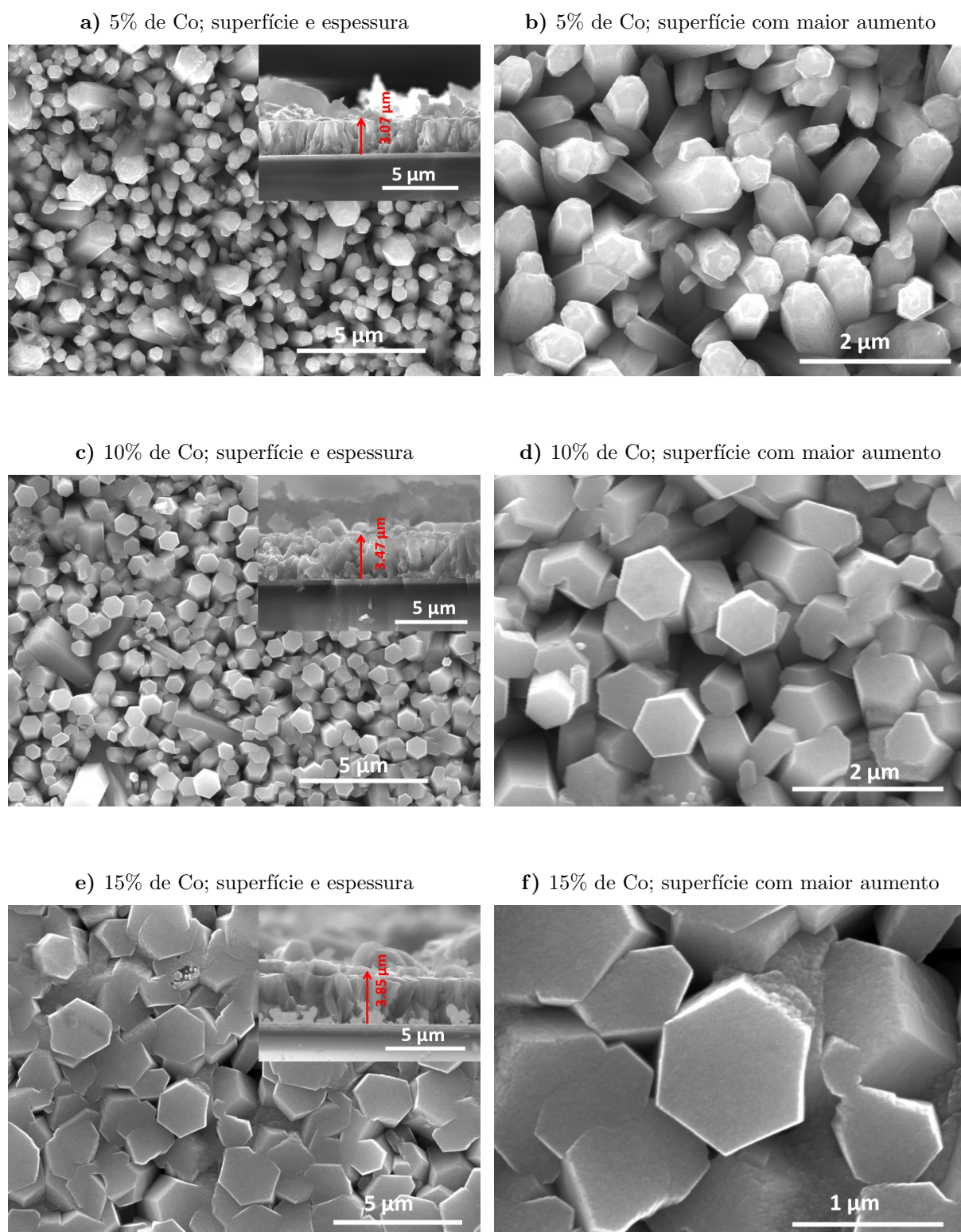


f) 15% de Co; superfície com maior aumento



Fonte: Autor.

Figura 4.11: Micrografias dos filmes de Co/ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por 30 min com várias concentrações de cobalto na solução.



Fonte: Autor.

As imagens mostram que os filmes de Co/ZnO exibem preferência de crescimento dos nanobastões hexagonais, que crescem perpendicular ao substrato. Essa tendência também foi observada nos difratogramas de DRX, em que os resultados mostram que os filmes possuem direção preferencial de crescimento ao longo do eixo c da estrutura hexagonal wurtzite do ZnO. Os resultados indicam que os nanobastões hexagonais de Co/ZnO podem ser fabricados com sucesso por electrodeposição. O tamanho, densidade e orientação desses nanobastões podem ser controlados pela incorporação do dopante [9].

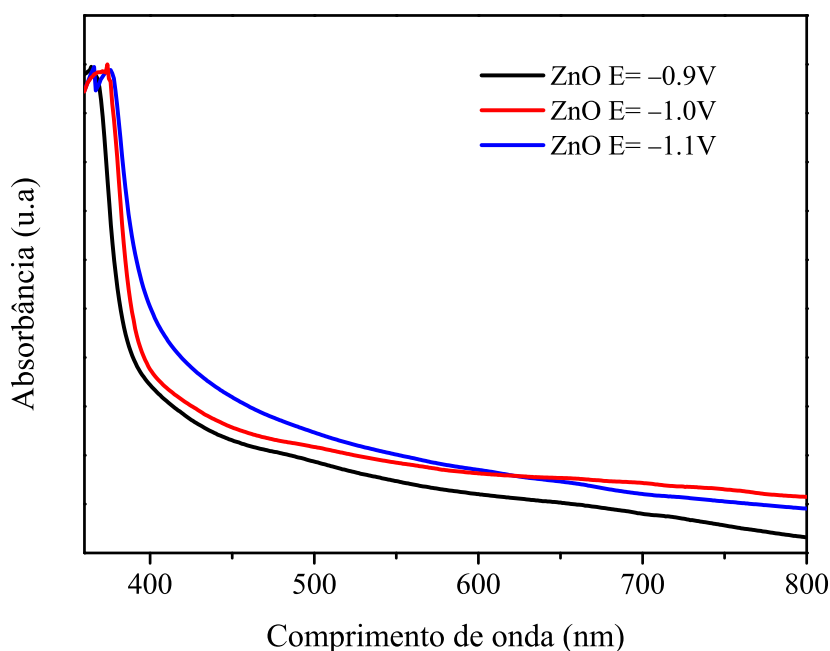
4.4 Caracterização óptica por UV-vis

As medidas de espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-vis) foram realizadas no modo absorbância. A partir dos espectros de absorção dos filmes semicondutores é possível estimar a energia do *gap* através do gráfico de Wood e Tauc [62]. De acordo com os autores, o *gap* óptico está associado com a absorbância e a energia do fóton incidente. Nesse caso, os valores de E_g para os filmes de ZnO eletrodepositados em diferentes condições foram estimados extrapolando a região linear da curva. As propriedades ópticas dos filmes semicondutores de ZnO foram determinadas a partir de medidas de absorbância na faixa de 320 a 800 nm. Uma medida do substrato de FTO foi utilizado como referência em cada medida de absorbância, para que sejam subtraídos os efeitos do FTO.

4.4.1 *Filmes de ZnO*

A figura 4.12 mostra os espectros de absorbância dos filmes de ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V, $-1,0$ V e $-1,1$ V. Os espectros mostram que o pico de absorção do material é deslocado para comprimento de ondas maiores em potenciais mais negativos. Esse comportamento pode ser atribuído à espessura do filme e às mudanças na morfologia superficial [40] observadas nas micrografias de MEV da figura 4.8.

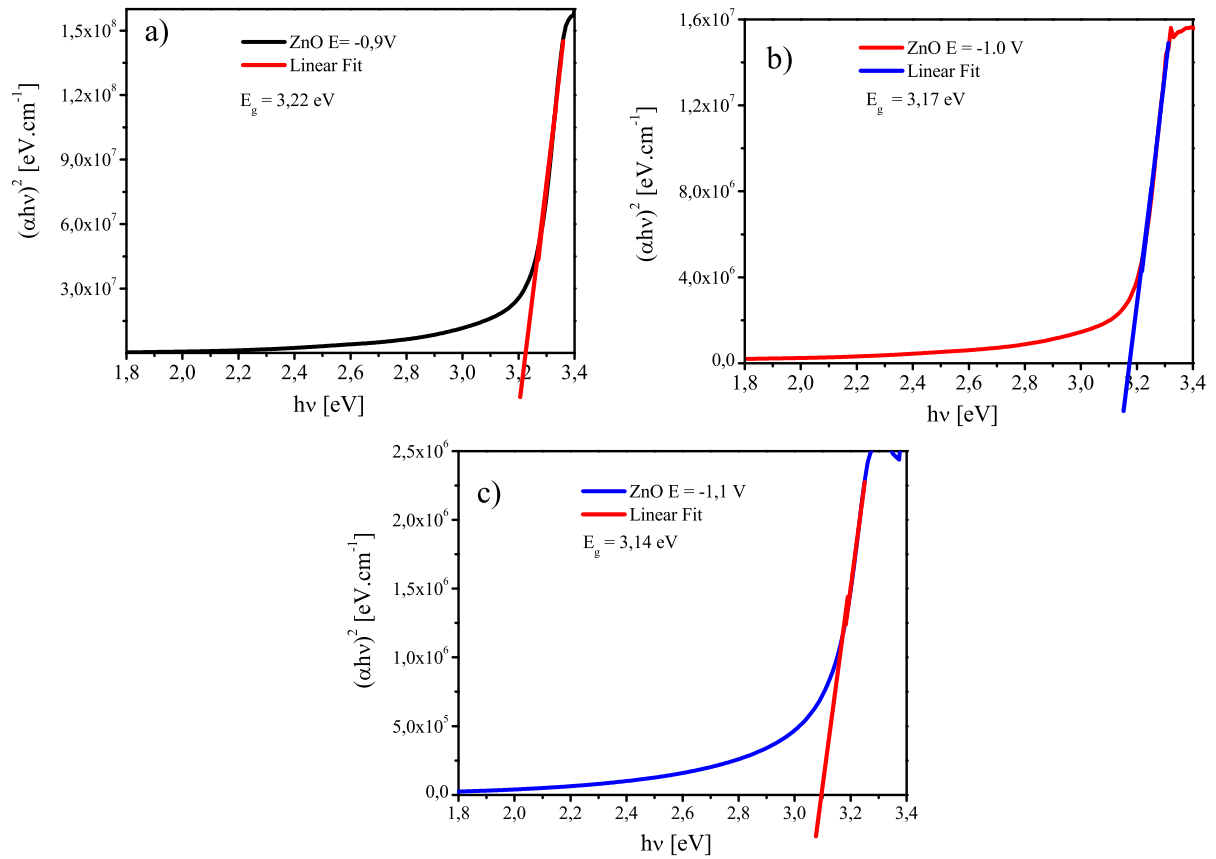
Figura 4.12: Espectros de absorção no UV-Vis de filmes de ZnO eletrodepositados por 60 min com vários potenciais.



Fonte: Autor.

O deslocamento dos picos de absorção está também diretamente ligado à redução do *gap* óptico do material [36] como pode ser verificado nos gráficos de Tauc da figura 4.13. O intervalo entre as bandas de energia dos filmes semicondutores de ZnO é estimado a partir do ajuste linear do gráfico $(\alpha h\nu)^n$ *vs.* $h\nu$. Como o ZnO é um semicondutor de *gap* direto, o valor de n é 2 [3]. Os ajustes da figura 4.13 mostram que as energias de *gap* do material são estimadas em 3,22 eV, 3,17 eV e 3,14 eV para os filmes crescidos com $E = -0,9$ V, $-1,0$ V e $-1,1$ V, respectivamente.

Figura 4.13: Gráficos de Tauc para filmes de ZnO eletrodepositados por 60 min com vários potenciais.

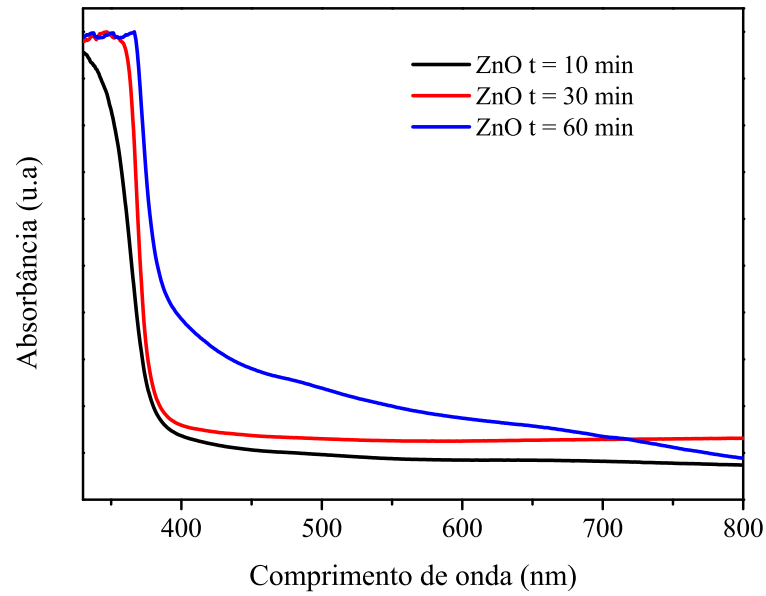


Fonte: Autor.

A figura 4.14 mostra os espectros de absorbância no UV-vis para os filmes de ZnO eletrodepositados em 10 min, 30 min e 60 min com $E = -0,9$ V. Observa-se que o máximo de absorção dos filmes de ZnO ocorre na região em torno de 350 a 400 nm, que corresponde ao intervalo de excitação dos nanofios de ZnO [78]. O evento de absorção de luz em comprimentos de onda inferiores a 380 nm pode estar relacionado à absorção intrínseca de um fóton no semicondutor ZnO devido à transição de elétrons da banda de valência para banda de condução [60].

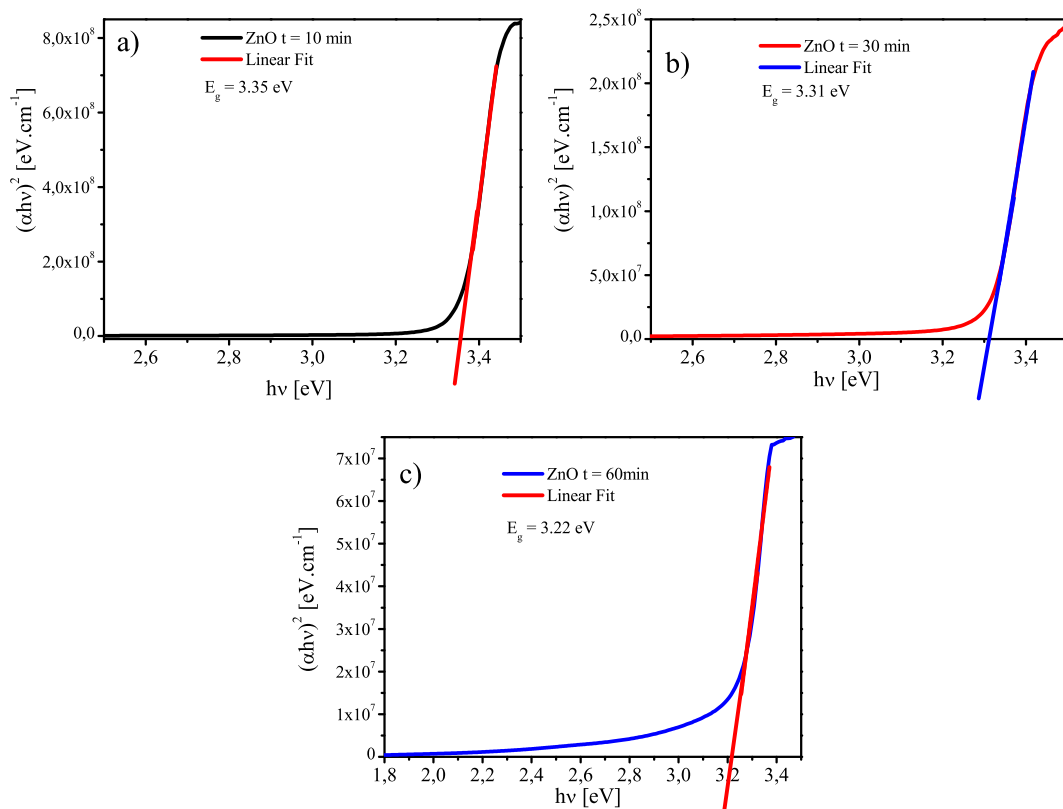
A figura 4.15 mostra os gráficos de Tauc dos filmes de ZnO. Pelo ajuste linear dos gráficos foram estimados os valores de *gap* de 3,35 eV, 3,31 eV e 3,22 eV para os filmes de ZnO eletrodepositados por 10 min, 30 min e 60 min, respectivamente. Esses valores de *gap* estão próximos dos observados para o ZnO em *bulk* (3,37 eV) [79].

Figura 4.14: Espectros de absorção no UV-Vis de filmes de ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por vários tempos de deposição.



Fonte: Autor.

Figura 4.15: Gráficos de Tauc de filmes de ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por vários tempos de deposição.

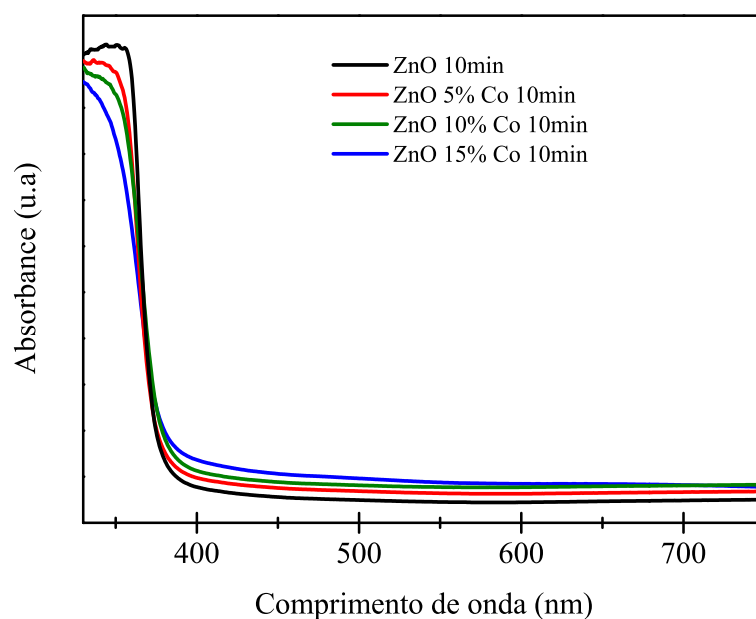


Fonte: Autor.

4.4.2 Filmes de Co/ZnO

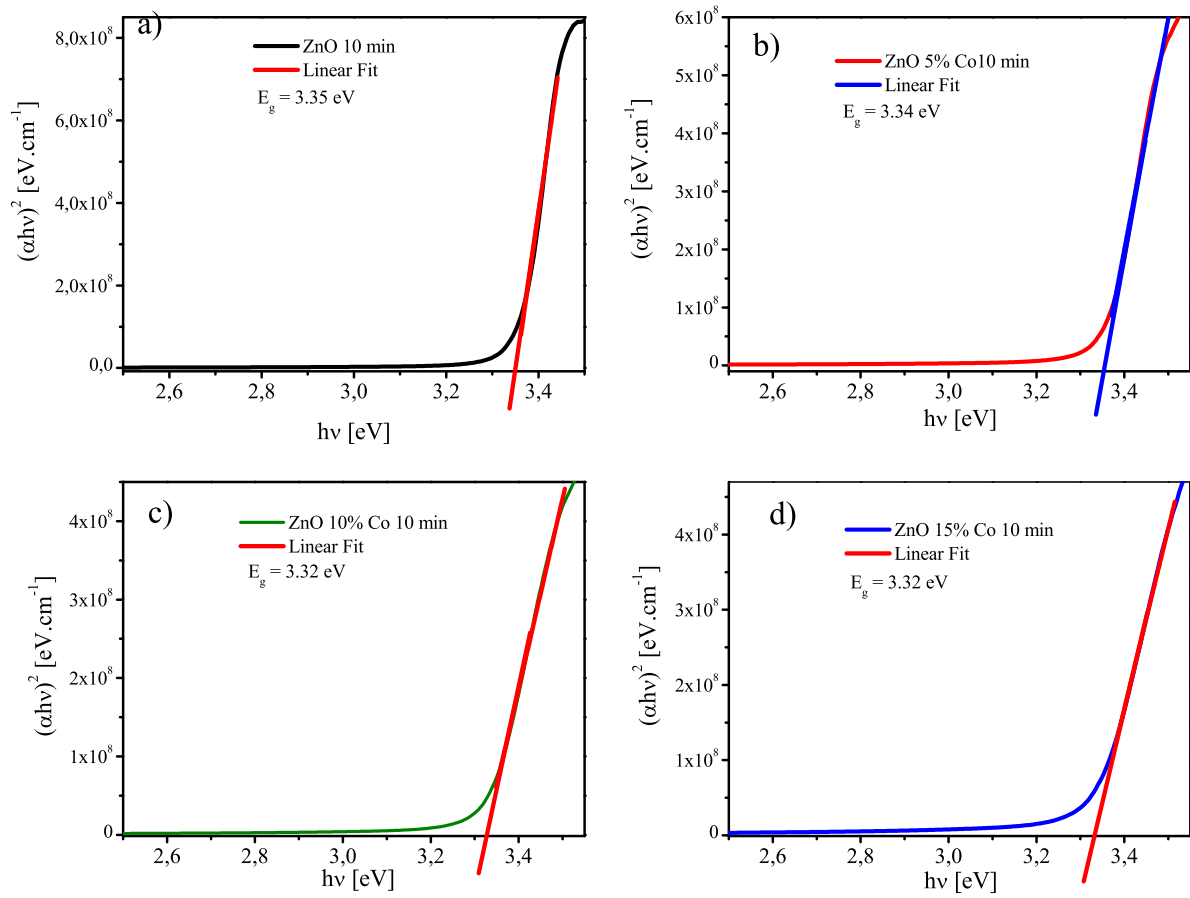
A figura 4.16 mostra os espectros UV-vis dos filmes eletrodepositados com $E = -0,9$ V por 10 min com diferentes concentrações de cobalto na solução. Os espectros mostram que os filmes eletrodepositados em 10 min não sofreram mudanças na região de absorção para diferentes concentrações de cobalto; portanto, em 10 min a concentração de cobalto não modifica as propriedades de absorção dos filmes. Os gráficos de Tauc para o cálculo do *gap* dos filmes de Co/ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por 10 min são mostrados na figura 4.17.

Figura 4.16: Espectros de absorção no UV-Vis dos filmes de Co/ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por 10 min com várias concentrações de cobalto na solução.



Fonte: Autor.

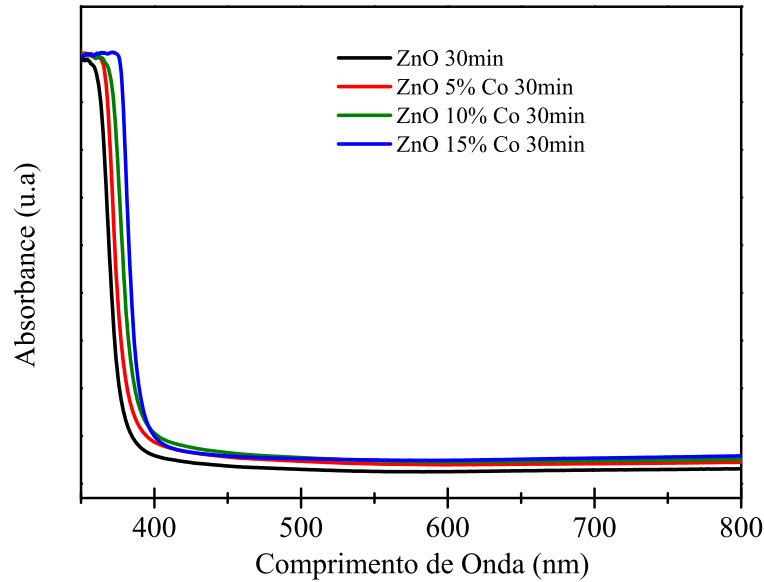
Figura 4.17: Gráficos de Tauc de filmes de Co/ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por 10 min com várias concentrações de cobalto na solução.



Fonte: Autor.

Os espectros de absorvância óptica dos filmes de Co/ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por 30 min são apresentados na figura 4.18. É possível observar um deslocamento dos picos de absorção com o aumento da concentração de Co. Essas mudanças de absorção do material provavelmente estão relacionadas à hibridização dos níveis $3d$ do Co que foram excitados na banda de condução. O processo é responsável pelo deslocamento da borda de absorção para comprimentos de onda maiores [71]. Os deslocamentos dos picos de absorção podem ser atribuídos ao aumento de concentração de portadores de carga [9], e esse efeito é coerente com a incorporação dos átomos de cobalto na rede do semiconductor [80].

Figura 4.18: Espectros de absorção no UV-Vis dos filmes de Co/ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por 30 min com várias concentrações de cobalto na solução.



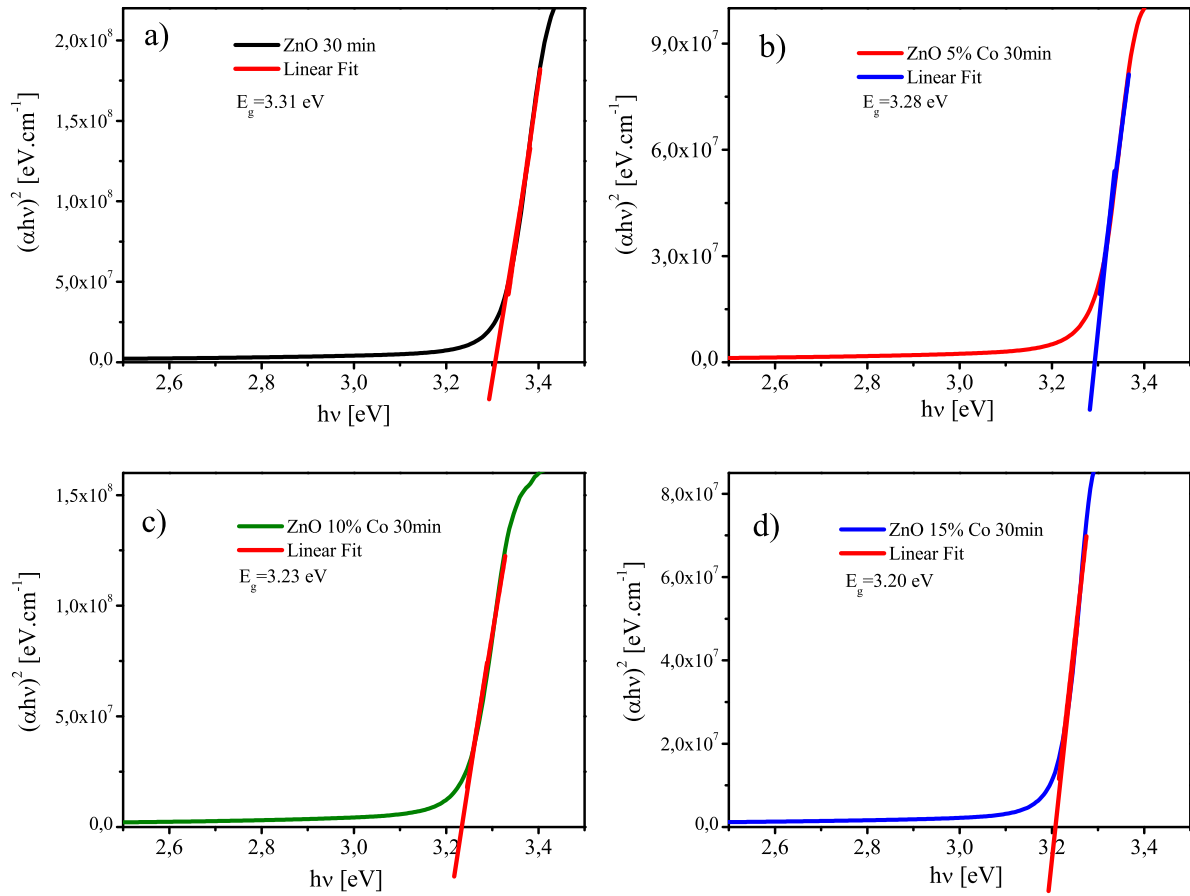
Fonte: Autor.

A figura 4.19 mostra os gráficos de Tauc para os filmes Co/ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por 30 min. Os *gaps* dos filmes de ZnO dopados com 0%, 5%, 10% e 15% de Co são 3,31 eV, 3,28 eV, 3,23 eV e 3,20 eV, respectivamente. Esses valores são próximos dos relatados em outros trabalhos da literatura [9, 39, 73].

4.4.3 *Gaps de energia*

A tabela 4.3 apresenta os valores de espessura e *gap* de todos filmes produzidos. É possível observar que as energias de *gap* dos filmes de ZnO diminuem para filmes mais espessos, tanto os depositados por 60 min com vários potenciais quanto os depositados com $E = -0,9$ V por vários tempos. Na ausência de um tratamento térmico para organizar a estrutura cristalina, filmes mais espessos carregam uma quantidade maior de defeitos estruturais como lacunas de oxigênio, interstícios, distorções nas ligações químicas, discordâncias e defeitos superficiais que surgem do processo de síntese. Esses defeitos introduzem níveis de energias em estados intermediários dentro do *gap* [81] o que diminui

Figura 4.19: Gráficos de Tauc de filmes de Co/ZnO eletrodepositados com $E = -0,9$ V por 30 min com várias concentrações de cobalto na solução.



Fonte: Autor.

a barreira energética para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução a partir da absorção de um fóton incidente [6, 82].

Os filmes de Co/ZnO depositados por 10 min apresentaram grandes variações no tamanho dos nanobastões, o que introduziu grandes incertezas nas medidas de espessura dos filmes. Considerando que os *gaps* não variaram substancialmente com a concentração de Co, é razoável supor que a espessura dos filmes é similar e as diferenças reportadas na tabela 4.3 são consequência da incerteza das medidas. Enquanto que com 10 min de deposição a presença de cobalto não influenciou a energia do *gap*, o mesmo não pode ser dito dos filmes depositados por 30 min, já que estes apresentaram espessuras similares e uma pequena redução do *gap* com o aumento da concentração de cobalto em solução.

No processo de dopagem, átomos de cobalto podem ser incorporados à estrutura do ZnO em sítios substitucionais ou intersticiais. Portanto, a redução do *gap* pode ser expli-

cada pela presença dos átomos de Co em sítios intersticiais da rede do ZnO. Esses átomos criam estados doadores de elétrons perto da banda de condução ocasionando uma diminuição do *gap* de energia. Este fenômeno também pode explicar a redução da resistividade dos filmes de ZnO dopados com cobalto reportado em [9].

Tabela 4.3: Espessuras e *gaps* de energia dos filmes de ZnO e Co/ZnO.

Amostra Potencial / Tempo / % de Co	Espessura (μm)	E_g (eV)
−0,9 V / 60 min / 0%	2,98 (0,18)	3,22 (0,04)
−1,0 V / 60 min / 0%	8,03 (0,27)	3,17 (0,03)
−1,1 V / 60 min / 0%	20,0 (0,71)	3,14 (0,03)
−0,9 V / 10 min / 0%	1,11 (0,08)	3,35 (0,01)
−0,9 V / 30 min / 0%	2,39 (0,07)	3,31 (0,02)
−0,9 V / 60 min / 0%	3,19 (0,08)	3,22 (0,02)
−0,9 V / 10 min / 5%	3,98 (1,68)	3,34 (0,02)
−0,9 V / 10 min / 10%	1,94 (0,78)	3,32 (0,01)
−0,9 V / 10 min / 15%	1,28 (0,14)	3,32 (0,01)
−0,9 V / 30 min / 5%	3,07 (0,90)	3,28 (0,02)
−0,9 V / 30 min / 10%	3,47 (0,18)	3,23 (0,03)
−0,9 V / 30 min / 15%	3,85 (0,54)	3,20 (0,03)

Fonte: Autor.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Este trabalho teve como objetivo obter filmes de ZnO e Co/ZnO sobre o substrato de FTO através do processo de eletrodeposição potencioestática, bem como estudar as características estruturais, morfológicas e ópticas dos filmes.

A síntese do material consistiu na preparação de filmes eletrodepositados em três potenciais de deposição ($-0,9$ V, $-1,0$ V e $-1,1$ V) e três intervalos de tempo (10 min, 30 min e 60 min). Filmes de ZnO dopado com cobalto foram eletrodepositados com três concentrações de cobalto em solução (5%, 10% e 15%) por 10 min e 30 min. A eletrodeposição mostrou-se eficaz na obtenção dos filmes de ZnO e Co/ZnO utilizando como materiais precursores nitratos de zinco e cobalto.

Os ensaios de voltamétricos mostraram que potenciais entre $-0,8$ e $-1,1$ V podem ser utilizados para a obtenção de filmes de ZnO e Co/ZnO. O potencial $-0,9$ V foi o que se mostrou melhor na obtenção de estruturas de nanobastões hexagonais para as condições de síntese do trabalho. Portanto, a partir desse potencial foram eletrodepositados os filmes de Co/ZnO.

Por difração de raios-X foi identificada a fase ZnO hexagonal do tipo wurtzita compatível com a ficha ICSD 065122 em todos os filmes produzidos, indicando que o método de síntese se mostrou eficaz na formação do composto desejado. Observa-se que os parâmetros de rede e volume da célula unitária não tiveram grandes variações para diferentes potenciais e tempos de deposição. A ausência de fases referentes ao cobalto nos filmes dopados é um forte indicativo de que os íons de cobalto entraram na rede do cristalina do ZnO. Não foram identificadas variações nos parâmetros de rede e volume da célula unitária em razão da presença do cobalto, o que já era esperado, pois os íons Zn^{2+} e Co^{2+} possuem raios iônicos muito próximos. Em todos os filmes de ZnO e Co/ZnO é observado crescimento preferencial ao longo do plano (0002) da estrutura hexagonal.

As imagens de MEV mostraram que os filmes eletrodepositados em $-0,9$ V apresentavam morfologia de nanobastões hexagonais que crescem verticalmente ao substrato. Esse comportamento reforça o resultado encontrado por difração de raios-X, em que os filmes apresentavam preferência de crescimento para o plano (0002). A espessura dos filmes é função do tempo de deposição. As imagens dos filmes de Co/ZnO mostraram que a adição do dopante modifica o tamanho dos bastões que formam os filmes.

Os *gaps* de energia dos filmes foram obtido pelo método de Tauc a partir dos espectros UV-vis. As energias de *gap* dos filmes de ZnO diminuem para filmes mais espessos, independentemente do tempo ou do potencial de deposição. Filmes mais espessos carregam uma quantidade maior de defeitos estruturais que introduzem níveis de energias em estados intermediários dentro do *gap* causando uma diminuição da barreira energética.

Filmes de Co/ZnO depositados por 10 min não apresentaram variação do *gap* como função da concentração de cobalto. Ao contrário, os filmes depositados por 30 min apresentaram uma leve redução do *gap* com o aumento da concentração de cobalto. Esse resultado pode ser atribuído à presença de íons de cobalto em posições intersticiais da rede do ZnO que criam estados doadores de elétrons dentro do *gap* e próximos à banda de condução.

Este trabalho é o ponto de partida para estudos mais aprofundados a respeito das propriedades semicondutoras do óxido de zinco dopado com íons magnéticos de cobalto produzido por eletrodeposição. Alguns pontos para trabalhos futuros podem ser destacados:

- Estudo mais aprofundados da influência do dopante nas propriedades ópticas dos filmes;
- Estudo das propriedades magnéticas que os filmes de óxido de zinco adquiriram com a dopagem com cobalto;
- Dopagem do óxido de zinco com outros dopantes magnéticos tais como manganês e ferro, por eletrodeposição ou outras técnicas;
- Aplicação da técnica de eletrodeposição para obtenção de filmes semicondutores ou

semicondutores magnético utilizando outras matrizes semicondutoras;

- Aplicação do filmes semicondutores em dispositivos fotovoltaicos.

REFERÊNCIAS

- [1] HICHOU, A. E. et al. Structural and spectroscopic ellipsometry characterization for electrodeposited ZnO growth at different hydrogen peroxide concentration. *Thin Solid Films*, Elsevier BV, v. 518, n. 15, p. 4150–4155, 2010.
- [2] LOKHANDE, C. D.; PAWAR, S. H. Electrodeposition of thin film semiconductors. *Phys. Status Solidi A*, Wiley-Blackwell, v. 111, n. 1, p. 17–40, 1989.
- [3] PIMENTEL, A. et al. Effect of solvents on ZnO nanostructures synthesized by solvothermal method assisted by microwave radiation: a photocatalytic study. *J. Mater. Sci.*, Springer Nature, v. 50, n. 17, p. 5777–5787, 2015.
- [4] PEARTON, S. J. et al. Recent progress in processing and properties of ZnO. *Prog. Met. Phys.*, v. 50, n. 3, p. 293–340, 2005.
- [5] GAO, P. X.; WANG, Z. L. Nanoarchitectures of semiconducting and piezoelectric zinc oxide. *J. Appl. Phys.*, v. 97, 2005.
- [6] ÖZDAL, T. et al. Crystallinity improvement of ZnO nanorods by optimization of low-cost electrodeposition technique. *Thin Solid Films*, Elsevier BV, v. 592, p. 143–149, 2015.
- [7] LEE, J. et al. Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol–gel method. *J. Cryst. Growth*, Elsevier BV, v. 247, n. 1–2, p. 119–125, 2003.
- [8] WEINTRAUB, B. et al. Density-controlled, solution-based growth of ZnO nanorod arrays via layer-by-layer polymer thin films for enhanced field emission. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 19, n. 43, p. 435–302, 2008.

- [9] CAGLAR, Y. et al. Preparation and characterization of electrodeposited ZnO and ZnO:Co nanorod films for heterojunction diode applications. *J. Alloys Compd.*, Elsevier BV, v. 574, p. 104–111, 2013.
- [10] FULOP, G. F.; TAYLOR, R. M. Electrodeposition of semiconductors. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, Annual Reviews, v. 15, n. 1, p. 197–210, 1985.
- [11] LIMA, F. A. S. et al. Electrochemically synthesized mesoporous thin films of ZnO for highly efficient dye sensitized solar cells. *Ceram. Int.*, Elsevier BV, v. 41, n. 8, p. 9314–9320, 2015.
- [12] XU, F. et al. Seed layer-free electrodeposition of well-aligned ZnO submicron rod arrays via a simple aqueous electrolyte. *Mater. Res. Bull.*, Elsevier BV, v. 44, n. 8, p. 1700–1708, 2009.
- [13] REZENDE, S. M. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- [14] MCKELVEY, J. P. *Solid State and Semiconductor Physics*. [S.l.]: Krieger Publishing Company, 1993.
- [15] PEREIRA, M. S. *Síntese e Caracterização Estrutural de Óxidos Semicondutores Magnéticos Diluídos Tipo SnO₂ Dopados com Fe, Co ou Mn Produzidos pelo Método Sol-gel Proteico*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal do Ceará, 2013.
- [16] WANG, A. et al. Study on field-emission characteristics of electrodeposited Co-doped ZnO thin films. *Physica B*, Elsevier BV, v. 406, n. 5, p. 1049–1052, 2011.
- [17] KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. [S.l.]: LTC, 2006.
- [18] OGALÉ, S. B. et al. High temperature ferromagnetism with a giant magnetic moment in transparent Co-doped SnO_{2-δ}. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 91, n. 7, p. 077205, 2003.

- [19] WOLF, S. A. et al. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 294, n. 5546, p. 1488–1495, 2001.
- [20] FUKUMURA, T. et al. Magnetic oxide semiconductors. *Semicond. Sci. Technol.*, IOP Publishing, v. 20, n. 4, p. S103–S111, 2005.
- [21] MATSUMOTO, Y. et al. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 291, n. 5505, p. 854–856, 2001.
- [22] LINCOT, D. Electrodeposition of semiconductors. *Thin Solid Films*, Elsevier BV, v. 487, n. 1–2, p. 40–48, 2005.
- [23] UEDA, K. et al. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. *Appl. Phys. Lett.*, AIP Publishing, v. 79, n. 7, p. 988–990, 2001.
- [24] DIETL, T. Dilute magnetic semiconductors: Functional ferromagnets. *Nat. Mater.*, Springer Nature, v. 2, n. 10, p. 646–648, 2003.
- [25] NAKANISHI, Y. et al. Preparation of ZnO thin films for high-resolution field emission display by electron beam evaporation. *Appl. Surf. Sci.*, Elsevier BV, v. 142, n. 1–4, p. 233–236, 1999.
- [26] FORTUNATO, E. et al. High field-effect mobility zinc oxide thin film transistors produced at room temperature. *J. Non-Cryst. Solids*, Elsevier BV, v. 338–340, p. 806–809, 2004.
- [27] KUMAR, B.; KIM, S.-W. Energy harvesting based on semiconducting piezoelectric ZnO nanostructures. *Nano Energy*, Elsevier BV, v. 1, n. 3, p. 342–355, 2012.
- [28] ZOU, X. et al. Synthesis of Cu₂O/ZnO hetero-nanorod arrays with enhanced visible light-driven photocatalytic activity. *CrystEngComm*, The Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 6, p. 1149–1156, 2014.

- [29] CHOI, M.-Y. et al. Mechanically powered transparent flexible charge-generating nanodevices with piezoelectric ZnO nanorods. *Adv. Mater.*, Wiley-Blackwell, v. 21, n. 21, p. 2185–2189, 2009.
- [30] MARTINEZ, O. G. et al. Microstructural characterization of nanocrystals of ZnO and CuO obtained from basic salts. *Solid State Ionics*, Elsevier BV, v. 63-65, p. 442–449, 1993.
- [31] KHAKSAR, M. et al. Efficient and green oxidative degradation of methylene blue using Mn-doped ZnO nanoparticles ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$). *J. Exp. Nanosci.*, Informa UK Limited, v. 10, n. 16, p. 1256–1268, 2015.
- [32] SHE, G. et al. Controlled synthesis of oriented single-crystal ZnO nanotube arrays on transparent conductive substrates. *Appl. Phys. Lett.*, AIP Publishing, v. 92, n. 5, p. 053111, 2008.
- [33] VAYSSIÈRES, L. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions. *Adv. Mater.*, Wiley-Blackwell, v. 15, n. 5, p. 464–466, 2003.
- [34] WANG, W. et al. Aligned ultralong ZnO nanobelts and their enhanced field emission. *Adv. Mater.*, Wiley-Blackwell, v. 18, n. 24, p. 3275–3278, 2006.
- [35] HUGHES, W. L.; WANG, Z. L. Controlled synthesis and manipulation of ZnO nanorings and nanobows. *Appl. Phys. Lett.*, AIP Publishing, v. 86, n. 4, p. 043106, 2005.
- [36] SHATNAWI, M. et al. Magnetic and optical properties of Co-doped ZnO nanocrystalline particles. *J. Alloys Compd.*, Elsevier BV, v. 655, p. 244–252, 2016.
- [37] POORNAJAR, M. et al. Synthesis of ZnO nanorods via chemical bath deposition method: The effects of physicochemical factors. *Ceram. Int.*, Elsevier BV, v. 42, n. 1, p. 173–184, 2016.
- [38] KASUGA, T. et al. Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 14, n. 12, p. 3160–3163, 1998.

- [39] GUNGOR, E. et al. Co doping induced structural and optical properties of sol-gel prepared ZnO thin films. *Appl. Surf. Sci.*, Elsevier BV, v. 318, p. 309–313, 2014.
- [40] TORTOSA, M. et al. Synthesis and structural studies of diluted magnetic semiconductors by electrodeposition. *Phys. Status Solidi C*, Wiley-Blackwell, v. 5, n. 11, p. 3467–3470, 2008.
- [41] KAUSHIK, V. K. et al. Electrical and optical characteristics of aerosol assisted CVD grown ZnO based thin film diode and transistor. *J. Alloys Compd.*, Elsevier BV, v. 696, p. 727–735, 2017.
- [42] GUO, Y. et al. Amino acids assisted hydrothermal synthesis of hierarchically structured ZnO with enhanced photocatalytic activities. *Appl. Surf. Sci.*, Elsevier BV, v. 384, p. 83–91, 2016.
- [43] NANDI, R.; MAJOR, S. The mechanism of growth of ZnO nanorods by reactive sputtering. *Appl. Surf. Sci.*, Elsevier BV, v. 399, p. 305–312, 2017.
- [44] MANOUNI, A. E. et al. Effect of annealing on $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ thin films prepared by electrodeposition. *Microelectron. J.*, Elsevier BV, v. 40, n. 2, p. 268–271, 2009.
- [45] MOLLAR, M. et al. Electrodepositing $\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ alloys from zinc oxide to manganese oxide. *Microelectron. J.*, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, The Netherlands, v. 40, n. 2, p. 276–279, 2009.
- [46] SUGGS, D. W. et al. Formation of compound semiconductors by electrochemical atomic layer epitaxy. *J. Vac. Sci. Technol., A*, American Vacuum Society, v. 10, n. 4, p. 886–891, 1992.
- [47] SWITZER, J. A. et al. Electrodeposited ceramic single crystals. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 284, n. 5412, p. 293–296, 1999.
- [48] SCHNEIDER, N. S. H. *Fundamentos da Potenciometria*. [S.l.]: Santa Maria, 2000.
- [49] BESRA, L.; LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Prog. Mater. Sci.*, Elsevier BV, v. 52, n. 1, p. 1–61, 2007.

- [50] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. *Eletroquímica: Princípios e Aplicações*. [S.l.]: EdUSP, 2005.
- [51] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2000.
- [52] ALEIXO, L. M. Voltametria: Conceitos e técnicas. *Chemkeys*, 2003.
- [53] PLETCHER, D.; GROUP, S. E. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2001.
- [54] MABBOTT, G. A. An introduction to cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.*, American Chemical Society (ACS), v. 60, n. 9, p. 697, 1983.
- [55] CHRISTENSEN, P. A.; HAMNETT, A. *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*. [S.l.]: Kluwer Academic Publisher, 1994.
- [56] CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company INC, 1978.
- [57] ZACHARIASEN, W. H. *Theory of x-ray diffraction in crystals*. [S.l.]: Dover Classics of Science & Mathematics, 1995.
- [58] RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallogr.*, International Union of Crystallography (IUCr), v. 22, n. 1, p. 151–152, 1967.
- [59] DEDAVID, B. A. et al. *Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras*. Porto Alegre: EdiPUCRS, 2007.
- [60] YANG, J. et al. Synthesis of ZnO nanosheets via electrodeposition method and their optical properties, growth mechanism. *Opt. Mater.*, Elsevier BV, v. 46, p. 179–185, 2015.
- [61] MELÉNDREZ, M. F. et al. Growth of aligned ZnO nanorods on transparent electrodes by hybrid methods. *J. Mater. Sci.*, v. 47, n. 4, p. 2025–2032, 2012.

- [62] WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 5, n. 8, p. 3144–3151, 1972.
- [63] LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V. *General Structure Analysis System (GSAS)*. [S.l.], 2003.
- [64] TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *J. Appl. Cryst.*, International Union of Crystallography (IUCr), v. 34, n. 2, p. 210–213, 2001.
- [65] YOSHIDA, T. et al. Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths. *Thin Solid Films*, v. 451, p. 166–169, 2004.
- [66] ZHENG, M. J. et al. Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique. *Chem. Phys. Lett.*, Elsevier BV, v. 363, n. 1–2, p. 123–128, 2002.
- [67] LV, J. et al. Rectifying properties of ZnO thin films deposited on FTO by electrodeposition technique. *Appl. Surf. Sci.*, Elsevier BV, v. 366, p. 348–352, 2016.
- [68] MATEI, E. et al. ZnO morphological, structural and optical properties control by electrodeposition potential sweep rate. *Mater. Chem. Phys.*, Elsevier BV, v. 134, n. 2–3, p. 988–993, 2012.
- [69] VERNARDOU, D. et al. The effect of growth time on the morphology of ZnO structures deposited on Si (1 0 0) by the aqueous chemical growth technique. *J. Cryst. Growth*, Elsevier BV, v. 308, n. 1, p. 105–109, 2007.
- [70] GUO, N. et al. Preparation and optical properties of Mg-doped ZnO nanorods. *Appl. Surf. Sci.*, Elsevier BV, v. 317, p. 400–404, 2014.
- [71] TORTOSA, M. et al. Optical and magnetic properties of ZnCoO thin films synthesized by electrodeposition. *J. Appl. Phys.*, AIP Publishing, v. 104, n. 3, p. 033901, 2008.

- [72] CUI, J. B.; GIBSON, U. J. Electrodeposition and room temperature ferromagnetic anisotropy of Co and ni doped ZnO nanowire arrays. *Appl. Phys. Lett.*, AIP Publishing, v. 87, n. 13, p. 133108, 2005.
- [73] WANG, Y. X. et al. Properties of Co-doped ZnO films prepared by electrochemical deposition. *Cryst. Res. Technol.*, Wiley-Blackwell, v. 44, n. 5, p. 517–520, 2009.
- [74] TANG, Y. et al. Electrodeposition of ZnO nanotube arrays on TCO glass substrates. *Electrochem. Commun.*, Elsevier BV, v. 9, n. 2, p. 289–292, 2007.
- [75] ILLY, B. N. et al. Electrodeposition of ZnO layers for photovoltaic applications: controlling film thickness and orientation. *J. Mater. Chem.*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 21, n. 34, p. 12949, 2011.
- [76] XUE, B. et al. Electrodeposition from ZnO nano-rods to nano-sheets with only zinc nitrate electrolyte and its photoluminescence. *Appl. Surf. Sci.*, Elsevier BV, v. 257, n. 24, p. 10317–10321, 2011.
- [77] ROY, P. et al. TiO₂ nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells. *Nanoscale*, v. 2, n. 1, p. 45–59, 2010.
- [78] MESSAOUDI, O. et al. Synthesis and characterization of ZnO/Cu₂O core-shell nanowires grown by two-step electrodeposition method. *Appl. Surf. Sci.*, Elsevier BV, v. 343, p. 148–152, 2015.
- [79] PANKOVE, J. I. *Optical processes in semiconductors*. [S.l.]: Dover Publications Inc., 2010.
- [80] SANS, J. A. et al. Optical, x-ray absorption and photoelectron spectroscopy investigation of the Co site configuration in ZnCoO films prepared by pulsed laser deposition. *Superlattices Microstruct.*, Elsevier BV, v. 42, n. 1–6, p. 226–230, 2007.
- [81] MARQUES, A. P. A. et al. Photoluminescence properties of BaMoO₄ amorphous thin films. *J. Solid State Chem.*, Elsevier BV, v. 178, n. 7, p. 2346–2353, 2005.

- [82] QI, X. et al. Electrochemical synthesis of p-type Zn-doped α -Fe₂O₃ nanotube arrays for photoelectrochemical water splitting. *Chem. Commun.*, The Royal Society of Chemistry, v. 49, n. 51, p. 5742, 2013.