



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

**Centro de Ciências Exatas**

Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Gustavo Yamanishi

**Estudo das propriedades ópticas e elétricas de filmes  
finos de seleneto de cobre obtidos por “banho  
químico”**

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Urbano

---

Londrina  
2018

Gustavo Yamanishi

**Estudo das propriedades ópticas e elétricas de  
filmes finos de seleneto de cobre obtidos por  
“banho químico”**

Trabalho de Dissertação apresentado  
ao Programa de Pós-Graduação em  
Física da Universidade Estadual de  
Londrina como requisito final à  
obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre  
Urbano

LONDRINA  
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Yamanishi, Gustavo.

Estudo das propriedades ópticas e elétricas de filmes finos de seleneto de cobre obtidos por "banho químico" / Gustavo Yamanishi. - Londrina, 2018.  
98 f. : il.

Orientador: Alexandre Urbano.

Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, , 2018.

Inclui bibliografia.

1. Seleneto de cobre - Tese. 2. OLED - Tese. 3. Filmes finos - Tese. 4. Planejamento fatorial - Tese. I. Urbano, Alexandre. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. . III. Título.

**Gustavo Yamanishi**

**Estudo das propriedades ópticas e elétricas de filmes finos de seleneto de cobre obtidos por “banho químico”**

Trabalho de Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina como requisito final à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Urbano

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Alexandre Urbano  
Departamento de Física-CCE-UEL

---

Prof. Dr. Edson Laureto  
Departamento de Física-CCE-UEL

---

Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva  
Departamento Acadêmico de Física-UTFPR

Londrina, 02 de fevereiro de 2018.

*À minha esposa Aline, à  
minha família e a todos que contribuíram  
para este trabalho.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade desta vida.

À minha esposa Aline Merci Yamanishi, pela compreensão, conselho, ajuda e amor dedicados.

À minha mãe Eli e ao meu pai Mário por me aceitarem nesta vida e por todo apoio.

Ao meu Orientador Prof. Dr. Alexandre Urbano pela confiança, sabedoria e amizade dedicadas.

Aos Professores Dr. Edson Laureto e Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva pelos conselhos e disponibilidades.

Ao prof. Dr. Jair Scarmínio pelo empenho e carinho dedicados aos laboratórios FILMAT e LARX.

Ao técnico Prof. Dr. Paulo Rogério Catarini da Silva pelos ensinamentos, discussões e ajuda.

À técnica Ma. Kelly por ter que me suportar durante as intermináveis evaporações do LPSI e as centenas de medidas no LARX.

Ao meu sogro Juraci, minha sogra Eliza e meu sobrinho Rafael pelas horas de descontração e apoio.

A minha irmã Gisele e meu cunhado Júlio pelos sobrinhos Matheus e Lara.

Aos amigos de laboratório pelos conhecimentos compartilhados e colaboração.

À Universidade Estadual de Londrina pelo suporte necessário para que este trabalho fosse desenvolvido.

À Capes por acreditar em nós alunos e fornecer o apoio financeiro.

“Nós, seres humanos, estamos na natureza para auxiliar o progresso dos animais, na mesma proporção que os anjos estão para nos auxiliar. Portanto quem chuta ou maltrata um animal é alguém que não aprendeu a amar.” (Chico Xavier)

YAMANISHI, Gustavo. **Estudo das propriedades ópticas e elétricas de filmes finos de seleneto de cobre obtidos por “banho químico”**. 2018. 107 fls. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, 2018.

## RESUMO

O seleneto de cobre é um semicondutor tipo p com características energéticas adequadas para aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos de filmes finos. Na literatura encontram-se poucos trabalhos que utilizam o planejamento de experimentos com a finalidade de otimização dos parâmetros de síntese de filmes finos assim como são raras a aplicação de filmes finos de seleneto de cobre em diodos orgânicos emissores de luz (OLED). Com o objetivo de se investigar a otimização das propriedades ópticas e elétricas de filmes finos de seleneto de cobre, obtidos pela técnica de banho químico neste trabalho delineou-se um planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central em triplicata, para estudar a influência dos parâmetros de síntese nas respostas de transmitância e resistividade. As variáveis escolhidas foram concentração da solução de selenossulfato de sódio, tempo de reação e espessura dos filmes. As respostas analisadas foram resistividade de superfície, transmitância e refletância óptica, energia de gap, estrutura cristalina, espessura e composição elementar. Construíram-se OLEDs com a deposição de MDMO-PPV e alumínio sobre os filmes finos de seleneto de cobre, a fim de se avaliar a integração dos filmes ao processo de eletroluminescência. Os filmes de seleneto de cobre produzidos apresentaram resistividade de superfície entre 30,49 e 853,59  $\Omega/\square$  e transmitância óptica entre 11,93 e 49,50% para a faixa de comprimento de onda entre 574 a 584 nm. O planejamento indicou claramente que quanto maior a transmitância maior a resistividade elétrica e vice-versa. Os filmes apresentaram-se amorfos e compostos por átomos de cobre e selênio isentos de contaminantes. A energia de *gap* média dos filmes foi de 2,08 eV sendo que apenas os dispositivos produzidos com filmes finos de seleneto de cobre com as configurações +++, +- e 000 contribuíram para a promoção da eletroluminescência na camada de MDMO-PPV. Destes resultados pode-se concluir que as propriedades físicas dos filmes são fortemente dependentes dos parâmetros de síntese e que, sendo as grandezas de transmitância e resistividade diretamente proporcionais, deve-se optar pela configuração que atenda à aplicação desejada.

**PALAVRAS-CHAVE:** Seleneto de cobre, filmes finos, OLED, planejamento fatorial e banho químico.

YAMANISHI, Gustavo. **Study of optical and electrical properties of thin films of copper selenide obtained by "chemical bath"**. 2018. 107 p. Dissertation (Master's Degree physics) - State University of Londrina, 2018.

## ABSTRACT

The copper selenide is a p-type semiconductor with energy characteristics suitable for applications in electronic and optoelectronic thin film devices. In the literature, there are few papers that use the design of experiments with the purpose of optimizing thin film synthesis parameters, as well as the application of copper selenide thin films in organic light emitting diodes (OLED). In order to investigate the optimization of the optical and electrical properties of thin films of copper selenide thin films obtained by the chemical bath technique, a  $2^3$  factorial design in triplicate with a central point was delineated to study the influence of the parameters of synthesis in the transmittance and resistivity responses. The selected variables were concentration of sodium selenosulfate solution, reaction time and film thickness. The analyzed responses were surface resistivity, optical transmittance and reflectance, gap energy, crystalline structure, thickness and elemental composition. . OLEDs were constructed with the deposition of MDMO-PPV and aluminum on the copper selenide thin films, in order to evaluate the integration of the films into the electroluminescence process. The produced copper selenide films presented surface resistivity between 30.49 and 853.59  $\Omega/\square$  and optical transmittance between 11.93 and 49.50% for the wavelength range between 574 and 584 nm. The design clearly indicated that the higher the transmittance the greater the electrical resistivity and vice versa. The films were amorphous and composed of copper and selenium atoms free of contaminants. The mean energy gap of the films was 2.08 eV and only devices produced with thin films of copper selenide with +++, +- and 000 configurations resulted in electroluminescence in the MDMO-PPV layer. From these results can be concluded that the physical properties of the films are strongly dependent on the synthesis parameters and that, being the values of transmittance and resistivity directly proportional, one must choose the configuration that meets the desired application.

**KEYWORDS:** Copper selenide, thin films, OLED, factorial design, chemical bath.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de energias para um material semiconductor .....	22
Figura 2: Estrutura de um OLED .....	23
Figura 3: Espectro eletromagnético e energia de gap. ....	24
Figura 4: Níveis de energia para os dispositivos Cu:CuSe/MDMO-PPV/Al ..	24
Figura 5: (a) processo de plasma para limpeza dos substratos (b) deposição de filmes finos por evaporação térmica.....	34
Figura 6: (a) Sistema de refluxo usado no preparo da solução de selenossulfato de sódio (b) solução após preparo .....	35
Figura 7: Filme de cobre em reação na solução de selenossulfato de sódio	37
Figura 8: Filmes finos de seleneto de cobre em suporte na fonte de calor para tratamento térmico .....	38
Figura 9: Representação da técnica de Spin coating .....	39
Figura 10: (a) vista superior do spin coater (b) vista frontal do spin coater ..	40
Figura 11: (a) corte lateral do diodo emissor de luz (b) vista superior do dispositivo emissor de luz .....	40
Figura 12: Representação do método de resistividade de superfície .....	42
Figura 13: Decomposição de um feixe de radiação eletromagnética incidente sobre um material de espessura $x$ .....	43
Figura 14: Difração de raios-X.....	44
Figura 15: Representação de evaporação térmica para fonte pontual e fonte de superfície.....	46
Figura 16: Geometria de evaporação para um substrato plano paralelo.....	47
Figura 17: Representação esquemática da fluorescência de raios-X.....	48

Figura 18: Imagens obtidas dos filmes de seleneto de cobre.....	49
Figura 19: Interpretação geométrica dos efeitos para o planejamento fatorial $2^3$ para a resistividade.....	52
Figura 20: Espectroscopia da transmitância e refletância óptica para o filme fino de seleneto de cobre mais espesso submetido ao maior tempo de reação à solução de selenossulfato de sódio com maior concentração .....	54
Figura 21: Espectroscopia da transmitância e refletância óptica para o filme fino de seleneto de cobre mais espesso submetido ao maior tempo de reação à solução de selenossulfato de sódio com menor concentração .....	55
Figura 22: Espectroscopia da transmitância e refletância óptica para os demais filmes finos de seleneto de cobre com maior espessura .....	56
Figura 23: Espectroscopia da transmitância e refletância óptica para os filmes finos de seleneto de cobre com menor espessura.....	56
Figura 24: Espectroscopia da transmitância e refletância óptica para os filmes finos de seleneto de cobre do ponto central .....	57
Figura 25: Interpretação geométrica dos efeitos para o planejamento fatorial $2^3$ para a transmitância.....	60
Figura 26: Representação gráfica da energia de gap para os filmes de seleneto de cobre menos espessos .....	62
Figura 27: Representação gráfica da energia de gap para os filmes de seleneto de cobre mais espessos .....	63
Figura 28: Representação gráfica da energia de gap para os filmes de seleneto de cobre do ponto central .....	64
Figura 29: Difratoograma de raios-X para os filmes finos de cobre metálico..	66

Figura 30: Difratoograma de raios-X para os filmes finos de seleneto de cobre com maior espessura .....	67
Figura 31: Difratoograma de raios-X para os filmes finos de seleneto de cobre com menor espessura .....	68
Figura 32: Difração de raios-X para os filmes finos de seleneto de cobre do ponto central.....	68
Figura 33: Análise de fluorescência de raios-X por energia dispersiva para o filme fino de cobre. ....	70
Figura 34: Análise de fluorescência de raios-X por energia dispersiva para os filmes finos de seleneto de cobre mais espessos. ....	71
Figura 35: Análise de fluorescência de raios-X por energia dispersiva para os filmes finos de seleneto de cobre menos espessos. ....	73
Figura 36: Porcentagem de cobre e selênio para as análises de fluorescência de raios-X por energia dispersiva.....	74
Figura 37: Difratoograma de raios-X para os filmes finos de seleneto de cobre com maior espessura tratados em alto vácuo a 350 °C.....	78
Figura 38: Diodos emissores de luz construídos para a caracterização do seleneto de cobre.....	79
Figura 39: Diodo emissor de luz exibindo electroluminescência durante análise de curva característica corrente versus tensão.....	81
Figura 40: Análise curva característica corrente versus tensão para a amostra 8 .....	82
Figura 41: Análise curva característica corrente versus tensão para a amostra 2 .....	83

Figura 42: Análise curva característica corrente versus tensão para amostra 9 .....	84
Figura 43 Análise curva característica corrente versus tensão para os dispositivos construídos a partir dos filmes de seleneto de cobre de menor espessura que não apresentaram eletroluminescência .....	85
Figura 44: Análise curva característica corrente versus tensão para os dispositivos construídos a partir dos filmes de seleneto de cobre de maior espessura que não apresentaram eletroluminescência.....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Níveis dos parâmetros de concentração, tempo e espessura para o planejamento fatorial. ....	27
Tabela 2: Configuração das amostras confeccionadas variando-se os níveis dos parâmetros de síntese para o planejamento fatorial.....	28
Tabela 3: Tabela de coeficientes de contrastes para planejamento fatorial $2^3$ . .....	29
Tabela 4: Medidas de resistividade obtidas dos filmes finos de seleneto de cobre .....	50
Tabela 5: Efeitos calculados para o planejamento fatorial $2^3$ para a resistividade .....	51
Tabela 6: Medidas de transmitância obtidas dos filmes finos de seleneto de cobre .....	58
Tabela 7: Efeitos calculados para o planejamento fatorial $2^3$ para a transmitância .....	59
Tabela 8: Energia de gap encontrada a partir da espectroscopia óptica para os filmes finos de seleneto de cobre. ....	65
Tabela 9: Valores da espessura calculada e medida por perfilometria para filmes finos de cobre obtidos a partir da evaporação de 40, 60 e 80 mg de cobre metálico.....	69
Tabela 10: Valores da espessura calculada por fluorescência de raios-X para filmes finos de seleneto de cobre obtidos a partir da evaporação de 40, 60 e 80 mg de cobre metálico.....	70

Tabela 11: Transmitância para os filmes finos do segundo planejamento fatorial com e sem tratamento térmico .....	76
Tabela 12: Resistividade para os filmes finos do segundo planejamento fatorial com e sem tratamento térmico .....	77
Tabela 13: Diodos emissores de luz analisados pela técnica de curva característica corrente versus tensão.....	80

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REVISÃO DA LITERATURA .....	19
2.1	Filmes Finos.....	19
2.2	Diodos Orgânicos Emissores de Luz .....	20
2.3	Seleneto de Cobre .....	25
2.4	Planejamento fatorial.....	26
3	OBJETIVOS .....	31
3.1	Objetivos gerais .....	31
3.2	Objetivos específicos .....	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1	Materiais.....	32
4.2	Métodos .....	32
4.2.1	Síntese de filmes finos de seleneto de cobre .....	32
4.2.1.1	Limpeza dos substratos .....	32
4.2.1.2	Deposição dos filmes finos por evaporação térmica .....	33
4.2.1.3	Preparo da solução de selenossulfato de sódio.....	34
4.2.1.4	Titulação da solução .....	35
4.2.1.5	Banho químico .....	35
4.2.2	Tratamento térmico em atmosfera de Ar .....	37
4.2.3	Tratamento térmico em alto vácuo .....	38
4.3	Produção de diodos orgânicos emissores de luz (OLED).....	38
4.4	Caracterização dos filmes finos .....	41
4.4.1	Medidas de resistividade de superfície.....	41
4.4.2	Caracterização óptica e energia de <i>gap</i> .....	42
4.4.3	Difração de raios X .....	44
4.4.4	Perfilometria.....	45

4.4.5	Cálculo da espessura .....	45
4.4.6	Fluorescência de raios-X .....	47
4.5	Caracterização de diodos orgânicos emissores de luz (OLED) .....	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
5.1	Filmes finos de seleneto de cobre.....	49
5.1.1	Resistividade de superfície .....	49
5.1.2	Caracterização óptica e energia de gap .....	53
5.1.2.1	Caracterização óptica.....	53
5.1.2.2	Energia de Gap .....	61
5.1.3	Difração de raios-X .....	66
5.1.4	Perfilometria e espessura .....	69
5.1.5	Fluorescência de raios-X .....	70
5.1.6	Tratamento térmico em atmosfera de Ar .....	75
5.1.7	Tratamento térmico em alto vácuo .....	76
5.1.8	Diodos orgânicos emissores de luz (OLED) .....	79
6	CONCLUSÕES.....	87
	REFERÊNCIAS .....	89

## 1 INTRODUÇÃO

A descoberta da eletroluminescência em materiais orgânicos despertou um grande interesse na pesquisa para melhorar a produção, desempenho e estabilidade de semicondutores orgânicos aplicados em dispositivos optoeletrônicos, como diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) (FORREST, 2004; MONTERO et al., 2009).

Em OLEDs, pelo menos um dos eletrodos deve ser transparente e condutor elétrico. O óxido de estanho e índio (ITO) tem sido adotado predominantemente como os eletrodos condutivos transparentes nestes dispositivos. Os custos de deposição e padronização, a oferta mundial limitada de índio bem como a fragilidade do ITO são os principais obstáculos para uma produção eficaz e de baixo custo (HARKEMA et al., 2009; KIM et al., 2015; KUMAR et al., 2017). Devido à estas dificuldades, há uma grande motivação no estudo de materiais alternativos, para aplicação em dispositivos livre de ITO (*ITO-free*).

O seleneto de cobre é um calcogeneto metálico semicondutor que apresenta largura de banda (“band gap”) direta de 1,4 eV e indireta de 2,2 eV, semicondutividade do tipo p, condutividade iônica/eletrônica mista e condutividade próxima a de materiais metálicos em temperatura ambiente, características que permitem sua aplicação em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, características que o possibilita ser candidato a substituição ao ITO (MOYSIADOU; KOUTSIKOU; BOUROUSHIAN, 2015; RABELO; ARANTES; BOTTECCHIA, 2007)

Com vistas à substituição do ITO como material transparente e condutor em dispositivos óticos como os OLED’s, investigou-se neste trabalho a otimização das propriedades físicas de transmitância e resistividade de filmes finos de seleneto de cobre por meio de um planejamento fatorial de experimentos.

Na seção 2 será apresentada uma revisão das literatura tratando especialmente dos temas: filmes finos, diodos orgânicos emissores de luz, seleneto de cobre e a metodologia do planejamento fatorial de experimentos.

Na seção 3 serão apresentados os objetivos gerais, otimização dos parâmetros de síntese de filmes finos de seleneto de cobre por meio de planejamento de experimentos, e específicos, síntese e caracterização dos filmes finos de seleneto de cobre e construção de dispositivo OLED a partir dos filmes finos obtidos.

Na seção 4 serão explanadas as descrições dos materiais e métodos utilizados, síntese de filmes finos de cobre por evaporação térmica, preparo e titulação da solução de selenossulfato de sódio e banho químico e construção de um dispositivo OLED, assim como as técnicas de caracterização, resistividade de superfície, transmitância e refletância óptica, energia de *gap*, difração de raios-X, perfilometria, cálculo de espessura, fluorescência de raios-X por energia dispersiva e para o dispositivo OLED curva IxV e eletroluminescência.

Na seção 5 serão abordados os resultados e as discussões sobre o trabalho, os valores obtidos para a transmitância óptica entre 11,93 e 49,50% para a faixa de comprimento de onda entre 574 a 584 nm e resistividade de superfície entre 30,49 e 853,59  $\Omega/\square$ , o valor médio para a energia de *gap* foi de 2,08 eV, a difração de raios-X revelou a obtenção de filmes finos de cobre amorfos, a fluorescência de raios-X por energia dispersiva mostrou a presença de selênio nos filmes finos. As análises de curva IxV para os OLEDs apresentaram as curvas características para diodos em algumas configurações e também os OLEDs produzidos com os filmes finos de seleneto de cobre com as configurações +++, +- e 000 contribuíram para a promoção da eletroluminescência na camada de MDMO-PPV.

Na seção 6 serão apresentadas as conclusões finais, pode-se verificar que as grandezas de transmitância e resistividade são diretamente proporcionais, o valor médio da energia de *gap* para os filmes finos de seleneto de cobre se mostrou próximo ao encontrado na literatura, a difração de raios-X e a fluorescência de raios-X por energia dispersiva revelou que embora não houvesse formação de seleneto de cobre na forma cristalina, houve reação do cobre presente nos filmes finos de cobre com a solução de selenossulfato de sódio.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Filmes Finos

A história dos filmes finos está envolvida com uma das artes mais remotas das eras de metal da antiguidade, quando artesãos habilidosos exerciam o antigo ofício de martelar ouro, atividade que tem sido praticada durante pelo menos quatro milênios. A grande maleabilidade do ouro permite que ele seja martelado em folhas de espessura muito reduzida enquanto que a sua beleza e resistência à degradação química promoveram a sua utilização para ornamentação e proteção. Amostras de folhas encontradas em Luxor, cidade ao sul do Egito, foram datadas de um período de 1567 à 1320 A.C., período que corresponde à XVIII dinastia egípcia. Essas folhas finas de ouro mediam 0,3  $\mu\text{m}$  de espessura, como referência pode-se citar o cabelo humano que possui cerca de 75  $\mu\text{m}$  de diâmetro, e foram cuidadosamente aplicadas e coladas em superfícies de madeira revestidas de cera ou resina (OHRING, 1991).

Filmes finos são materiais dispostos em camadas muito finas que podem conter apenas uma camada ou apresentar várias camadas formando películas delgadas com espessuras de fração de nanômetros a vários micrômetros (CHOPRA; MAINI, 2010), porém são mais do que apenas versões finas de seus materiais homólogos. A superfície de um material, que é o primeiro aspecto ao ser analisado pela primeira vez, concede muitas informações e pode ter propriedades ligeiramente diferentes do material interno por diversas razões, mas todas elas estão ligadas ao fato que os átomos da superfície não estão cercados por todos os lados por átomos similares como estão os átomos internos (LEAVER; CHAPMAN, 1971).

A aplicação de filmes finos em dispositivos ópticos e eletrônicos surgiu em meados de 1930, quando se derivou do avanço da tecnologia do vácuo alcançado no âmbito da indústria eletrônica, desde então tem sido estimulado e sua aplicação vem se alargando para maiores graus com os desenvolvimentos mais recentes de sistemas de alto e ultra alto vácuo (HASS, 1963; KNITTL, 1976).

As atuais aplicações de filmes finos estão em dispositivos como células solares, filtros ópticos, materiais de janela, condutores superiônicos, dispositivos optoeletrônicos, conversores termoelétricos e diodos emissores de luz (LED) (BHUSE et al., 2003). As vantagens de se construir esses dispositivos a partir

de filmes finos são, modificar a dependência da tecnologia à base de silício e possibilitar o avanço da tecnologia “wearable”. Neste segmento os condutores e semicondutores orgânicos têm sido integrados com sucesso à tecnologia de filmes finos, feitos tradicionalmente de camadas inorgânicas. Os LEDs e as células solares de filmes finos, com mistura de materiais inorgânicos e orgânicos, possuem basicamente a mesma construção, que é a disposição monolítica de pelo menos dois eletrodos, ânodo e cátodo condutores, separados por um polímero semiconductor. Nos LEDs o polímero converte energia elétrica em luz e nas células fotovoltaicas, ao contrário, o dispositivo transforma luz em eletricidade. (KWON-HYEON et al., 2014, NIYAMA, 2008; SANTOS, 2009; TURECK, 2012).

Neste trabalho serão construídos dispositivos com a configuração de diodos emissores de luz orgânicos para a caracterização dos filmes finos sintetizados.

## **2.2 Diodos Orgânicos Emissores de Luz**

A descoberta da eletroluminescência em materiais orgânicos incentivou a pesquisa para melhorar o desempenho e a estabilidade de semicondutores orgânicos aplicados em dispositivos optoeletrônicos, como em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) (MONTERO et al., 2009)

Os primeiros estudos sobre eletroluminescência em semicondutores orgânicos datam da década de 1950 realizados por BERNANOSE, COMTE e VOUAUX em 1953, porém os dispositivos orgânicos por mais de três décadas não tiveram aplicações comerciais pois necessitavam uma tensão de mais de 400 V para funcionar devido a espessura dos cristais e da baixa qualidade dos contatos (BENDER, 2015; CALIL, 2014).

TANG e VANSLYKE integrantes do grupo de pesquisa da Eastman Kodak Company, apresentaram em 1987 um OLED comercialmente viável formado por camada dupla de filmes finos orgânicos preparados por deposição vapor que apresentava alto brilho em baixas tensões.

Em 1991 BURROUGHES et al. apresentam um dos primeiros dispositivos composto por um semiconductor polimérico orgânico, utilizando um

polímero derivado do poli(fenilenovinileno) (PPV) sendo submetido a um tratamento térmico em 250 °C após ser depositado sobre ITO por *spin-coating*.

Os semicondutores orgânicos são constituídos de moléculas orgânicas conjugadas formadas principalmente por cadeias de carbono e suas propriedades elétricas diferem das propriedades dos semicondutores inorgânicos. Podem ser classificados como polímeros, que são macromoléculas formadas por estruturas moleculares orgânicas (monômeros) conjugadas repetidamente e podem se apresentar na forma natural ou sintetizadas; e moléculas pequenas, que são compostos orgânicos de baixo peso molecular quando comparadas aos polímeros, que em sua maioria são conjugados com ligações do tipo  $\pi$  (SANTOS, 2011).

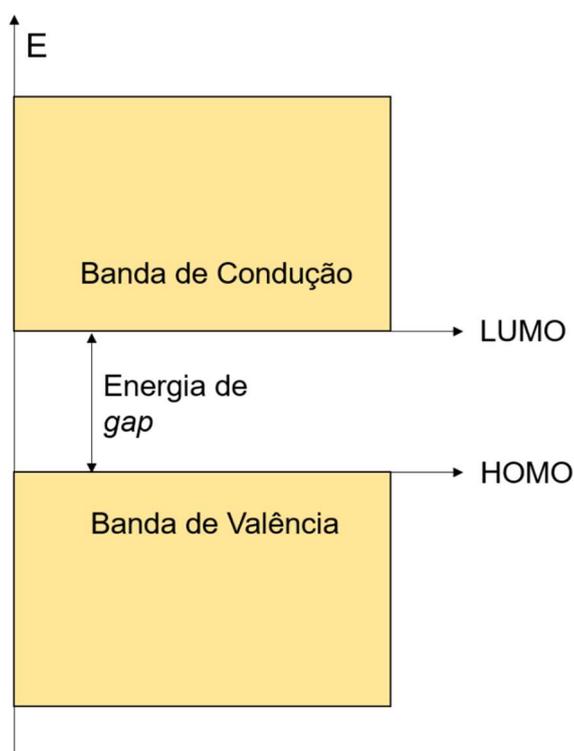
Da mesma forma que nos semicondutores inorgânicos, os semicondutores orgânicos podem ser classificados como transportadores majoritários de elétrons (semicondutor tipo-n) ou transportadores majoritários de buracos (semicondutor tipo-p). No entanto, os filmes de semicondutores orgânicos não possuem uma rede cristalina, ou mesmo uma estrutura bem organizada para a maioria dos casos. Em geral, estes materiais possuem um grande número de defeitos em sua estrutura química originados no processo de síntese do material, ou devido a processos de degradação térmica e até mesmo devido a efeitos de origem mecânica, como por exemplo, torção ou compressão das cadeias orgânicas (SANTOS, 2011).

Como consequência desta grande distribuição de defeitos nos compostos orgânicos, o transporte de cargas é limitado por estados de energia localizados que o torna lento e bastante incoerente. Por isso, o transporte ocorre através de um mecanismo conhecido como *hopping*, no qual o portador de carga se desloca saltando pelos estados de energia bem definidos (MONTERO; BISQUERT, 2011).

Os semicondutores orgânicos apresentam alternância de ligações químicas simples ( $\sigma$ ) e duplas ( $\sigma$  e  $\pi$ ) ao longo de sua cadeia, sendo que a ligação  $\pi$  é responsável pelas propriedades que tornam esses materiais candidatos potenciais para aplicações em optoeletrônica. Quando um semicondutor orgânico apresenta uma cadeia bastante longa os orbitais  $\pi$  (ligante)  $\pi^*$  (anti-ligante) dão origem a bandas de energia, sendo que a primeira delas possui todos os estados eletrônicos ocupados e a segunda, todos os estados eletrônicos desocupados (HÜMMELGEN; ROMAN; DE LIMA, 1998).

Estes estados de energia bem definidos, presentes nos semicondutores orgânicos, constituem o que chamamos de orbitais moleculares de energia: os semicondutores orgânicos apresentam uma equivalente banda de valência chamada LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) – orbital molecular mais baixo desocupado e uma banda de condução HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) - orbital molecular mais alto ocupado. Os buracos, cargas positivas, são transportados pelo HOMO e os elétrons, cargas negativas, pelo LUMO e sua diferença em energia é chamada lacuna de energia (*gap*) como pode ser observado na Figura 1 (CASSEMIRO, 2013; SANTOS, 2011).

**Figura 1:** Diagrama de energias para um material semiconductor



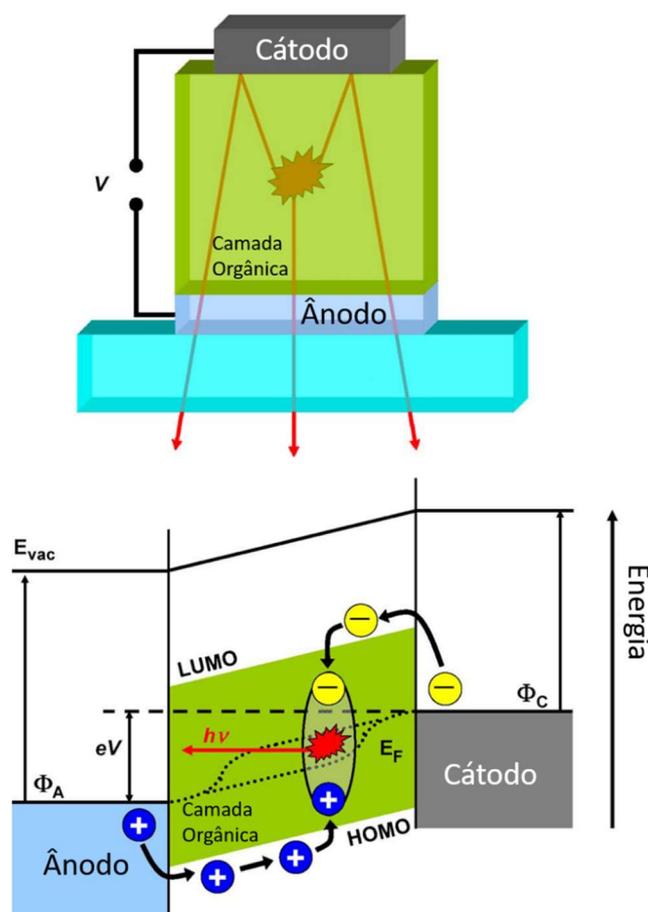
**Fonte:** Adaptado de CASSEMIRO, 2013.

A estrutura mais simples que um OLED pode apresentar consiste em uma camada orgânica entre um contato superior metálico refletivo, como prata ou alumínio, e um contato inferior transparente, como o ITO, depositados em substrato de vidro (MEERHEIM; LÜSSEM; LEO, 2009).

A Figura 2 representa a estrutura de um OLED de camada simples e o diagrama de energia correspondente sob a aplicação de um campo elétrico. Devido ao campo elétrico aplicado, os buracos são injetados a partir do ânodo e os

elétrons do cátodo na camada orgânica. Os elétrons e os buracos se encontram em um ponto da camada orgânica, em uma região conhecida como zona de recombinação. Os portadores de carga formam estados excitados nas moléculas orgânicas, que após a recombinação do par elétron buraco, relaxam para seu estado fundamental sob a emissão de um fóton. (GEFFROY; LE ROY; PRAT, 2006; MEERHEIM; LÜSSEM; LEO, 2009).

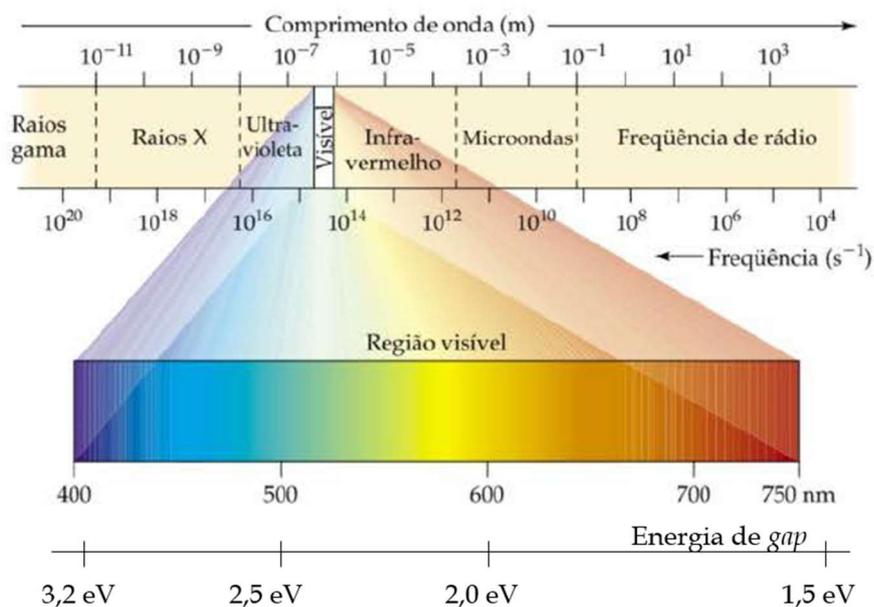
**Figura 2:** Estrutura de um OLED



**Fonte:** Adaptado de MEERHEIM; LÜSSEM; LEO, 2009.

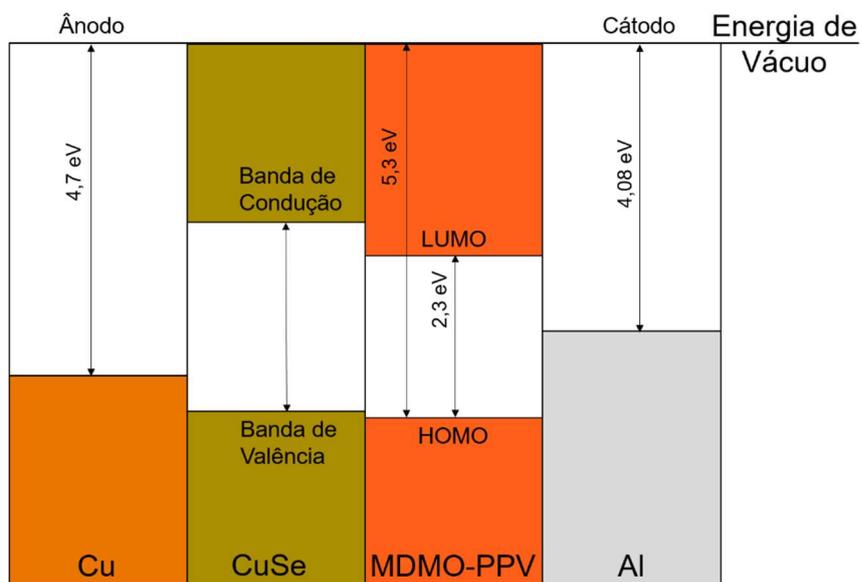
A cor da emissão obviamente depende do tamanho da lacuna de energia HOMO-LUMO, que para a luz visível corresponde a faixa de 1,5 a 3,2 eV como pode ser observado na Figura 3 (GRIMSDALE et al., 2009).

**Figura 3:** Espectro eletromagnético e energia de *gap*.



Fonte: Adaptado de BROWN; LEMAY; BURSTEN, 2005.

**Figura 4:** Níveis de energia para os dispositivos Cu:CuSe/MDMO-PPV/Al



Fonte: O próprio autor.

### 2.3 Seleneto de Cobre

O composto seleneto de cobre é um calcogeneto metálico que pode apresentar diferentes composições,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$  e  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , de fase cristalina cúbica, conhecida mineralogicamente como Berzelianita,  $\text{CuSe}$  e  $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ , de fase cristalina hexagonal, como Klockmanita,  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ , de fase cristalina tetragonal, como Umangita e  $\text{Cu}_5\text{Se}_4$ , ortorrômbica, conhecida como Atabascaita. O seleneto de cobre pode ser depositado por diversas técnicas tais como deposição física de vapor, evaporação por pulso de laser, eletrodeposição, pirólise por pulverização, epitaxia de organometálicos em fase de vapor (MOVPE)/ deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD), serigrafia, adsorção e reação de camadas iônicas sucessivas (SILAR), pulverização catódica e deposição por banho químico (CBD) (GARCÍA; NAIR; NAIR, 1999; HSING-I, et al. 2013; THIRUMAVALAVAN; MANI; SAGADEVAN, 2015).

O material produzido a partir do seleneto de cobre tem recebido atenção nas últimas décadas devido às suas propriedades físicas como semicondutividade do tipo p, condutividade iônica/eletrônica mista e condutividade próxima a de materiais metálicos em temperatura ambiente, apresenta largura de banda ("band gap") direta de 1,4 eV e indireta de 2,2 eV, características que permitem sua aplicação em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos (MOYSIADOU; KOUTSIKOU; BOUROUSHIAN, 2015; RABELO; ARANTES; BOTTECCHIA, 2007).

Os filmes finos de seleneto de cobre podem ser sintetizados a partir da evaporação térmica, cujo é um método de deposição em alto vácuo amplamente utilizado atualmente. Neste método, o material que se deseja produzir na forma de filme é colocado em contato com uma fonte de calor, convencionalmente utiliza-se aquecimento resistivo, onde um filamento de tungstênio ou uma barra, por efeito Joule, aquece o material a ser depositado. Com o aquecimento, átomos são evaporados da fonte e onde quer que colidam, condensam e formam o filme (LABURÚ; SIMÕES; URBANO, 1998; LY, 2007).

Na literatura encontram-se relatos de filmes finos produzidos por evaporação térmica de  $\text{CuInSe}_2$  (DHERE et al., 1986; SHAH et al., 2009) que é um composto ternário que tem recebido grande atenção para aplicação em células fotovoltaicas em pesquisas recentes. Essa técnica também foi utilizada para a obtenção de outros filmes finos como óxido de zinco (BOUHSSIRA et al., 2006),

nanotubos de ZnO monocristalinos (UMAR et al., 2006) e nanofios de ZnO na forma de ouriço (GUOZHEN; BANDO; CHEOL-JIN, 2005).

Outra técnica amplamente utilizada para deposição de filmes é por banho químico, que consiste em depositar filmes finos semicondutores, por meio da reação de oxirredução, em substratos imersos em uma solução diluída contendo íons metálicos, e uma fonte de íons de hidróxido, sulfeto ou seleneto. Quando os substratos são utilizados como um dos reagentes este é apenas consumido para a formação do filme fino (CABOCLO, 2008; RABELO, 2008).

Na literatura a técnica de deposição por banho químico foi utilizada por RISTOVA; VELEVSKA; RISTOV (2002) e XIA et al. (2008) para deposição de filmes de óxido de níquel eletrocromicos. A técnica de deposição por banho químico também é muito utilizada para a deposição de materiais tais como sulfeto de cádmio (AGUILAR-HERNÁNDEZ et al., 2006; CABOCLO et al., 2007; MOUALKIA; HARIECH; AIDA, 2009; WONJOO et al., 2009), sulfeto de zinco (GOUDARZI et al., 2008; SARTALE et al., 2005), sulfeto de cobre (CHAKI; DESHPANDE; TAILOR, 2014; MUDI; KUNWEI; HAO, 2009; NAIR; NAIR, 1989; YONGJUAN et al., 2011), seleneto de cobre (RABELO; ARANTES; BOTTECCHIA, 2007; SANDOVAL-PAZ et al., 2016; THIRUMAVALAVAN; MANI; SAGADEVAN, 2015).

Com base no que foi explanado, este trabalho teve como proposta a produção de diodos orgânicos emissores de luz a partir de filmes finos de seleneto de cobre, por evaporação térmica e banho químico, e deposição de MDMO (poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloxi)-1,4-fenilenvinileno] por spin coating e alumínio pela técnica de evaporação térmica, a fim de se obter materiais compatíveis e com menor custo quando comparados aos convencionalmente usados.

## **2.4 Planejamento fatorial**

Uma das dificuldades em se realizar uma pesquisa é encontrar os parâmetros iniciais que otimizem os resultados alcançados. Estatisticamente pode-se dizer que o interesse é descobrir como os fatores (variáveis de entrada) influenciam as respostas (variáveis de saída), portanto deve-se definir cuidadosamente quais os fatores assim também as respostas com grande importância no estudo (BARROS NETO; SCARMINIO; BURNS, 1995).

Para estudar as influências dos fatores tem-se que variar os mesmos verificando-se as mudanças nas respostas, portanto é necessário ter os fatores em no mínimo dois níveis diferentes. O planejamento fatorial é uma importante ferramenta estatística que auxilia na análise dos dados obtidos evitando ensaios desnecessários e permitindo o estudo de interação entre os fatores (BARROS NETO; SCARMINIO; BURNS, 1995).

Neste trabalho utilizou-se o planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central com a finalidade de estudar a influência dos parâmetros de síntese nas respostas de transmitância e resistividade de filmes finos de seleneto de cobre para aplicação em células fotovoltaicas e dispositivos emissores de luz. Tendo em vista estas finalidades, é importante que os filmes obtidos tenham como características a maior transmitância e a menor resistividade possível, sendo os parâmetros de síntese a espessura dos filmes de seleneto de cobre, concentração da solução de selenossulfato de cobre e o tempo de reação dos filmes de cobre com a solução.

O planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central foi realizado quatro vezes consecutivas, afim de aprimorar os processos de síntese e aumentar a confiabilidade dos dados obtidos, após cada realização pode-se estudar pontos críticos no experimento, o que favoreceu para que o último planejamento fosse executado com o mínimo de influências alheias ao interesse final, podemos visualizar as configurações referentes a esse planejamento na Tabela 1.

**Tabela 1:** Níveis dos parâmetros de concentração, tempo e espessura para o planejamento fatorial.

	Nível	Concentração (mmol/L)	Tempo (s)	Espessura (nm)
Planejamento fatorial	-	0,46	60	20
	0	1,14	120	30
	+	1,52	180	40

**Fonte:** O próprio autor.

Para o planejamento as amostras foram confeccionadas variando-se os níveis em + ou - para cada fator de síntese e o ponto central foi utilizado o nível 0, resultando nas amostras apresentadas na Tabela 2, onde  $\bar{y}_i$  é a média dos valores de resposta da amostra  $i$ .

**Tabela 2:** Configuração das amostras confeccionadas variando-se os níveis dos parâmetros de síntese para o planejamento fatorial.

Amostra	Concentração	Tempo	Espessura	$\bar{y}_i$
1	-	-	-	$\bar{y}_1$
2	+	-	-	$\bar{y}_2$
3	-	+	-	$\bar{y}_3$
4	+	+	-	$\bar{y}_4$
5	-	-	+	$\bar{y}_5$
6	+	-	+	$\bar{y}_6$
7	-	+	+	$\bar{y}_7$
8	+	+	+	$\bar{y}_8$
9	0	0	0	$\bar{y}_9$
10	0	0	0	$\bar{y}_{10}$
11	0	0	0	$\bar{y}_{11}$

**Fonte:** Adaptado de BARROS NETO; SCARMINIO; BURNS, 1995.

Para calcular o efeito de um parâmetro na resposta, faz-se necessário a comparação das amostras desse fator que apresentam o nível superior com as que apresentam o nível inferior. Tomando-se como exemplo a concentração, nota-se que a amostra 2 (+--) possui a mesma configuração da amostra 1 (---) a menos deste parâmetro que passou para o nível superior, a amostra 4 (++) corresponde a amostra 3 (-+-) com a diferença do parâmetro concentração em nível superior, assim como para as demais amostras. Então para saber a influência de um parâmetro na resposta faz-se a diferença entre a média das amostras em que esse parâmetro está no nível superior e a média das amostras em que esse parâmetro se encontra no nível inferior. Para concentração tem-se:

$$C = \frac{(\bar{y}_2 + \bar{y}_4 + \bar{y}_6 + \bar{y}_8)}{4} - \frac{(\bar{y}_1 + \bar{y}_3 + \bar{y}_5 + \bar{y}_7)}{4} \quad \text{Equação 1}$$

Para cada parâmetro faz-se o cálculo semelhante, porém para grandes planejamentos, se torna trabalhoso o cálculo individual, então facilitar e evitar erros pode-se utilizar um método alternativo. A partir da Tabela 2, constrói-se uma nova tabela, acrescentando uma coluna com coeficientes todos positivos (+), estes que servirão para o cálculo da média, e quatro colunas que serão as colunas

de interação entre dois fatores, concentração e tempo (Ct), concentração e espessura (CE), tempo e espessura (tE) e os três fatores concentração, tempo e espessura (CtE), que pode ser observado na Tabela 3.

**Tabela 3:** Tabela de coeficientes de contrastes para planejamento fatorial  $2^3$ .

Média	C	t	E	Ct	CE	tE	CtE	$\bar{y}_i$
+	-	-	-	+	+	+	-	$\bar{y}_1$
+	+	-	-	-	-	+	+	$\bar{y}_2$
+	-	+	-	-	+	-	+	$\bar{y}_3$
+	+	+	-	+	-	-	-	$\bar{y}_4$
+	-	-	+	+	-	-	+	$\bar{y}_5$
+	+	-	+	-	+	-	-	$\bar{y}_6$
+	-	+	+	-	-	+	-	$\bar{y}_7$
+	+	+	+	+	+	+	+	$\bar{y}_8$

**Fonte:** Adaptado de BARROS NETO; SCARMINIO; BURNS, 1995.

A partir da tabela de coeficientes pode-se formar uma matriz  $X$ , substituindo os níveis + e - por +1 e -1.

$$X = \begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix} \quad \text{Equação 2}$$

Utilizando a última coluna da Tabela 3 tem-se o vetor coluna  $y$  formado pelas respostas.

$$\mathbf{y} = \begin{bmatrix} \bar{y}_1 \\ \bar{y}_2 \\ \bar{y}_3 \\ \bar{y}_4 \\ \bar{y}_5 \\ \bar{y}_6 \\ \bar{y}_7 \\ \bar{y}_8 \end{bmatrix} \quad \text{Equação 3}$$

O produto da matriz transposta de  $X$ , a matriz  $X^T$ , com o vetor coluna das respostas  $\mathbf{y}$  fornece o vetor coluna dos efeitos a menos de seus divisores.

$$X^T \mathbf{y} = \begin{bmatrix} +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 \\ -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ -1 & +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{y}_1 \\ \bar{y}_2 \\ \bar{y}_3 \\ \bar{y}_4 \\ \bar{y}_5 \\ \bar{y}_6 \\ \bar{y}_7 \\ \bar{y}_8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \\ R_4 \\ R_5 \\ R_6 \\ R_7 \\ R_8 \end{bmatrix} \quad \text{Equação 4}$$

Dividindo o primeiro elemento por 8 e os outros elementos por 4 obtém-se o vetor coluna dos efeitos onde cada linha aparece na mesma ordem das colunas da matriz  $X$ .

$$\begin{bmatrix} \bar{y} \\ C \\ t \\ E \\ Ct \\ CE \\ tE \\ CtE \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_1/8 \\ R_2/4 \\ R_3/4 \\ R_4/4 \\ R_5/4 \\ R_6/4 \\ R_7/4 \\ R_8/4 \end{bmatrix} \quad \text{Equação 5}$$

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** fornece o vetor dos efeitos, sendo  $\bar{y}$  o valor médio,  $C$ ,  $t$  e  $E$  os efeitos principais para concentração, tempo e espessura respectivamente,  $Ct$ ,  $CE$  e  $tE$  os efeitos de interação entre dois fatores principais e  $CtE$  o efeito de interação entre os três fatores principais.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivos gerais**

Sintetizar filmes finos de seleneto de cobre com vistas à otimização da transmitância e resistividade por meio de um planejamento fatorial de experimentos.

#### **3.2 Objetivos específicos**

Depositar filmes finos de cobre metálico por evaporação térmica.

Otimizar a síntese de filmes finos de seleneto de cobre por banho químico de selenossulfato de sódio utilizando planejamento fatorial de experimentos.

Caracterizar as propriedades ópticas por transmitância e elétricas por resistividade de superfície.

Caracterizar a estrutura cristalográfica por difração de raios-X e fluorescência de raios-X por energia dispersiva.

Construir um dispositivo OLED para caracterização dos materiais utilizados.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram produzidos filmes finos de seleneto de cobre em várias configurações seguindo-se um planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central, utilizando-se a técnica de evaporação térmica de cobre seguido por banho químico de solução de selenossulfato de sódio, a fim de obter filmes com a maior transmitância e menor resistividade.

Foram construídos diodos orgânicos emissores de luz utilizando os filmes finos de seleneto de cobre com a deposição de MDMO-PPV (poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloxi)-1,4-fenilenvinileno pela técnica de *spin coating* e um contato metálico com a deposição de alumínio por evaporação térmica, para fim de caracterização do material de interesse.

### 4.1 Materiais

Para a deposição dos filmes foram utilizados como substratos lâminas de microscópio lisas marca Global Glass e cobre em forma de folha. Para a síntese da solução de selenossulfato de sódio os reagentes utilizados foram, sulfito de sódio anidro da Química Moderna e selênio em pó da Dinâmica Química Contemporânea LTDA ambos grau analítico e água ultrapura. Para produção dos dispositivos foram utilizados MDMO-PPV e alumínio da Sigma-Aldrich ambos graus analíticos.

### 4.2 Métodos

#### 4.2.1 Síntese de filmes finos de seleneto de cobre

##### 4.2.1.1 Limpeza dos substratos

Os substratos de vidro foram lavados com detergente e água corrente, utilizando-se uma esponja macia para que não danificasse a superfície dos mesmos, e enxaguados em água destilada, colocados em um béquer com água destilada e deixados aproximadamente dois minutos em banho em ultrassom. Após

esse procedimento os substratos foram secos por jato de gás argônio para retirada do excesso de água acumulada na superfície e colocados em um novo béquer com acetona e colocados em banho em ultrassom por dez minutos. Retirou-se os substratos do banho de acetona, novamente foram jateados com argônio e colocados em um outro béquer em isopropanol e efetuado um processo de banho em ultrassom de dez minutos.

Por fim os substratos após serem retirados do isopropanol foram secos em jato de gás argônio e colocados em uma folha de papel alumínio previamente limpa com isopropanol e aquecida por uma chapa aquecedora a 100 °C por dez minutos para evaporação de qualquer resíduo do processo de limpeza. Os substratos foram embalados no próprio papel alumínio que já estava previamente livre de impurezas. Todos os banhos em ultrassom foram realizados com os substratos completamente imersos e evitar ao máximo que as placas se sobreponham para que as superfícies das mesmas estejam em contato com o líquido e não umas com as outras, o que reduziria a eficiência do banho de limpeza em ultrassom.

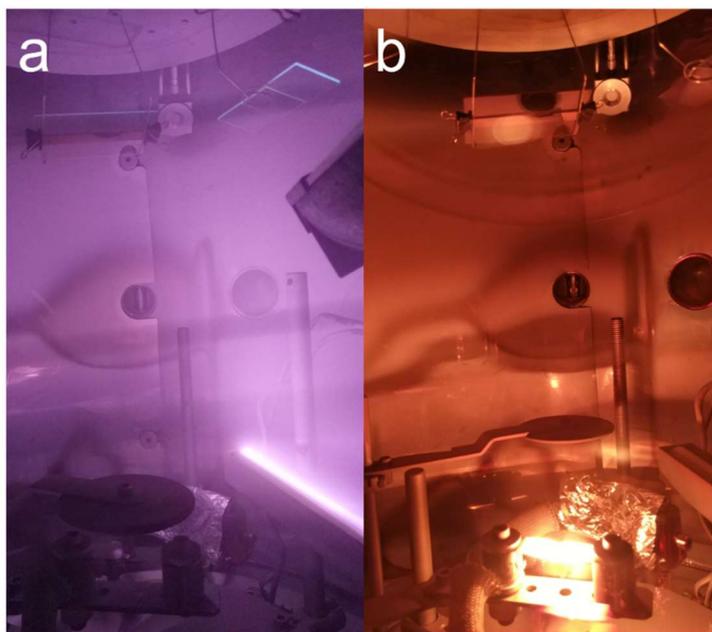
#### **4.2.1.2 Deposição dos filmes finos por evaporação térmica**

Os substratos passaram por um processo de limpeza por plasma para garantir que qualquer impureza que possa ter entrado em contato com os mesmos durante a sua fixação no suporte fosse eliminada, como observado na Figura 5 (a). Para a obtenção de filmes de diferentes espessuras foram feitas evaporações com diferentes massas de cobre. Para o filme de menor espessura utilizou-se 40 mg, para o intermediário 60 mg e para o mais espesso 80 mg de cobre.

Os filmes finos de cobre foram depositados sobre os substratos de vidro por evaporação térmica em uma evaporadora Edwards modelo HHV auto 306, Figura 5 (b). Os substratos foram montados no suporte da evaporadora em um suporte projetado para que as superfícies dos mesmos ficassem tangenciais a frente de vapor esférica, e foram posicionadas de forma que ficassem o mais centralizado possível em relação a barca de evaporação. Os processos de deposição foram

realizados em alto vácuo, com o porta substratos em movimento de rotação para garantir maior uniformidade na espessura dos filmes finos.

**Figura 5:** (a) processo de plasma para limpeza dos substratos (b) deposição de filmes finos por evaporação térmica

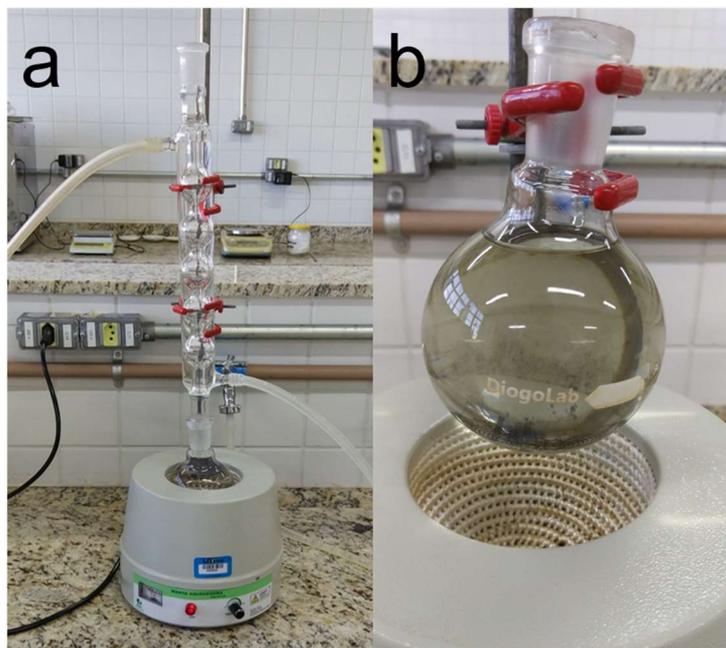


Fonte: O próprio autor.

#### 4.2.1.3 Preparo da solução de selenossulfato de sódio

Para o preparo da solução de selenossulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ ) adicionou-se 5 g de selênio e 12 g de sulfito de sódio, pesados em balança semi analítica, em 200 mL de água destilada (BHATTACHARYA, 1983). Em um balão de fundo redondo ligado a um sistema de refluxo a solução permaneceu em ebulição por dez horas, a montagem experimental pode ser observada na Figura 6 (a), e depois deixou-se esfriar até a temperatura ambiente, Figura 6 (b). Após esse procedimento filtrou-se a solução em um funil com um filtro de papel em uma proveta graduada, por fim adicionou-se água destilada até que a solução estivesse com 200 mL.

**Figura 6:** (a) Sistema de refluxo usado no preparo da solução de selenossulfato de sódio (b) solução após preparo



Fonte: O próprio autor.

#### 4.2.1.4 Titulação da solução

A titulação foi feita utilizando-se 5 mL da solução de selenossulfato de sódio adicionando-se ácido nítrico até que não ocorresse mais precipitação de selênio. Utilizou-se um filtro de papel seco por 24 horas em estufa a 100 °C em funil de vidro para separar o material precipitado. Esse material foi seco em estufa a 100 °C por 24 horas e pesado.

#### 4.2.1.5 Banho químico

Uma das técnicas que é amplamente utilizada para deposição de filmes é o banho químico, que consiste em depositar filmes finos semicondutores, por meio da reação de oxirredução, em substratos imersos em uma solução diluída contendo íons metálicos, e uma fonte de íons de hidróxido, sulfeto ou seleneto. Quando os substratos são utilizados como um dos reagentes este é apenas consumido para a formação do filme fino (CABOCLO, 2008; RABELO, 2008).

As vantagens da deposição por banho químico são, sua simplicidade em ser realizada, não são necessários equipamentos sofisticados, pouco desperdício de materiais, é um método econômico levando em consideração material utilizado por a área depositada e não é necessário a manipulação de gases tóxicos (PRABAHAR; DHANAM, 2005).

De acordo com os planejamentos fatoriais realizados anteriormente para o banho químico foi feita a diluição da solução de selenossulfato de sódio em três níveis, 0,46, 1,14 e 1,52 mol/L de selenossulfato de sódio.

A reação dos filmes finos de cobre com a solução em banho químico ocorreu em três tempos diferentes. Para os filmes de maior e menor espessura utilizou-se os tempos imersão de 60 e 180 s nas soluções de 0,46 e 1,52 mol/L resultando em 8 configurações de filmes. Para os filmes de espessura mediana foram produzidos três conjuntos de filmes utilizando-se o tempo de 120 s de imersão em solução de 1,14 mol/L. As amostras foram feitas em triplicata.



Os filmes ficaram imersos na solução de selenossulfato de sódio durante o tempo estipulado sob agitação magnética para que a reação ocorresse de forma mais homogênea, na Figura 7 pode-se observar o filme fino de cobre em reação na solução de selenossulfato de sódio. Após o banho químico as amostras foram lavadas em água destilada e secas com jato de argônio.

**Figura 7:** Filme de cobre em reação na solução de selenossulfato de sódio



**Fonte:** O próprio autor.

Para evitar oxidação dos filmes de seleneto de cobre, após a reação em banho químico os filmes foram armazenados em uma dessecadora em atmosfera de argônio contendo sílica gel, a atmosfera de argônio foi feita por um procedimento de purga e injeção de argônio por três vezes para que fosse minimizado o resíduo do ar atmosférico.

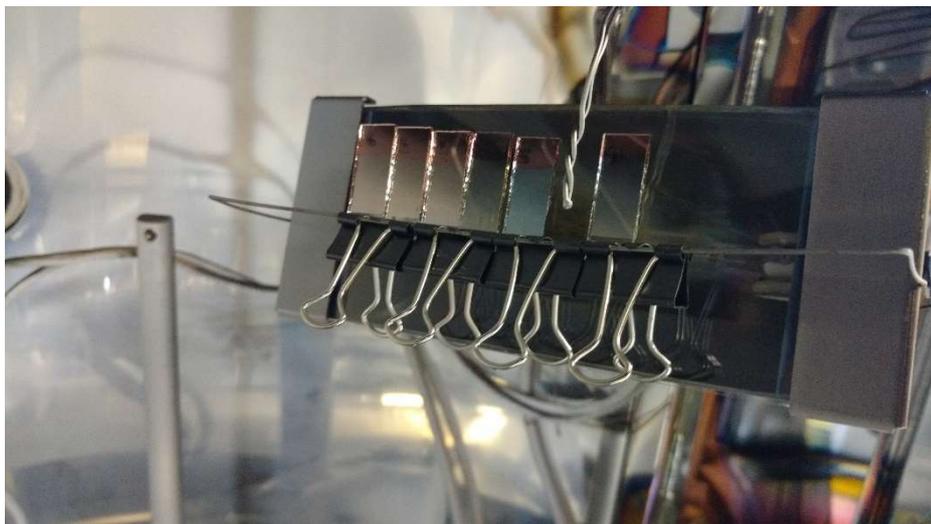
#### **4.2.2 Tratamento térmico em atmosfera de Ar**

Um filme de cada configuração foi submetido a um tratamento térmico em um forno tubular em atmosfera de argônio (Ar), os filmes submetidos a este tratamento foram da segunda vez em que o planejamento fatorial realizado. Para se admitir a atmosfera de Ar, o forno foi purgado à baixo vácuo e depois preenchido com Ar a pressão atmosférica, o processo foi realizado três vezes para que se reduzisse ao mínimo os gases contaminantes. A rampa de aquecimento foi programada em 3 °C/min. e o forno foi mantido à 300 °C por 60 min. com um fluxo de Ar em 1 sccm para evitar que o ar externo pudesse entrar na câmara do forno. A rampa de resfriamento do forno foi também de 3 °C/min.

### 4.2.3 Tratamento térmico em alto vácuo

Um filme de cada configuração foi submetido a um tratamento térmico em alto vácuo, processo realizado na evaporadora HHV auto 306, os filmes submetidos a este tratamento foram segunda vez em que o planejamento fatorial realizado. Os filmes foram dispostos em um suporte próximo a fonte de calor, como pode-se observar na Figura 8. A câmara da evaporadora foi evacuada por processo automático que utiliza uma bomba mecânica e uma bomba difusora para gerar o alto vácuo. O aquecimento foi comandado por um controlador digital que permite apenas a programação de temperatura limite, portanto não houve controle da rampa de aquecimento. O tratamento térmico foi acionado apenas quando se atingiu a pressão de  $3 \times 10^{-5}$  mbar ou pressões inferiores. O controlador da fonte de calor foi programado para 350 °C e o tempo de tratamento foi de 60 min.

**Figura 8:** Filmes finos de seleneto de cobre em suporte na fonte de calor para tratamento térmico



Fonte: O próprio autor.

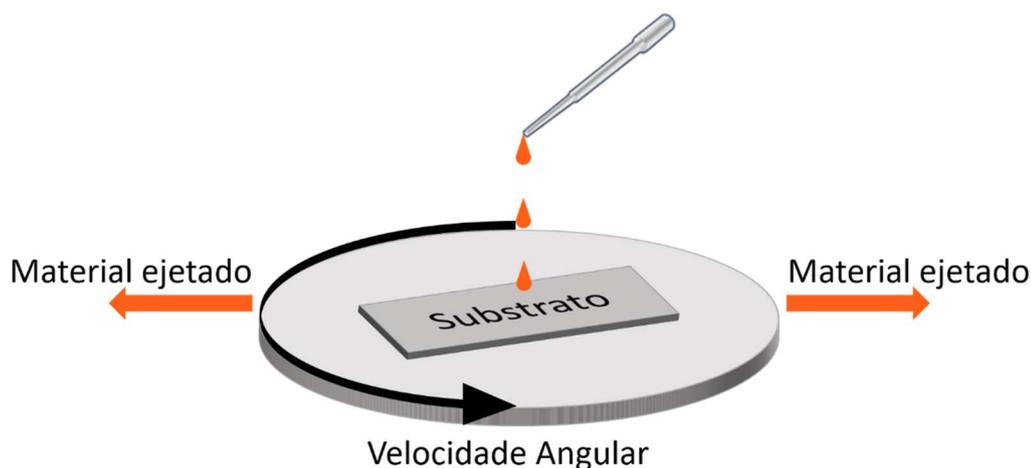
### 4.3 Produção de diodos orgânicos emissores de luz (OLED)

Para realizar caracterizações no seleneto de cobre aplicado a um dispositivo, foi escolhido construir um diodo orgânico emissor de luz. Neste tipo de dispositivo, pode-se observar o comportamento e a interface de interação do material de estudo, seleneto de cobre, com materiais já conhecidos, neste caso o

MDMO-PPV, utilizando análises como curva característica corrente *versus* tensão e eletroluminescência.

*Spin coating* é uma técnica para deposição uniforme de filmes em substratos planos. Esta técnica tem sido utilizada há várias décadas para obtenção de filmes finos. No processo de *spin coating* a solução é depositada sobre o substrato, posicionado sobre uma plataforma giratória, que então é acelerado até a taxa de rotação programada. O líquido se espalha sobre a superfície do substrato, devido a ação da força centrífuga, e o excesso é ejetado pelas bordas do substrato. O filme diminui sua espessura até que os efeitos da força centrífuga entrem em equilíbrio com o aumento da viscosidade causado pela evaporação do solvente (GÜZELDIR; SAĞLAM, 2015; HALL; UNDERHILL; TORKELSON, 1998). Na Figura 9 está a representação gráfica da técnica de *Spin coating*.

**Figura 9:** Representação da técnica de *Spin coating*

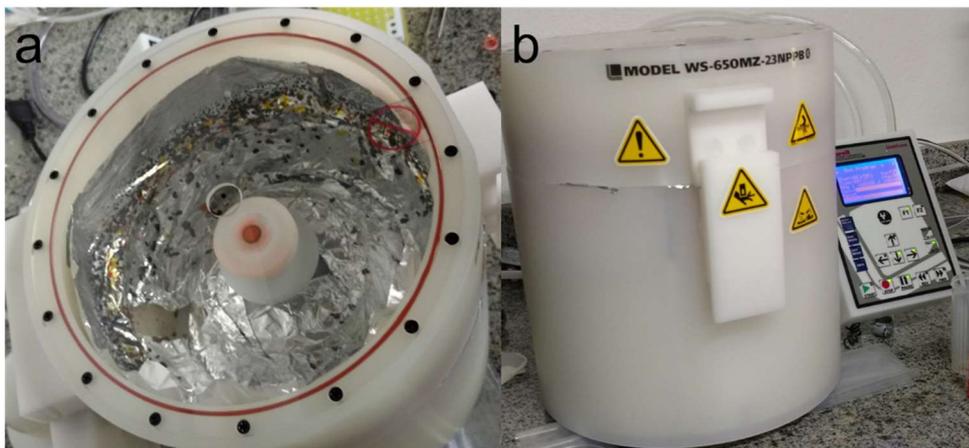


**Fonte:** O próprio autor.

A técnica de *spin coating* conta com características que a torna vantajosa como sua efetividade, praticidade, versatilidade, baixo custo e não requer sistema de vácuo desde que o procedimento possa ser realizado em condições atmosféricas (GÜZELDIR; SAĞLAM, 2015; JLASSI et al., 2014). Há relatos na literatura de materiais, produzidos por esta técnica, como a deposição em forma de filmes finos de óxido de zinco (MAHROUG et al., 2014; POONGODI; KUMAR; JAYAVEL, 2014; VIJAYAPRASATH et al., 2014), MEH-PPV (ALYAMANI et al., 2016; LIRA-CANTU; KREBS, 2006; SCOTT et al., 1996) e MDMO (MIN et al., 2014; WEI et al., 2017; ZHIJIE et al., 2008).

Para a produção dos diodos orgânicos emissores de luz, sobre os filmes finos de seleneto de cobre, como camada emissiva de luz foi depositado MDMO-PPV (poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloxiloxi)-1,4-fenilenvinileno] por *spin coating*, utilizando um *spin coater* marca Laurell modelo WS-650MZ-23NPPB, como visto na Figura 10 (A) e (b), com rotação a 1000 rpm por 2 minutos.

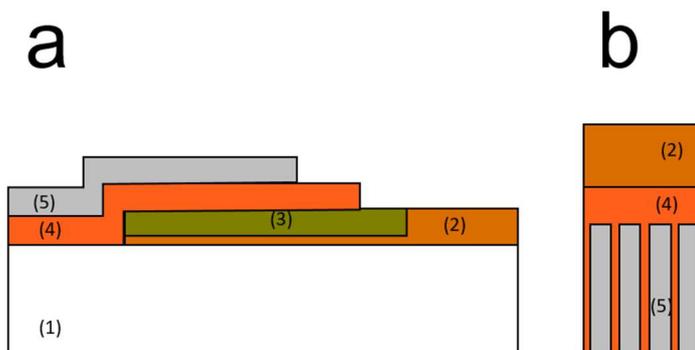
**Figura 10:** (a) vista superior do spin coater (b) vista frontal do *spin coater*



**Fonte:** O próprio autor.

Na Figura 11 (a) observa-se a estrutura do diodo emissor de luz construído em corte lateral, formado pelas camadas de substrato de vidro, cobre sendo o ânodo, seleneto de cobre, MDMO-PPV sendo a camada emissiva de luz e como cátodo foi utilizado um filme de alumínio depositado por evaporação térmica. Na Figura 11 (b) observa-se a vista superior do dispositivo.

**Figura 11:** (a) corte lateral do diodo emissor de luz (b) vista superior do dispositivo emissor de luz



(1) Substrato de vidro, (2) cobre, (3) seleneto de cobre, (4) MDMO-PPV, (5) Alumínio. **Fonte:** O próprio autor.

Foram produzidos diodos emissores de luz com todas as configurações de seleneto de cobre do planejamento fatorial.

#### 4.4 Caracterização dos filmes finos

##### 4.4.1 Medidas de resistividade de superfície

Um dos métodos mais empregados para medidas de resistência em filmes finos é o de resistência de folha, ou resistividade de superfície, onde utiliza-se uma sonda quatro pontas. Este método primeiramente foi proposto por WENNER (1915) para medir a resistividade da terra. Posteriormente VALDES (1954) empregou este método para medidas de resistividades em germânio.

De acordo com GIROTTO e SANTOS (2002) para uma amostra de comprimento finito  $a$  e largura finita  $d$ , representado na Figura 12, a resistividade de superfície  $\rho_s$ , pode ser calculada através da equação:

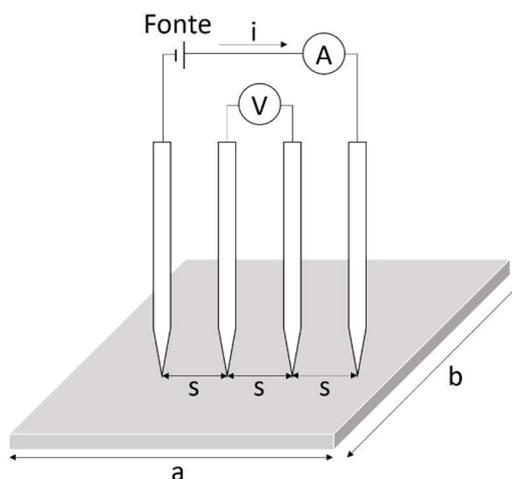
$$\rho_s = \frac{V}{i} F = R \cdot F \quad \text{Equação 7}$$

Onde  $F$  é um fator de correção expresso por:

$$F = \frac{\pi}{\left\{ \left( \pi \frac{s}{b} \right) + \ln \left( 1 - e^{-\frac{4\pi s}{b}} \right) - \ln \left( 1 - e^{-\frac{2\pi s}{b}} \right) + \left[ e^{-2\pi \left( \frac{a}{s} - 2 \right) \frac{s}{b}} \left( \frac{\left( 1 - e^{-\frac{6\pi s}{b}} \right) \left( 1 - e^{-\frac{2\pi s}{b}} \right)}{\left( 1 + e^{-\frac{2\pi a}{b}} \right)} \right) \right] \right\}} \quad \text{Equação 8}$$

Onde  $a$  é a largura do substrato,  $b$  é o comprimento do substrato e  $s$  é a distância entre as pontas da sonda.

**Figura 12:** Representação do método de resistividade de superfície



**Fonte:** Adaptado de GIROTTO e SANTOS, 2002.

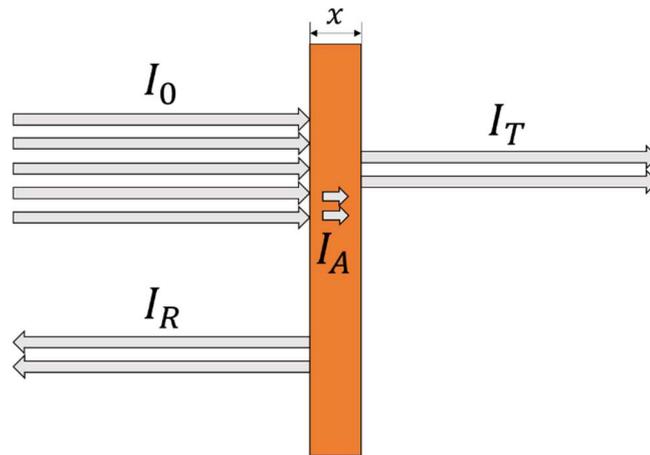
Para realizar a medida resistividade de superfície utilizou-se uma sonda quatro pontas, igualmente espaçadas e ligadas um multímetro digital Keithley 2400. Os filmes foram posicionados de maneira que a sonda estivesse centralizada e alinhada com o sentido transversal da amostra.

#### 4.4.2 Caracterização óptica e energia de *gap*

Caracterizações ópticas de materiais semicondutores geralmente envolvem técnicas para se determinar o coeficiente de absorção, índice de refração, constante dielétrica e energia de *gap*. Usualmente esses parâmetros são obtidos a partir das medidas de transmitância, refletância e espessura do filme (DEMICHELIS et al., 1987).

Um feixe de radiação eletromagnética incidente sobre um material de espessura  $x$ , decompõe-se em parte da radiação absorvida, parte da radiação é transmitida e a outra parte é refletida, Figura 13.

**Figura 13:** Decomposição de um feixe de radiação eletromagnética incidente sobre um material de espessura  $x$



**Fonte:** O próprio autor.

A energia de gap óptico geralmente é definida na base de uma fórmula para transições ópticas entre duas bandas de energia, separadas por um gap de banda, que é uma função linear da energia do fóton. A energia de gap óptico  $E_g$  é dada pela interseção da extrapolação linear dessa função conhecida como método gráfico de TAUC (1968). Na região espectral de absorção fundamental tem-se (DEMICHELIS et al., 1987):

$$T = (1 - R)\exp(-\alpha x) \quad \text{Equação 9}$$

Onde podemos reescrever a **Erro! Fonte de referência não encontrada.** em função do coeficiente da absorção  $\alpha$ , como:

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln\left(\frac{1 - R}{T}\right) \quad \text{Equação 10}$$

A variação do coeficiente de absorção com a energia do fóton incidente é dada por:

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad \text{Equação 11}$$

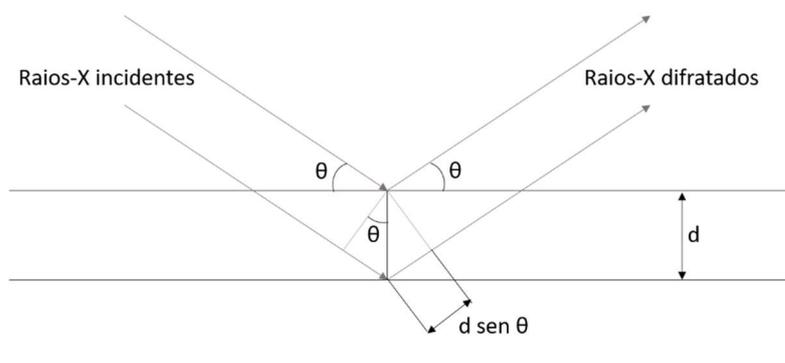
onde  $h$  é a constante de Planck, sendo  $E = h\nu$ , e o expoente  $n$  determina o tipo de transição eletrônica causando a absorção e pode tomar os valores  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{2}$ , 2 e 3 para transições permitida direta, proibida direta, permitida indireta e proibida indireta respectivamente (AMBADE et al., 2006)

Para as medidas de transmitância e refletância foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis Ocean Optics modelo USB2000+.

#### 4.4.3 Difração de raios X

A difração de raios-X é um fenômeno que ocorre quando um feixe de raios-X incide em um cristal sendo refletido pelos planos do cristal. Os feixes difratados são detectados quando as reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva como pode-se observar na Figura 14 (KITTEL, 1978).

**Figura 14:** Difração de raios-X



**Fonte:** Adaptado de KITTEL, 1978.

Para planos paralelos separados por uma distância  $d$ , a diferença de caminho para raios refletidos em planos adjacentes é  $2d \sin\theta$ . A interferência construtiva proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for um número inteiro  $n$  de comprimento de onda  $\lambda$ , portanto:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Equação 12

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$ , detector Pixcel e geometria Bragg Brentano, conhecida como  $\theta$ - $2\theta$ , a tensão e a corrente usadas foram 40 kV e 30 mA, respectivamente, o intervalo de varredura de 10 a 90° com passo angular de 0,026° e tempo de contagem por ponto de 200 s.

#### **4.4.4 Perfilometria**

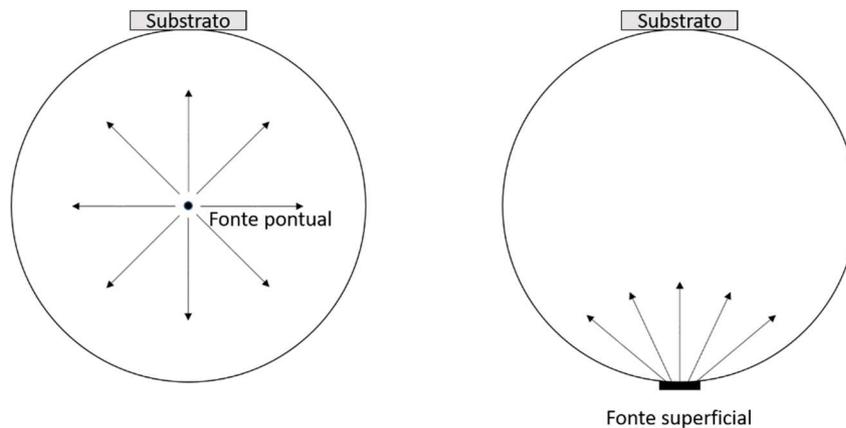
Perfilometria é uma técnica utilizada para medir a rugosidade da superfície de um material. Utiliza-se uma agulha com ponta de diamante que em contato com o material realiza uma varredura linear e registra a altura relativa a uma referência no próprio material reproduzindo a topologia da amostra (FRANCESCHINIS, 2005; OHRING, 1991; SAYERS; KARAMIHAS, 1998).

Para determinar a espessura dos filmes finos foi utilizado um perfilômetro marca Bruker modelo Dektak XT.

#### **4.4.5 Cálculo da espessura**

Para aplicações em dispositivos ópticos e microeletrônicos é essencial que o filme fino possua uma espessura uniforme. A geometria fonte-substrato influencia na uniformidade final do filme. A evaporação de uma fonte pontual e uma fonte de superfície em um plano paralelo à superfície do substrato possuem geometrias diferentes, representadas na Figura 15.

**Figura 15:** Representação de evaporação térmica para fonte pontual e fonte de superfície



Fonte: Adaptado de OHRING, 1991.

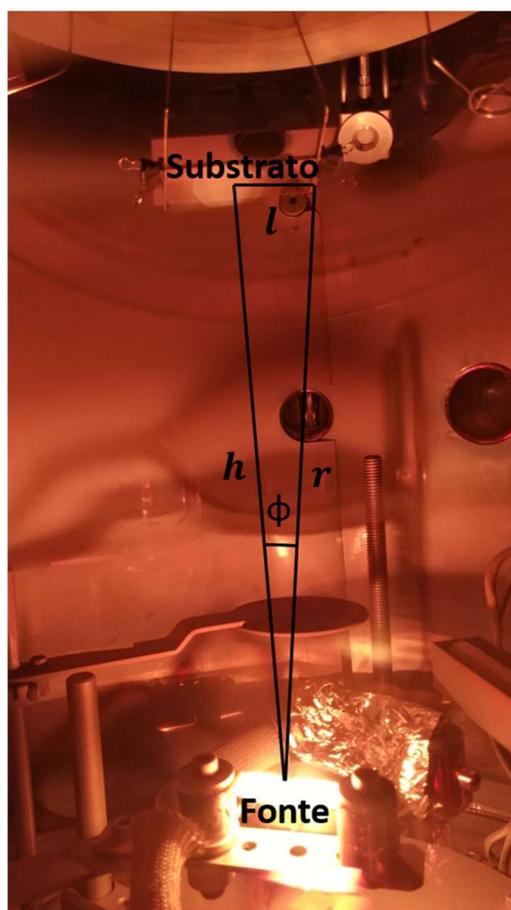
A espessura  $x$  dos filmes finos, calculadas a partir da massa de material evaporada, para a fonte pontual (Equação 13) e de superfície (Equação 14), são dadas de acordo com OHRING (1991), respectivamente por:

$$x = \frac{mh}{4\pi\rho r^3} = \frac{mh}{4\pi\rho(h^2 + l^2)^{3/2}} \quad \text{Equação 13}$$

$$x = \frac{mh^2}{\pi\rho r^4} = \frac{mh^2}{\pi\rho(h^2 + l^2)^2} \quad \text{Equação 14}$$

Onde  $m$  é a massa do material a ser depositado;  $h$  é a distância da fonte ao centro do substrato;  $\rho$  é a densidade do material a ser evaporado; e  $l$  é a distância do centro do porta substrato à borda do substrato. A geometria correspondente às evaporações para um substrato plano paralelo está representada na Figura 16.

**Figura 16:** Geometria de evaporação para um substrato plano paralelo.

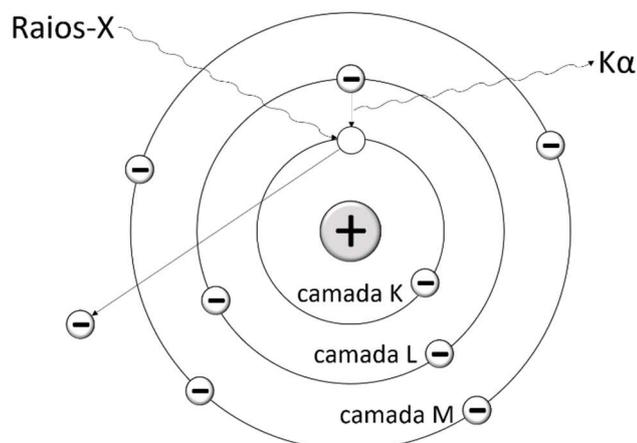


$h$  é a distância da fonte ao centro do substrato;  $l$  é a distância do centro do porta substrato à borda do substrato. **Fonte:** O próprio autor.

#### 4.4.6 Fluorescência de raios-X

A fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF) é um método analítico para determinação de elementos em uma amostra. Se baseia no fato que os elementos irradiados por raios-X de alta energia têm uma certa probabilidade de emitir raios-X característicos. Os raios-X primários provenientes da fonte interagem com os átomos do material analisado, induzindo a ejeção dos elétrons das camadas mais internas, por efeito fotoelétrico, criando uma vacância de elétrons nesta camada. O átomo irá retornar a uma configuração eletrônica mais estável, realizando a transição de um elétron de uma camada mais externa para esta vacância, causando a emissão de uma radiação de fluorescência característica para cada elemento como pode ser observado na representação da Figura 17 (GAUGLITZ, VO-DINH, 2003).

**Figura 17:** Representação esquemática da fluorescência de raios-X



**Fonte:** Adaptado de GAUGLITZ e VO-DINH, 2003.

As medidas de fluorescência de raios-X foram realizadas em um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva marca Shimadzu modelo EDX-720.

A técnica de fluorescência de raios-X permite também estimar a espessura dos filmes finos utilizando a fórmula para a atenuação da intensidade da radiação que atravessa a amostra, dada por:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad \text{Equação 15}$$

onde  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente,  $\mu$  é o coeficiente de atenuação e  $x$  é a espessura do filme fino a ser determinada.

#### 4.5 Caracterização de diodos orgânicos emissores de luz (OLED)

Os diodos orgânicos emissores de luz foram caracterizados a partir da curva característica de corrente-tensão utilizando um multímetro digital Keithley 2400.

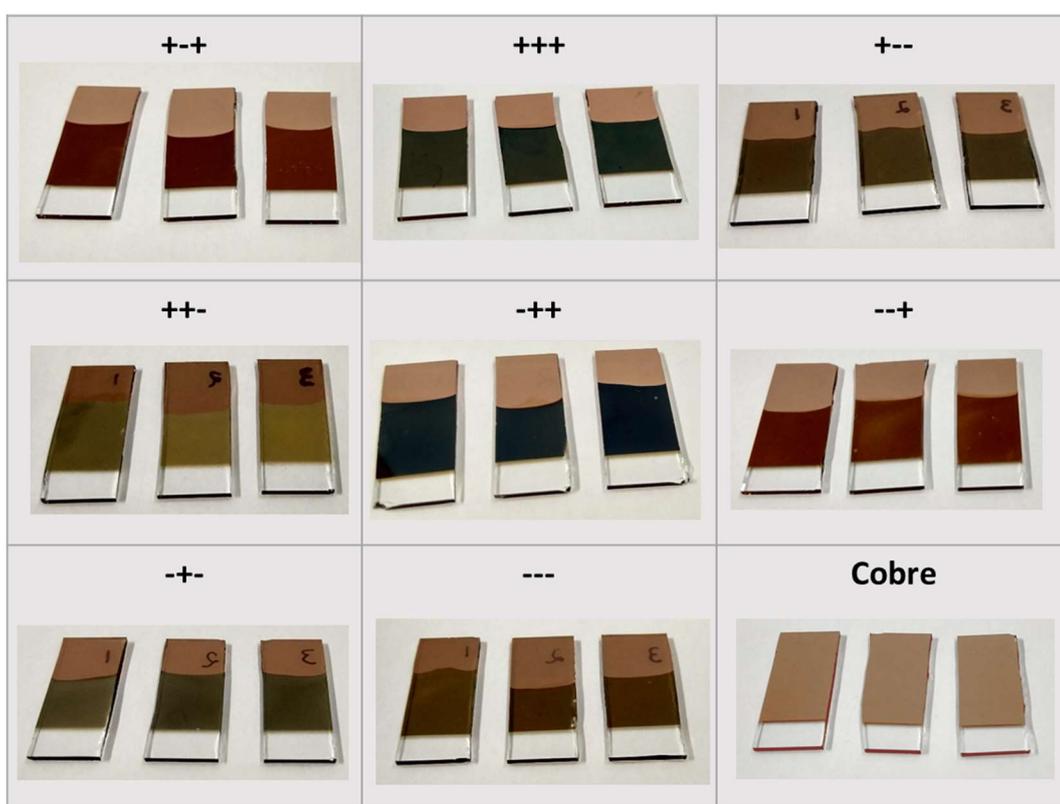
Para a rampa de tensão foram realizadas 64 medidas entre 0 e 21 V.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Filmes finos de seleneto de cobre

A síntese de filmes finos de seleneto de cobre, a partir de filmes finos de cobre obtidos por evaporação térmica, via banho químico, resultou em filmes aparentemente bem homogêneos e a variação dos parâmetros de síntese apresentou filmes com diferentes tonalidades.

**Figura 18:** Imagens obtidas dos filmes de seleneto de cobre



Fonte: O próprio autor.

#### 5.1.1 Resistividade de superfície

As medidas de resistividade de superfície estão expressas na Tabela 4, o filme que apresentou menor resistividade foi a amostra 6, com resistividade de superfície de  $30,49 \Omega/\square$ , sendo o filme de cobre de maior espessura submetido a solução de selenossulfato de sódio com maior concentração por menor tempo de reação, assim como a amostra 5, sendo o filme com configurações

semelhantes ao filme da amostra 6 apenas com a variação para menos na concentração da solução apresentou resistividade bem próxima.

O resultado de baixa resistividade para essas amostras pode ser atribuído a camada de cobre residual sob o filme de seleneto devido estas amostras terem sido confeccionadas a partir de filmes com maior espessura e sendo submetidos ao menor tempo de reação em solução de selenossulfato de sódio, condições que se mostraram insuficientes para que todo cobre reagisse com a solução.

**Tabela 4:** Medidas de resistividade obtidas dos filmes finos de seleneto de cobre

Amostra	C	t	E	Resistividade ( $\Omega/\square$ )
1	-	-	-	62,37 $\pm$ 1,57
2	+	-	-	97,91 $\pm$ 0,95
3	-	+	-	252,12 $\pm$ 4,02
4	+	+	-	853,59 $\pm$ 20,17
5	-	-	+	31,12 $\pm$ 0,49
6	+	-	+	30,49 $\pm$ 2,46
7	-	+	+	40,99 $\pm$ 0,69
8	+	+	+	45,00 $\pm$ 2,38
9	0	0	0	55,53 $\pm$ 1,34
10	0	0	0	53,20 $\pm$ 0,97
11	0	0	0	58,18 $\pm$ 2,55

Média  $\pm$  desvio padrão. **Fonte:** O próprio autor.

A amostra 4 apresentou a maior resistividade, com valor de 853,59  $\Omega/\square$ , que pode ser atribuída pelo fato de ser o filme sendo confeccionado a partir de filmes finos de cobre com a menor espessura sendo submetidos a maior concentração da solução de selenossulfato de sódio por maior tempo, condições que foram favoráveis para que a reação fosse efetiva para todo o filme cobre, como

o seleneto de cobre é um material semicondutor, espera-se que a resistividade apresente valores mais elevados.

GROZDANOV (1994) depositou filmes finos de seleneto de cobre em folhas de poliéster por banho químico em soluções de  $\text{CuSO}_4$  e selenossulfato de sódio, para a resistividade de superfície obteve medidas de 50 a 500  $\Omega/\square$ , utilizando o método duas pontas, dependendo da razão molar das soluções de cobre e selenossulfato de sódio utilizada para o banho químico. Os valores de resistividade estão próximos aos encontrados por este autor.

A partir dos resultados obtidos para a resistividade utilizando-se a **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, obtém-se a **Erro! Fonte de referência não encontrada.** que fornece os valores dos efeitos principais e as interações entre os mesmos, dados que podem ser observados na Tabela 5. O fator p é utilizado para determinar os efeitos estatisticamente significativos, valores de p inferiores a 0,05 expressam efeitos significativos para 95% de confiança. Para os efeitos de resistividade obtidos, todos os valores de p são inferiores a 0,05, sendo então todos efeitos significativos.

**Tabela 5:** Efeitos calculados para o planejamento fatorial  $2^3$  para a resistividade

Efeitos	Resistividade ( $\Omega/\square$ )	p
Média	176,70 $\pm$ 3,21	0,00
Efeitos principais:		
C	160,10 $\pm$ 6,41	2,16x10 <sup>-4</sup>
t	242,45 $\pm$ 6,41	0,02x10 <sup>-4</sup>
E	-279,60 $\pm$ 6,41	0,00
Interações entre dois fatores:		
Ct	142,64 $\pm$ 6,41	6,45x10 <sup>-4</sup>
CE	-158,41 $\pm$ 6,41	2,40x10 <sup>-4</sup>
tE	-230,26 $\pm$ 6,41	0,04x10 <sup>-4</sup>
Interação entre três fatores:		
CtE	-140,32 $\pm$ 6,41	0,00

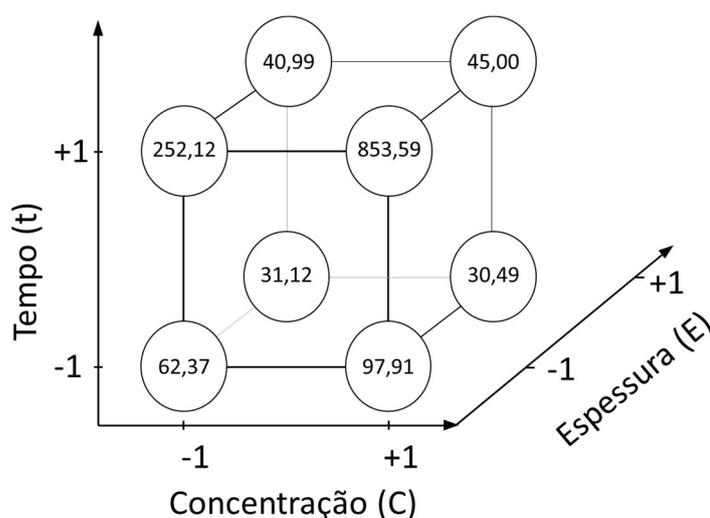
**Fonte:** O próprio autor.

Pode-se notar, para os efeitos demonstrados na Tabela 5, que a média dos valores de resistividade de superfície para os filmes de seleneto de cobre do planejamento fatorial, foi de  $176,70 \Omega/\square$ . Entre os efeitos principais, um dos valores de influência na resistividade de superfície é o do tempo de reação dos filmes de seleneto de cobre com a solução de selenossulfato de sódio, expresso pelo valor de  $242,45 \Omega/\square$ , este valor positivo indica que um aumento no tempo de reação implica no aumento da resistividade dos filmes sintetizados.

Outro valor expressivo entre os efeitos principais é a contribuição da espessura dos filmes,  $-279,60 \Omega/\square$ , sendo este um valor negativo implica que quanto mais espessos os filmes de cobre menor é a resistividade dos filmes de seleneto de cobre obtidos. A interação entre os fatores representa a influência conjunta entre eles que contribui para a resposta, o valor mais expressivo é a interação entre tempo e espessura de  $-230,26 \Omega/\square$ .

Para facilitar a interpretação dos efeitos para o planejamento fatorial  $2^3$  para a resistividade os resultados obtidos expressos na Tabela 4 foram reorganizados em forma de cubo, onde faces opostas apresentam os contrastes entre os efeitos principais e os efeitos de interação entre os fatores são contrastes entre planos diagonais (BARROS NETO; SCARMINIO; BURNS, 1995).

**Figura 19:** Interpretação geométrica dos efeitos para o planejamento fatorial  $2^3$  para a resistividade



Fonte: O próprio autor.

A face frontal representa os valores de resistividade para os filmes de seleneto de cobre de menor espessura, em comparação com a face posterior que representa os valores de resistividade para os filmes de maior espessura. Observa-se uma diminuição da resistividade para os filmes de maior espessura diante dos filmes de menor espessura, sendo um resultado esperado pois em filmes de espessuras nanométricas o aumento de material implica em menor resistividade e há possibilidade de que nos filmes mais espessos tenha restado uma camada de cobre não reagida com a solução de selenossulfato de sódio, o que contribui para a diminuição da resistividade.

A face inferior representa os valores de resistividade para os filmes de seleneto de cobre submetidos ao menor tempo de reação com a solução de selenossulfato de sódio, em comparação com a face superior que representa os filmes submetidos ao maior tempo de reação. Observa-se um aumento nos valores da resistividade, pode-se esperar este resultado pois maior tempo de reação implica em que uma quantidade maior de material do filme reagiu com a solução.

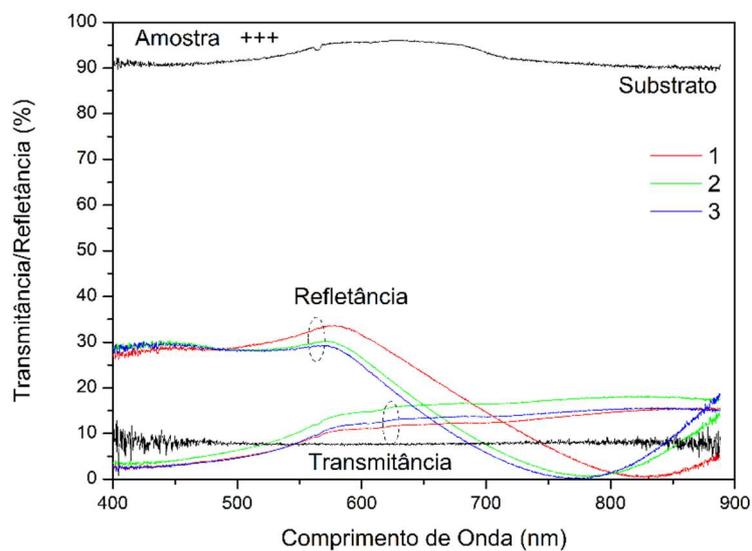
A face esquerda representa os valores de resistividade para os filmes de seleneto de cobre submetidos a reação de selenossulfato de sódio com a menor concentração, em comparação com a face direita que representa os filmes submetidos a reação de selenossulfato de sódio com a maior concentração. Observa-se um aumento nos valores da resistividade, resultado esperado pois uma maior concentração da solução implica na maior disponibilidade de selenossulfato de sódio para reação, então mais material dos filmes reage com a solução.

## **5.1.2 Caracterização óptica e energia de gap**

### **5.1.2.1 Caracterização óptica**

Na Figura 20 pode-se observar o gráfico para a transmitância e a refletância para o filme fino de seleneto de cobre mais espesso submetido ao maior tempo de reação à solução de selenossulfato de sódio com maior concentração.

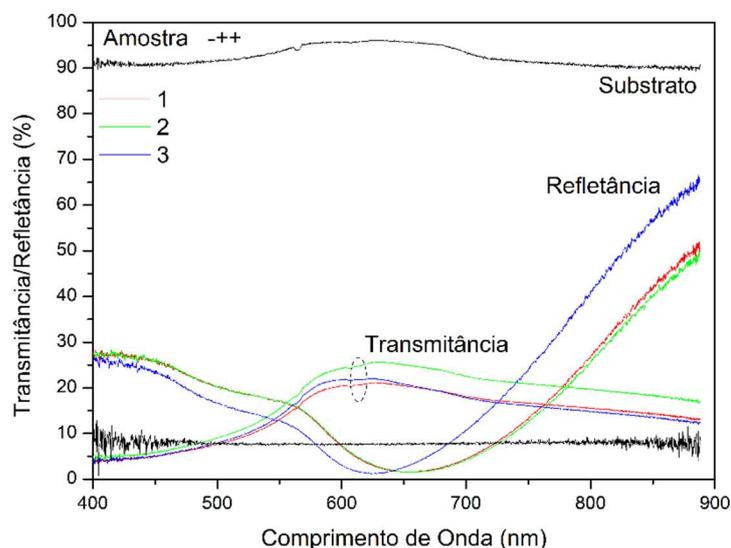
**Figura 20:** Espectroscopia da transmitância e refletância óptica para o filme fino de seleneto de cobre mais espesso submetido ao maior tempo de reação à solução de selenossulfato de sódio com maior concentração



**Fonte:** O próprio autor.

Para o filme fino de seleneto de cobre mais espesso submetido ao maior tempo de reação à solução de selenossulfato de sódio com menor concentração, a espectroscopia da transmitância e refletância podem ser observadas na Figura 21.

**Figura 21:** Espectroscopia da transmitância e refletância óptica para o filme fino de seleneto de cobre mais espesso submetido ao maior tempo de reação à solução de selenossulfato de sódio com menor concentração

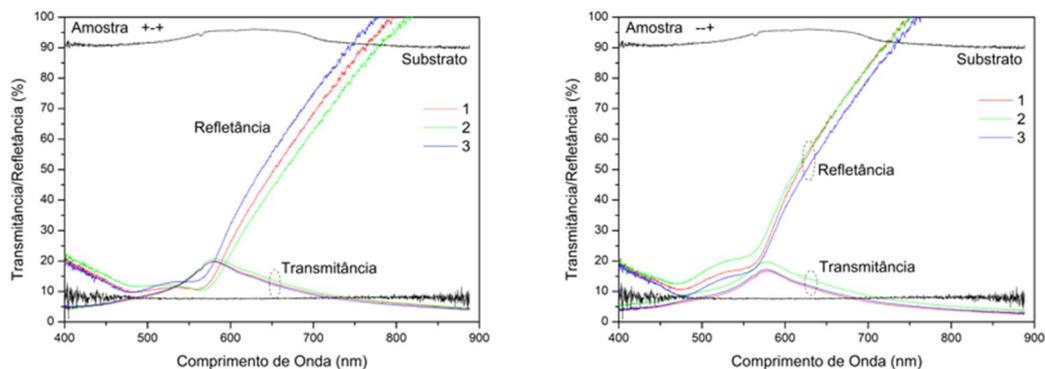


**Fonte:** O próprio autor.

As análises de espectroscopia para transmitância e refletância referente aos filmes acima, apresentaram um fenômeno de antirreflexão em relação ao vidro (Figura 20 e Figura 21). Na literatura MANGONI (2015) em estudos sobre revestimentos antirreflexivos relata que o modo mais comum de se obter a antirreflexão é controlando a espessura do filme, de forma que a diferença de caminho óptico percorrido pelas ondas seja de  $(m + 1/2)\lambda$ , onde  $m$  é um número inteiro e  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação, resultando em uma interferência destrutiva.

Para os outros dois filmes de seleneto de cobre mais espessos os espectros de transmitância e refletância podem ser observados na Figura 22.

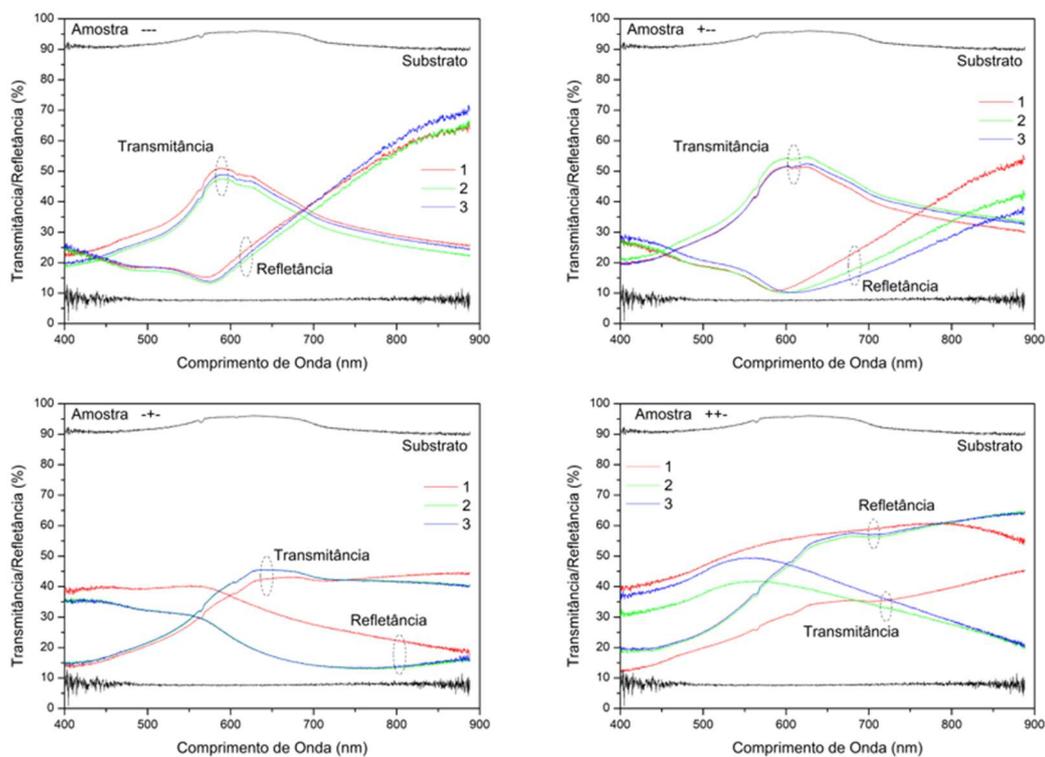
**Figura 22:** Espectroscopia da transmitância e refletância óptica para os demais filmes finos de seleneto de cobre com maior espessura



Fonte: O próprio autor.

As análises de espectroscopia para transmitância e refletância para os filmes de seleneto de cobre menos espessos podem ser observadas na Figura 23.

**Figura 23:** Espectroscopia da transmitância e refletância óptica para os filmes finos de seleneto de cobre com menor espessura

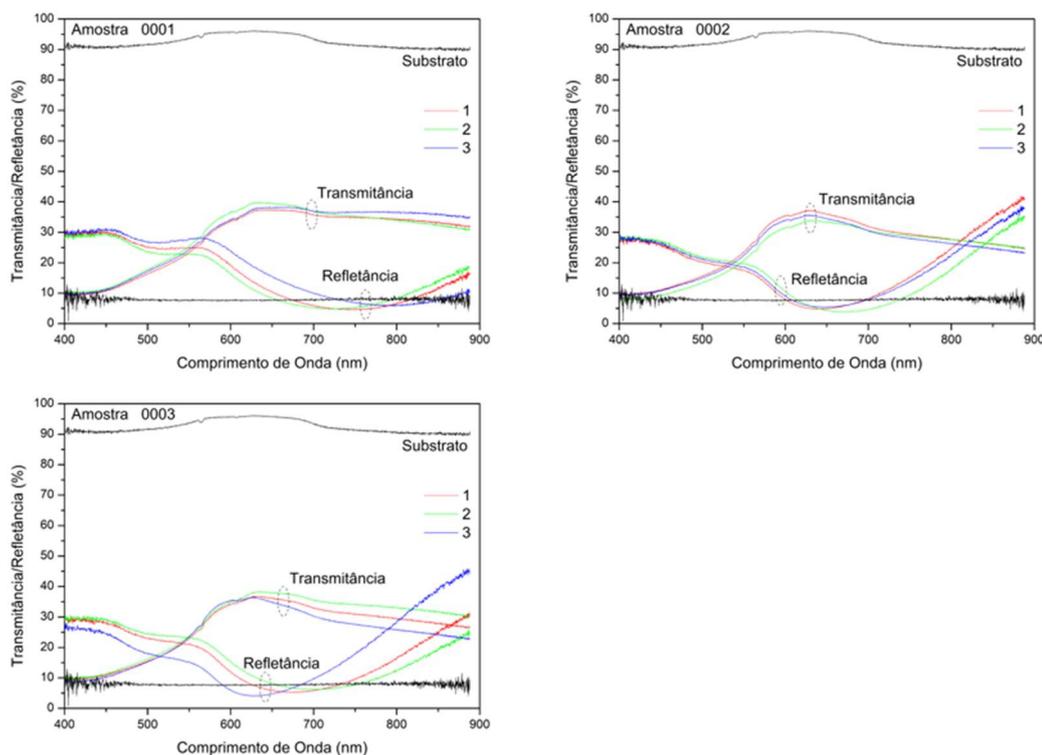


Fonte: O próprio autor.

As análises de espectroscopia para transmitância e refletância para os filmes de seleneto de cobre do ponto central podem ser observadas na

Figura 24.

**Figura 24:** Espectroscopia da transmitância e refletância óptica para os filmes finos de seleneto de cobre do ponto central



Fonte: O próprio autor.

As medidas de transmitância foram extraídas dos espectros obtidos com o espectrômetro UV-VIS, calculando-se a média das medidas na faixa de comprimento de onda entre 574 a 584 nm, faixa correspondente à emissão do material eletroluminescente, e podem ser observadas na Tabela 6. O filme que apresentou maior transmitância é a amostra 2, com 49,50%, sendo o filme de cobre de menor espessura submetido ao banho químico na solução de selenossulfato de sódio com a maior concentração ao menor tempo de reação. A amostra 1, sendo o filme com configurações semelhantes ao filme da amostra 2, apenas com a variação para menos na concentração da solução, apresentou transmitância bem próxima.

**Tabela 6:** Medidas de transmitância obtidas dos filmes finos de seleneto de cobre

Amostra	C	t	E	Transmitância (%)
1	-	-	-	48,05 ± 1,51
2	+	-	-	49,50 ± 1,33
3	-	+	-	35,95 ± 1,50
4	+	+	-	42,27 ± 0,34
5	-	-	+	17,72 ± 1,32
6	+	-	+	20,61 ± 1,25
7	-	+	+	20,43 ± 1,36
8	+	+	+	11,93 ± 1,38
9	0	0	0	31,52 ± 1,16
10	0	0	0	30,53 ± 1,56
11	0	0	0	31,68 ± 0,65

Média ± desvio padrão. **Fonte:** O próprio autor.

A amostra 8 resultou no filme de seleneto de cobre com a menor transmitância, com valor de 11,93%, sendo o filme de cobre de maior espessura submetido a solução de selenossulfato de sódio com maior concentração por maior tempo de reação. Resultados de menor transmitância para filmes com maior espessura são esperados, pois para um feixe de radiação eletromagnética incidente em um material, quanto maior a espessura menos radiação atravessa a amostra.

MAMUN e ISLAM (2004) sintetizaram filmes de seleneto de cobre crescidos sobre substratos de vidro por banho químico em solução de selenossulfato de sódio na presença de trietanolamina (TEA). Os filmes de seleneto de cobre obtidos apresentaram espessuras entre 0,12 e 0,18  $\mu\text{m}$  e transmitância entre 5 a 50% para o espectro de comprimento de onda entre 400 a 1100 nm, dados próximos aos obtidos, porém com diferença significativa para as espessuras, como será visto mais adiante.

A partir dos resultados obtidos para a transmitância utilizando-se a **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, obtém-se a **Erro! Fonte de referência não encontrada.** que fornece os valores dos efeitos principais e as interações entre os mesmos, dados que podem ser observados na Tabela 7. O fator p é utilizado para determinar os efeitos estatisticamente significativos, valores de p inferiores a 0,05 expressam efeitos significativos para 95% de confiança. Para os efeitos de transmitância obtidos apenas o efeito principal da concentração não possui valor significativo e para a interação entre os fatores apenas a interação da concentração com o tempo não possui valor significativo.

**Tabela 7:** Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2<sup>3</sup> para a transmitância

Efeitos	Transmitância (%)	p
Média	30,81 ± 0,58	0,00
Efeitos principais:		
C	0,54 ± 1,17	0,65
t	-6,32 ± 1,17	0,47x10 <sup>-4</sup>
E	-26,24 ± 1,17	0,00
Interações entre dois fatores:		
Ct	-1,63 ± 1,17	0,18
CE	-3,34 ± 1,17	0,01
tE	3,34 ± 1,17	0,01
Interação entre três fatores:		
CtE	-4,06 ± 1,17	0,01

**Fonte:** O próprio autor.

Observa-se que para os efeitos demonstrados na Tabela 7, a média dos valores de transmitância para os filmes de seleneto de cobre do planejamento fatorial, foi de 30,81%. Entre os efeitos principais, um dos valores de influência na transmitância é a contribuição da espessura dos filmes, com valor de -26,24%, sendo este um valor negativo implica que quanto mais espessos os filmes de cobre menor é a transmitância dos filmes de seleneto de cobre obtidos.

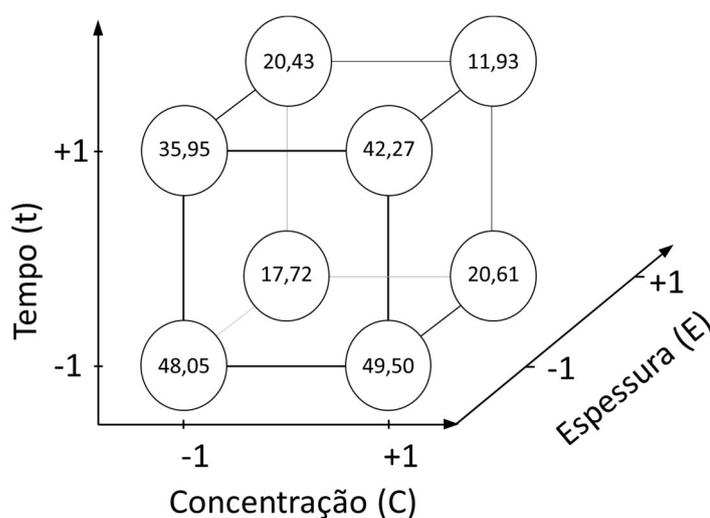
Outro valor expressivo entre os efeitos principais é o do tempo de reação dos filmes de seleneto de cobre com a solução de selenossulfato de sódio,

expresso pelo valor de -6,32%, este valor negativo indica que um aumento no tempo de reação implica na diminuição da transmitância dos filmes sintetizados. A interação entre os fatores representa a influência conjunta entre eles que contribui para a resposta, entre os valores mais expressivos a interação entre concentração e espessura com valor de -3,34%, a interação entre esses dois fatores contribui para a diminuição da transmitância conforme aumentam. Outro valor expressivo para a interação entre os fatores é a contribuição da interação entre tempo e espessura com valor de 3,34%, sendo um valor positivo implica que quando esses parâmetros aumentam maior é a transmitância dos filmes de seleneto de cobre obtidos.

A interação entre os três fatores, concentração da solução de selenossulfato de sódio, tempo de reação dos filmes de cobre com a solução e espessura dos filmes de cobre, possui valor de -4,06%, sendo um valor negativo implica que quando esses parâmetros aumentam menor é a transmitância dos filmes de seleneto de cobre obtidos.

Para facilitar a interpretação dos efeitos para o planejamento fatorial  $2^3$ , para a transmitância os resultados obtidos expressos na Tabela 6 foram reorganizados em forma de cubo, onde faces opostas apresentam os contrastes entre os efeitos principais e os efeitos de interação entre os fatores são contrastes entre planos diagonais (BARROS NETO; SCARMINIO; BURNS, 1995).

**Figura 25:** Interpretação geométrica dos efeitos para o planejamento fatorial  $2^3$  para a transmitância



Fonte: O próprio autor.

A face frontal representa os valores de transmitância para os filmes de seleneto de cobre de menor espessura, em comparação com a face posterior que representa os valores de transmitância para os filmes de maior espessura. Observa-se uma diminuição nos valores de transmitância para os filmes de maior espessura em comparação com os filmes de menor espessura, sendo um resultado esperado pois a transmitância é dependente da espessura do material.

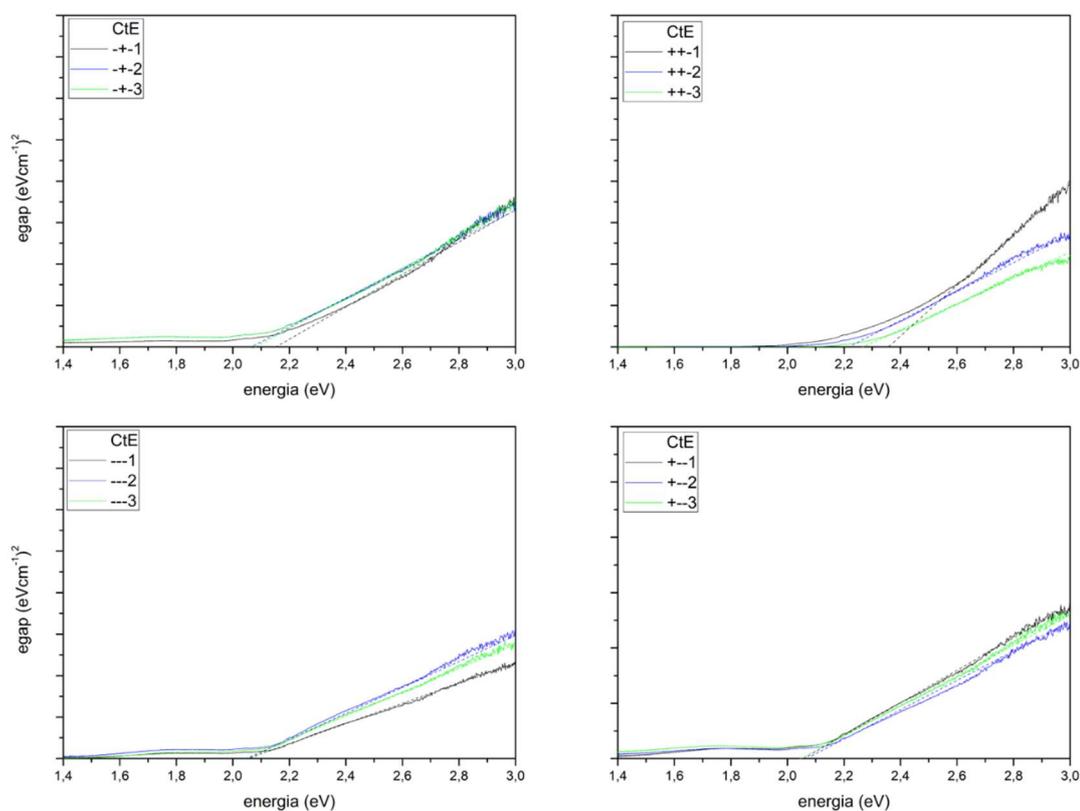
A face inferior representa os valores de transmitância para os filmes de seleneto de cobre submetidos ao menor tempo de reação com a solução de selenossulfato de sódio, em comparação com a face superior que representa os filmes submetidos ao maior tempo de reação. Observa-se uma diminuição nos valores da transmitância, implicando que com um aumento no tempo de reação ocorre uma diminuição na transmitância com exceção da amostra 7 que ao aumentar o tempo de reação o valor da transmitância aumentou.

A face esquerda representa os valores de transmitância para os filmes de seleneto de cobre submetidos a reação de selenossulfato de sódio com a menor concentração, em comparação com a face direita que representa os filmes submetidos a reação de selenossulfato de sódio com a maior concentração. Observa-se um aumento nos valores da transmitância, implicando que com um aumento na concentração da solução ocorre um aumento na transmitância com exceção da amostra 8 que ao aumentar a concentração da solução o valor da transmitância diminuiu.

### 5.1.2.2 Energia de Gap

A partir da espectroscopia da transmitância e refletância óptica utilizando-se a **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e a **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, considerando para o seleneto de cobre transição permitida direta, obtém-se a representação gráfica de  $(\alpha hv)^2$  versus  $hv$ , de onde obtém-se a energia de gap para os filmes finos de seleneto de cobre menos espessos. O valor da energia de gap é obtido da extrapolação da região linear de alta absorção até a interseção com eixo das abscissas, onde  $(\alpha hv)^2 = 0$ .

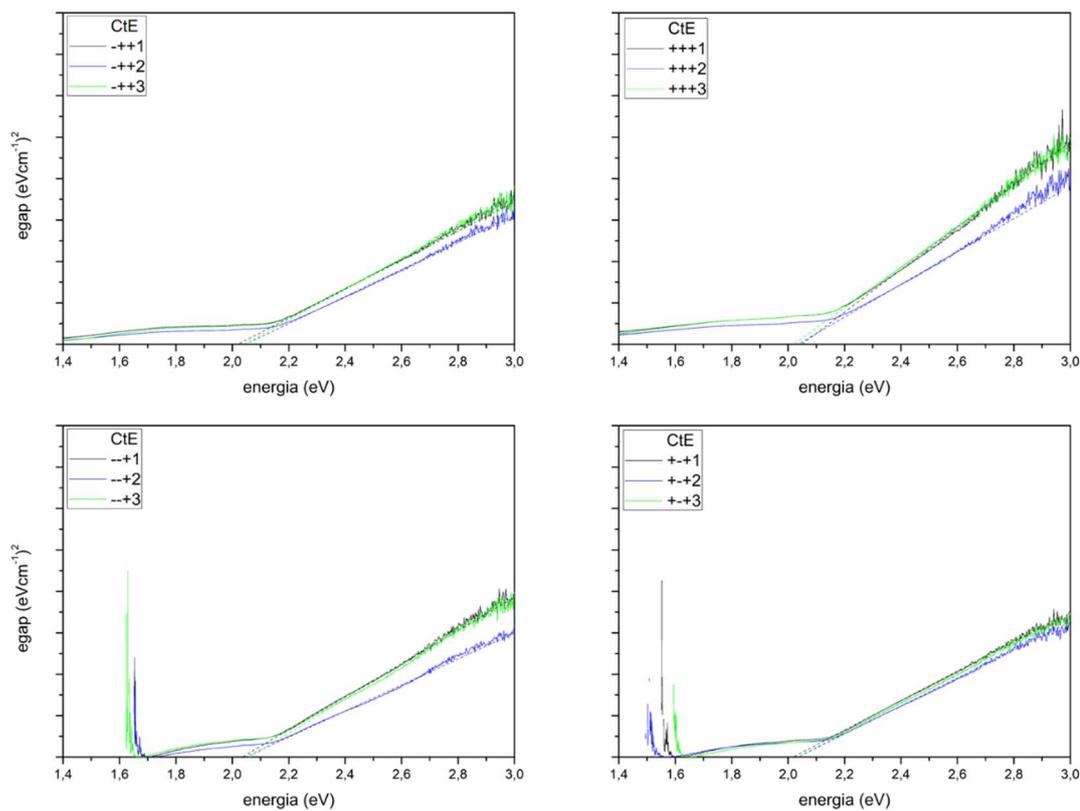
**Figura 26:** Representação gráfica da energia de gap para os filmes de seleneto de cobre menos espessos



Fonte: O próprio autor.

Na Figura 27 pode-se observar as representações gráficas para a energia de gap para os filmes finos de seleneto de cobre mais espessos.

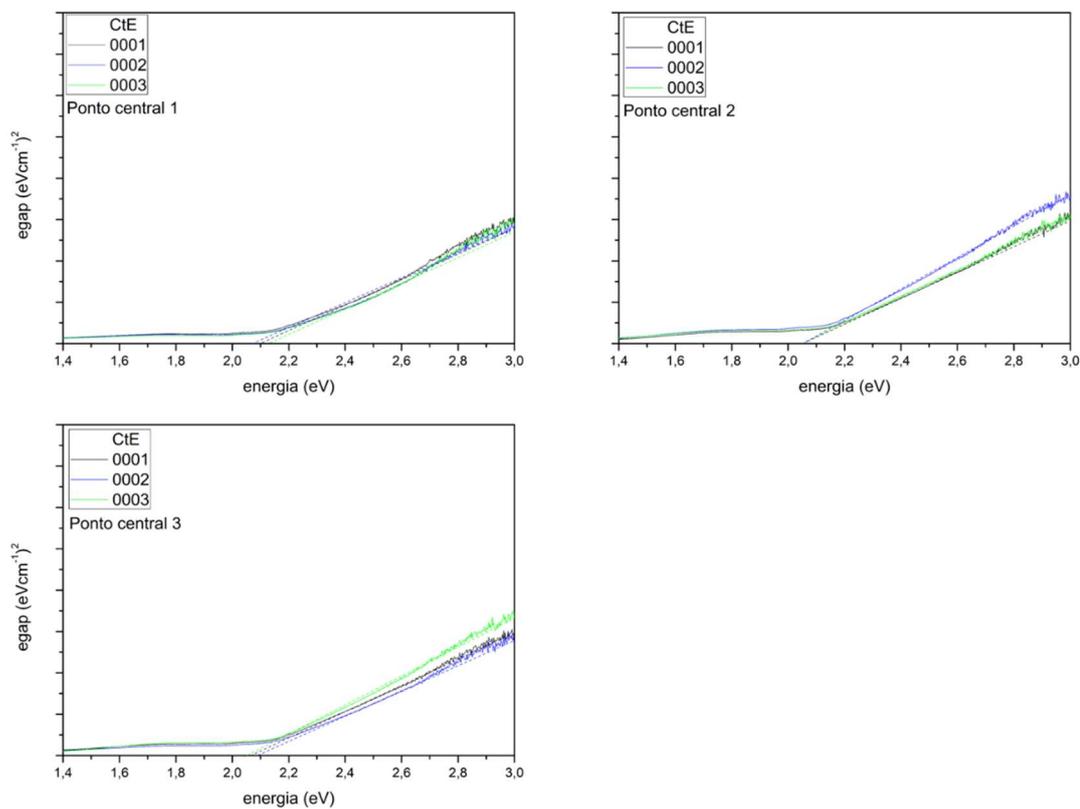
**Figura 27:** Representação gráfica da energia de gap para os filmes de seleneto de cobre mais espessos



Fonte: O próprio autor.

A Figura 28 representa os valores de energia de gap para os filmes finos de seleneto de cobre do ponto central.

**Figura 28:** Representação gráfica da energia de gap para os filmes de seleneto de cobre do ponto central



**Fonte:** O próprio autor.

Partindo-se dos valores encontrados nos gráficos da energia de gap dos filmes finos de seleneto de cobre construiu-se a Tabela 8 que apresenta o valor médio da energia de gap para cada configuração dos filmes de seleneto de cobre e seu respectivo desvio padrão.

**Tabela 8:** Energia de gap encontrada a partir da espectroscopia óptica para os filmes finos de seleneto de cobre.

Amostra	C	t	E	Energia de gap (eV)
1	-	-	-	2,06 ± 0,01
2	+	-	-	2,07 ± 0,01
3	-	+	-	2,11 ± 0,04
4	+	+	-	2,29 ± 0,05
5	-	-	+	2,06 ± 0,01
6	+	-	+	2,03 ± 0,01
7	-	+	+	2,04 ± 0,02
8	+	+	+	2,03 ± 0,01
9	0	0	0	2,10 ± 0,03
10	0	0	0	2,06 ± 0,01
11	0	0	0	2,08 ± 0,01

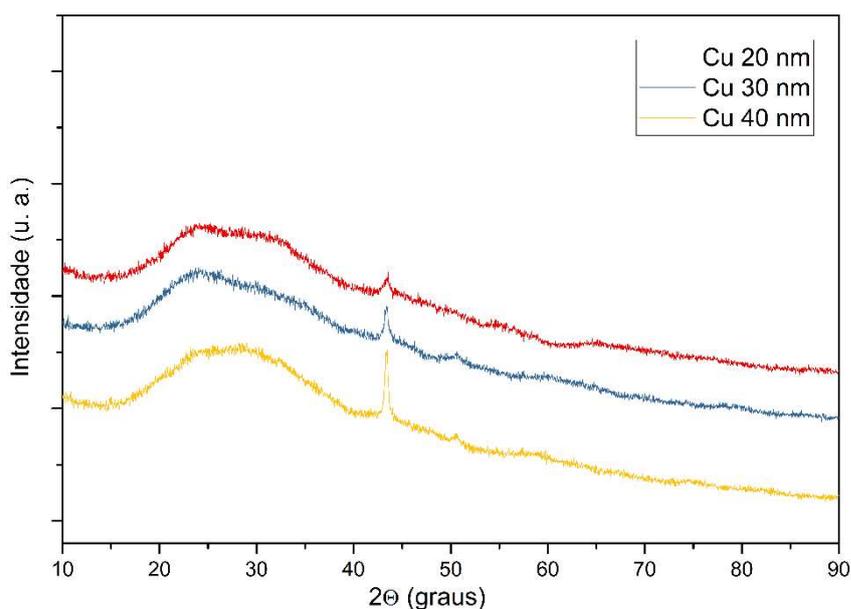
**Fonte:** O próprio autor.

O valor da energia de gap para os filmes finos de seleneto de cobre variou de 2,03 a 2,29 eV, sendo o valor médio 2,08 eV. GOSAVI et al. (2008) obtiveram filmes finos de seleneto de cobre sobre substratos vítreos por crescimento em solução com energia de gap de 2,03 eV, BHUSE et al. (2003) sintetizaram filmes finos de seleneto de cobre em solução de selenossulfato de sódio na presença de trietanolamina com valor de energia de gap de 2,20 eV e MAMUN, ISLAM e BHUIYAM (2005) produziram filmes de seleneto de cobre por banho químico em selenossulfato de sódio e trietanolamina com energia de gap de 2,10 eV, valores bem próximos aos encontrados.

### 5.1.3 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X para os filmes de cobre e de seleneto de cobre foram realizados utilizando-se a geometria Bragg-Brentano. Na Figura 29 estão representados os difratogramas para os filmes finos de cobre sintetizados a partir da evaporação térmica de 40, 60 e 80 mg de cobre metálico, observa-se um pico de maior intensidade em  $43,32^\circ$  e um pico de menor intensidade em  $50,45^\circ$  descritos na literatura por SWAMSON e TATGE (1953) sendo referente aos planos cristalinos (1 1 1) e (2 0 0), respectivamente, de cobre metálico. O halo amorfo observado para as difrações de raios-X é devido ao fato de que os filmes finos estão depositados sobre substratos de vidro.

**Figura 29:** Difratograma de raios-X para os filmes finos de cobre metálico.

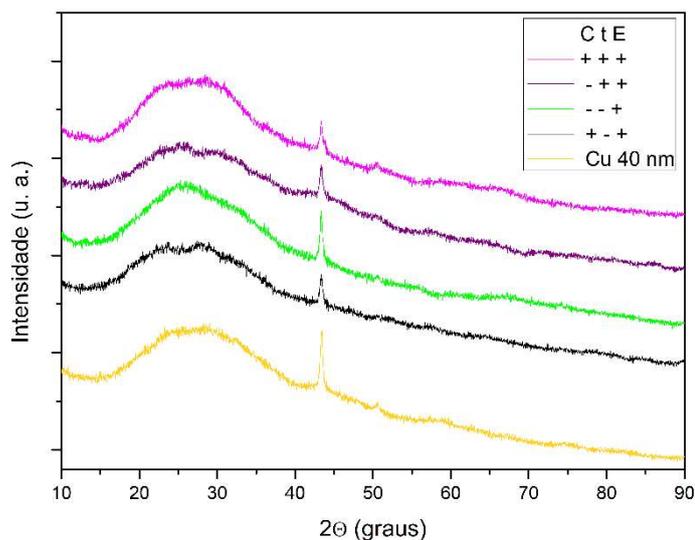


**Fonte:** O próprio autor.

Para os filmes de seleneto de cobre mais espessos os difratogramas estão representados na Figura 30. Observa-se, ainda que em menor intensidade, a presença do pico característico para o cobre em  $43,32^\circ$  referente ao plano cristalino (1 1 1) indica que ainda há cobre presente no filme. Observa-se também a ausência de picos que caracterizaria o composto seleneto de cobre, na literatura SAKR et al. (2010) sintetizou filmes finos por evaporação térmica de seleneto de cobre e a difração de raios-X revelou filmes de seleneto de cobre amorfo como depositados. MAMUN e ISLAM (2004) cresceram filmes finos de seleneto de cobre por banho

químico em solução de selenossulfato de sódio na presença de trietanolamina (TEA) e a caracterização por raios-X também resultou em filmes de seleneto de cobre como depositados sendo amorfos.

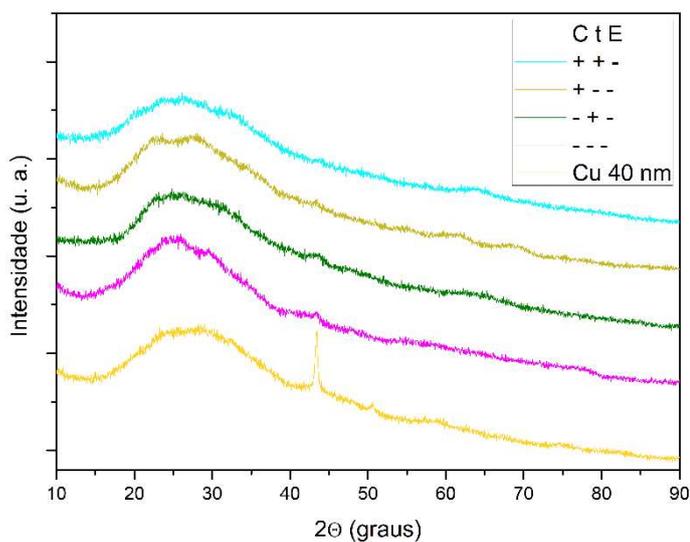
**Figura 30:** Difratoograma de raios-X para os filmes finos de seleneto de cobre com maior espessura



**Fonte:** O próprio autor.

Para os filmes de seleneto de cobre menos espessos os difratogramas estão representados na Figura 31, observa-se que para estes filmes não há mais picos correspondentes ao cobre, também que não há picos bem definidos e não foram encontrados planos para as amostras de seleneto de cobre como depositado, indicando a natureza amorfa das mesmas, corroborando com os resultados obtidos por MAMUN e ISLAM (2004) e SAKR et al. (2010).

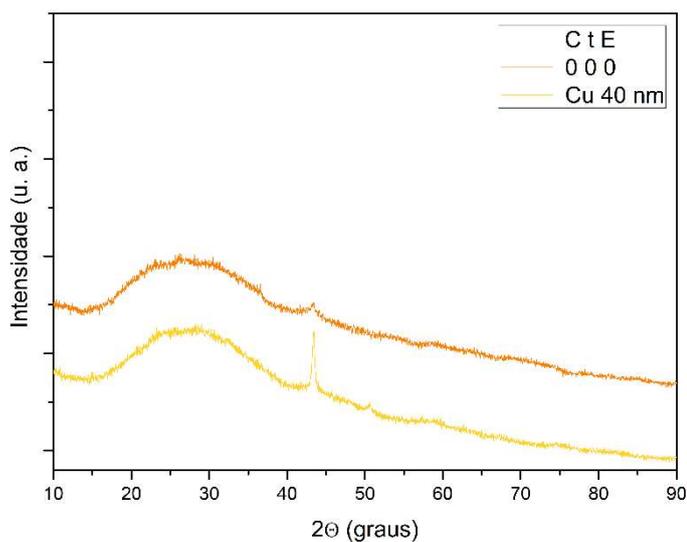
**Figura 31:** Difratoograma de raios-X para os filmes finos de seleneto de cobre com menor espessura



Fonte: O próprio autor.

O filme resultante dos parâmetros de síntese intermediários apresentou o pico referente ao cobre metálico com menor intensidade que os filmes mais espessos.

**Figura 32:** Difração de raios-X para os filmes finos de seleneto de cobre do ponto central



Fonte: O próprio autor.

#### 5.1.4 Perfilometria e espessura

A espessura dos filmes de cobre sintetizados por evaporação térmica foi medida em um perfilômetro marca Bruker modelo Dektak XT, pertencente a Universidade Tecnológica Federal do Paraná câmpus Londrina e serão comparados com as medidas estimadas por cálculos teóricos.

O cálculo da espessura para os filmes de cobre sintetizados a partir de evaporação térmica foi realizado utilizando-se a **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, considerando  $h = 250 \text{ mm}$ ,  $l = 37,5 \text{ mm}$  e  $\rho = 8,92 \times 10^{-3} \text{ g/mm}^3$ . Os valores calculados para os filmes obtidos a partir da evaporação de 40, 60 e 80 mg de cobre metálico podem ser observados na Tabela 9, encontram-se também na tabela, para efeito de comparação, os valores medidos por perfilometria dos mesmos.

**Tabela 9:** Valores da espessura calculada e medida por perfilometria para filmes finos de cobre obtidos a partir da evaporação de 40, 60 e 80 mg de cobre metálico.

Massa (mg)	Espessura calculada (nm)	Espessura medida em perfilômetro (nm)
40	21,85	18,59
60	32,78	34,60
80	43,70	41,91

**Fonte:** O próprio autor.

Observa-se que os valores calculados são bem próximos aos valores registrados pela perfilometria indicando uma ótima modelagem da equação utilizada para os cálculos.

Para os filmes finos de seleneto de cobre a espessura foi estimada utilizando-se a fluorescência de raios-X e pode ser observada na Tabela 10.

**Tabela 10:** Valores da espessura calculada por fluorescência de raios-X para filmes finos de seleneto de cobre obtidos a partir da evaporação de 40, 60 e 80 mg de cobre metálico.

Massa (mg)	Espessura calculada EDXRF (nm)
40	21,75
60	30,00
80	40,75

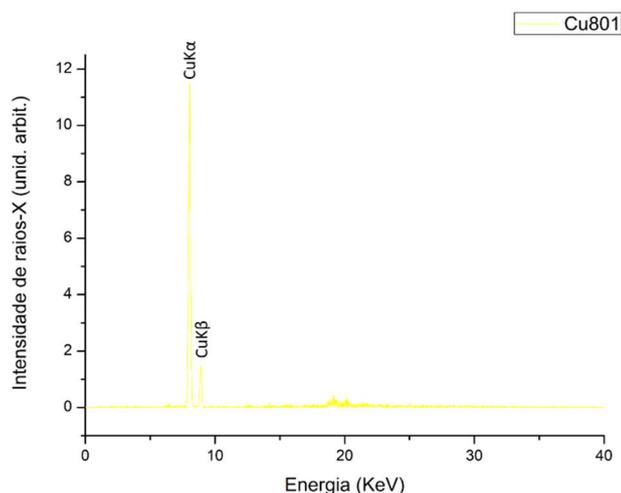
Fonte: O próprio autor.

Comparando os resultados das espessuras estimadas para os filmes finos de seleneto de cobre com as espessuras obtidas para os filmes finos de cobre observa-se que os valores são bem próximos.

### 5.1.5 Fluorescência de raios-X

O espectro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva para o filme fino de cobre pode ser observado no primeiro gráfico da Figura 33, onde observa-se a presença do elemento cobre.

**Figura 33:** Análise de fluorescência de raios-X por energia dispersiva para o filme fino de cobre.

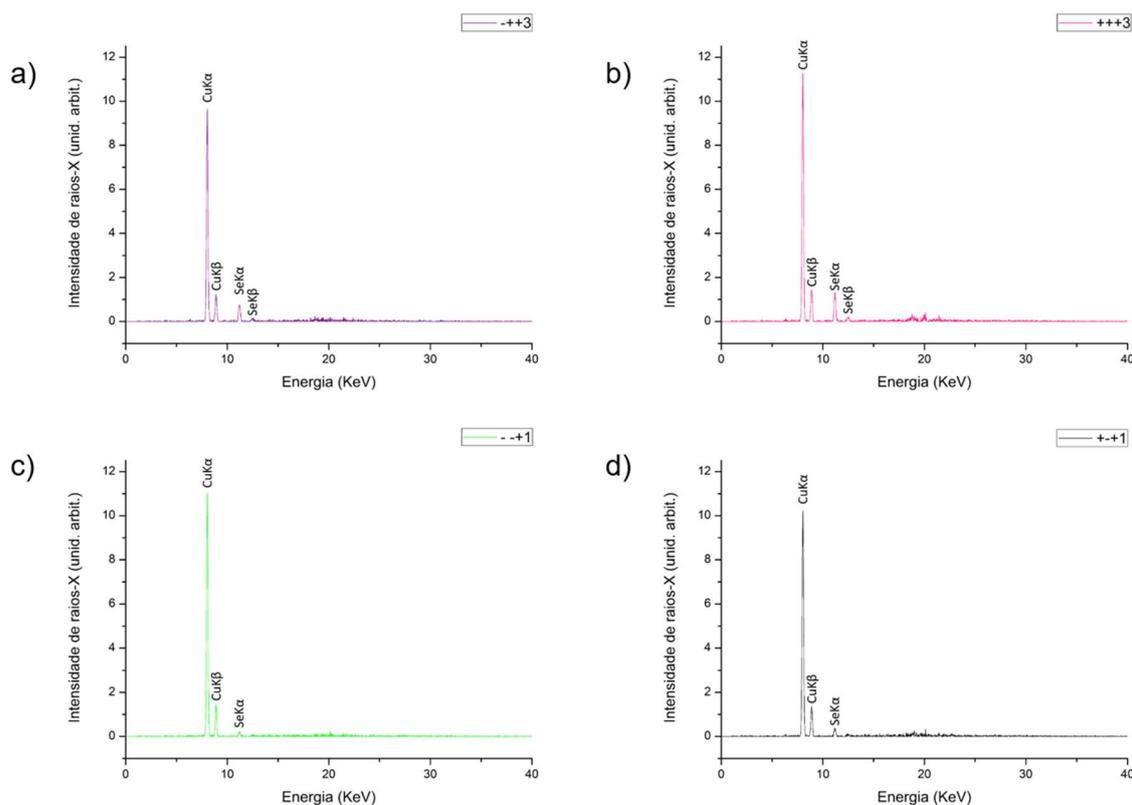


Fonte: O próprio autor.

As espectroscopias de fluorescência de raios-X por energia dispersiva para os filmes finos de seleneto de cobre mais espessos podem ser observadas na Figura 34. Nota-se a presença de cobre praticamente na mesma intensidade que para o filme puramente de cobre.

As espectroscopias da Figura 34 (a) e (b) são relativas a amostras com maior espessura submetidas ao maior tempo de reação na solução de selenossulfato de sódio. As espectroscopias da Figura 34 (c) e (d) são relativas a amostras com maior espessura submetidas ao menor tempo de reação na solução de selenossulfato de sódio. Observa-se maiores intensidades para o selênio nas amostras com maior tempo de reação, indicando este ser um fator considerável na deposição de selênio nos filmes finos de cobre.

**Figura 34:** Análise de fluorescência de raios-X por energia dispersiva para os filmes finos de seleneto de cobre mais espessos.



Fonte: O próprio autor.

As espectroscopias da Figura 34 (b) e (d) são relativas a amostras com maior espessura submetidas a solução com maior concentração de

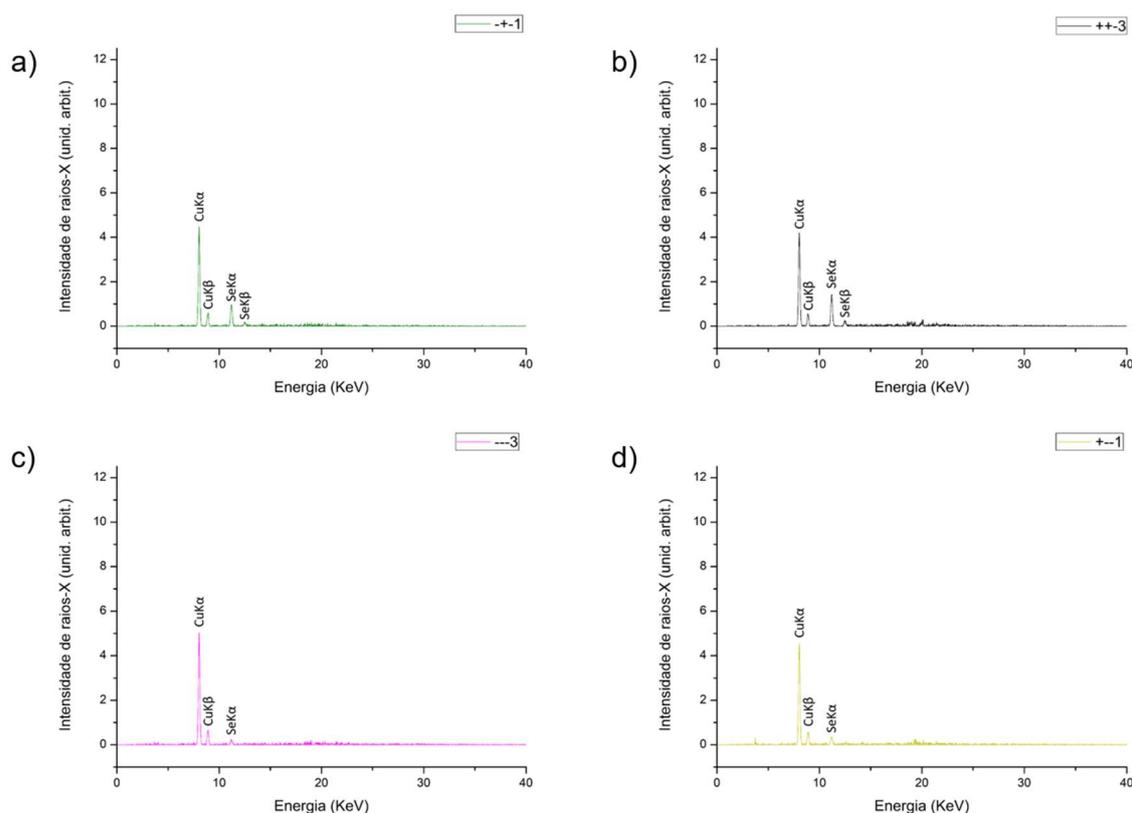
selenossulfato de sódio. As espectroscopias da Figura 34 (a) e (c) são relativas a amostras com maior espessura submetidas a solução com menor concentração de selenossulfato de sódio. Observa-se intensidades ligeiramente maiores para o selênio nas amostras submetidas à solução de maior concentração. Apesar de apresentar influência na deposição de selênio nos filmes de cobre a concentração da solução apresentou menor grau de contribuição em relação ao tempo de reação.

As espectroscopias de fluorescência de raios-X por energia dispersiva para os filmes finos de seleneto de cobre com menor espessura podem ser observadas na Figura 35. Os picos referentes ao cobre para os filmes de menor espessura apresentaram intensidades semelhantes embora menores que para o filme puramente de cobre, resultado esperado devida a menor espessura, indicando menor quantidade de cobre nesses filmes.

As espectroscopias da Figura 35 (a) e (b) são relativas a amostras com menor espessura submetidas ao maior tempo de reação na solução de selenossulfato de sódio. As espectroscopias Figura 35 (c) e (d) são relativas a amostras com menor espessura submetidas ao menor tempo de reação na solução de selenossulfato de sódio. As maiores intensidades para o selênio nas amostras com maior tempo de reação revelaram este ser um fator considerável na deposição de selênio nos filmes finos de cobre.

As espectroscopias da Figura 35 (b) e (d) são relativas a amostras com menor espessura submetidas a solução com maior concentração de selenossulfato de sódio. As espectroscopias da Figura 35 (a) e (c) são relativas a amostras com menor espessura submetidas a solução com menor concentração de selenossulfato de sódio. Para as amostras com menor espessura observa-se o mesmo comportamento que para as amostras de maior espessura, as intensidades são ligeiramente maiores para o selênio nas amostras submetidas a solução de maior concentração. Apesar de apresentar influência na deposição de selênio nos filmes de cobre, a concentração da solução apresentou menor grau de contribuição em relação ao tempo de reação.

**Figura 35:** Análise de fluorescência de raios-X por energia dispersiva para os filmes finos de seleneto de cobre menos espessos.

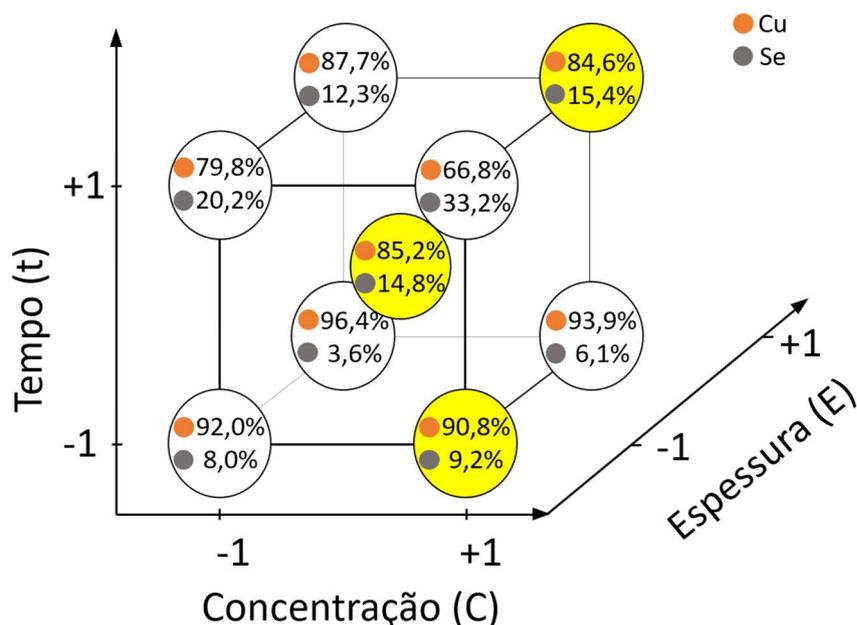


**Fonte:** O próprio autor.

A comparação entre os filmes mais espessos e menos espessos, pode ser feita comparando-se as Figura 34 e Figura 35. Observa-se para o cobre apenas a diminuição de intensidade, como já explanado sendo devida a menor espessura. Para o selênio nota-se intensidades semelhantes nos filmes menos espessos comparando com os filmes submetidos as mesmas condições para os mais espessos, indicando que a deposição deste elemento foi semelhante independente da espessura.

Para uma melhor interpretação dos resultados da fluorescência de raios-X por energia dispersiva foram calculados valores de porcentagem para o cobre e o selênio, a partir dos dados obtidos como pode ser observado na Figura 36.

**Figura 36:** Porcentagem de cobre e selênio para as análises de fluorescência de raios-X por energia dispersiva



**Fonte:** O próprio autor.

A face esquerda apresenta os valores para os quais a concentração está no menor nível e comparando com a face direita onde a concentração apresenta o maior nível nota-se a diminuição dos valores, implicando um aumento no número de átomos de Se em relação aos átomos de Cu, resultado esperado pois o aumento da concentração importa em maior quantidade de Se disponível à reação.

A face inferior apresenta os valores para os quais o tempo está no menor nível e comparando com a face superior onde o tempo apresenta o maior nível nota-se a diminuição dos valores, implicando um aumento no número de átomos de Se em relação aos átomos de Cu, resultado esperado pois o aumento no tempo de reação possibilita que uma maior quantidade de material do filme fino esteja envolvida na reação.

A face frontal apresenta os valores para os quais a espessura está no menor nível e comparando com a face direita onde a espessura apresenta o maior nível nota-se o aumento dos valores, implicando em uma diminuição no número de átomos de Se em relação aos átomos de Cu, resultado esperado pois os filmes finos mais espessos são originados de filmes finos de Cu mais espessos.

As configurações destacadas em amarelos correspondem as que deram origem a dispositivos que apresentaram eletroluminescência, nota-se que apresentam porcentagem de cobre entre 84% e 90% excetuando o filme com a configuração -++ (CtE) que apresentou valor no intervalo, mas não apresentou eletroluminescência.

#### **5.1.6 Tratamento térmico em atmosfera de Ar**

Os filmes finos de seleneto de cobre submetidos em tratamento térmico em atmosfera de argônio resultaram em filmes isolantes para todas as configurações, portanto utilizou-se o tratamento térmico em alto vácuo.

### 5.1.7 Tratamento térmico em alto vácuo

Os filmes finos de seleneto de cobre submetidos ao tratamento térmico em alto vácuo, com exceção das amostras 6 e 7, apresentaram transmitância maior em relação aos filmes antes do tratamento, para a segunda realização do planejamento fatorial, como pode ser observado na Tabela 11.

**Tabela 11:** Transmitância para os filmes finos do segundo planejamento fatorial com e sem tratamento térmico

Amostra	C	t	E	Como depositado	Tratamento térmico em alto vácuo
				Transmitância (%)	Transmitância (%)
1	-	-	-	37,88	45,63
2	+	-	-	39,87	68,57
3	-	+	-	25,63	35,40
4	+	+	-	36,90	25,55
5	-	-	+	25,22	28,45
6	+	-	+	26,30	12,30
7	-	+	+	17,46	13,92
8	+	+	+	19,79	24,48

Fonte: O próprio autor.

Para a resistividade os filmes finos submetidos ao tratamento térmico os resultados apresentaram grande aumento, como pode ser observado na Tabela 12.

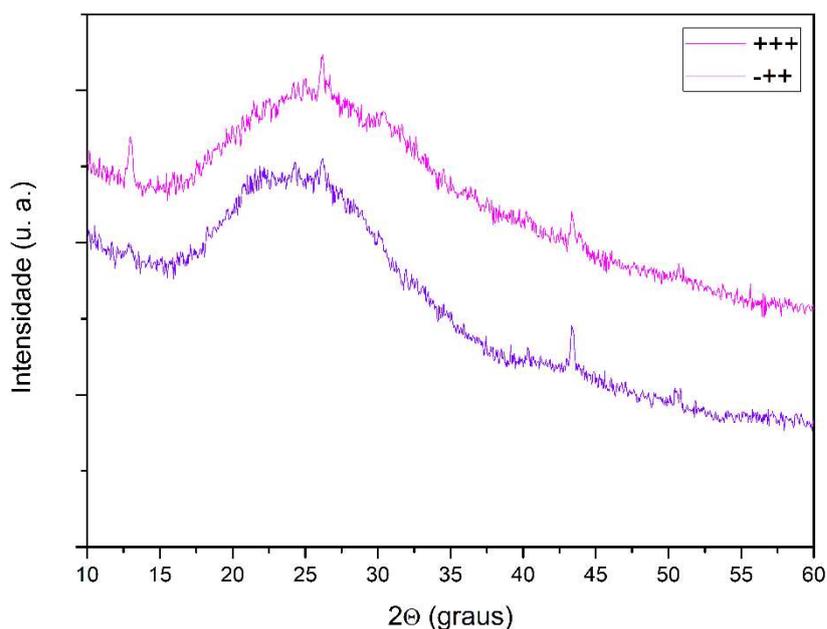
**Tabela 12:** Resistividade para os filmes finos do segundo planejamento fatorial com e sem tratamento térmico

Amostra	C	t	E	Como depositado	Tratamento térmico em alto vácuo
				Resistividade ( $\Omega/\square$ )	Resistividade ( $\Omega/\square$ )
1	-	-	-	4,32	31,36
2	+	-	-	3,78	526691,45
3	-	+	-	41,70	6291,56
4	+	+	-	65,42	1129,33
5	-	-	+	1,17	24,83
6	+	-	+	1,61	31336,76
7	-	+	+	2,93	592392,34
8	+	+	+	77,26	5614,86

Fonte: O próprio autor.

Os difratogramas de raios-X para os filmes de cobre e de seleneto de cobre foram realizados utilizando-se a geometria Bragg-Brentano. Para os filmes de seleneto de cobre mais espessos os difratogramas estão representados na Figura 37. Observa-se, ainda que em menor intensidade, a presença do pico característico para o cobre em  $43,32^\circ$  referente ao plano cristalino (1 1 1) indica que ainda há cobre presente no filme. Observa-se também picos em  $13,04^\circ$  e  $26,19^\circ$  correspondente aos planos cristalinos (0 3 0) e (0 6 0), respectivamente, referente ao seleneto de cobre ortorrômbico com fórmula química  $\text{Cu}_2\text{Se}$  de acordo com KOPP E CAVIN, 1984.

**Figura 37:** Difratoograma de raios-X para os filmes finos de seleneto de cobre com maior espessura tratados em alto vácuo a 350 °C



**Fonte:** O próprio autor.

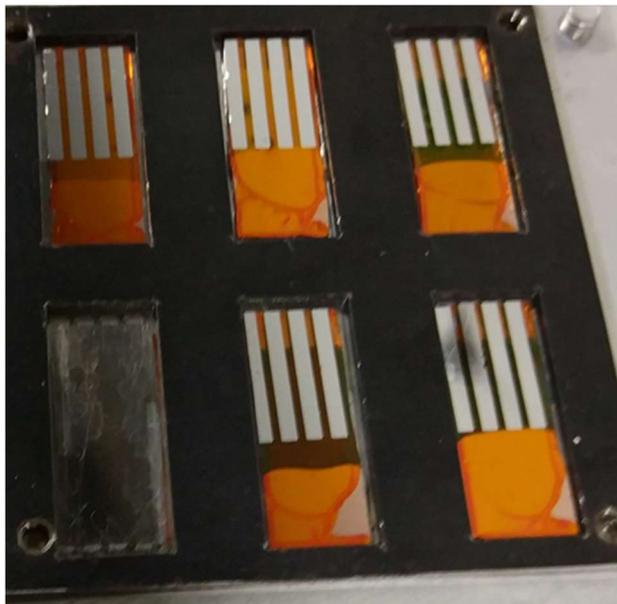
MAMUN e ISLAM (2004) conforme discutido para os filmes finos de seleneto de cobre sem tratamento térmico obtiveram filmes amorfos e ao realizar tratamento térmico por 1 hora à 250 °C obtiveram filmes de seleneto de cobre cristalinos.

Embora o tratamento térmico promova a formação de seleneto de cobre cristalinos, quando produzidos diodos orgânicos emissores de luz depositando-se MDMO-PPV e alumínio sobre os filmes finos de seleneto de cobre tratados termicamente em alto vácuo, os dispositivos não apresentam eletroluminescência na camada ativa ao contrário dos dispositivos produzidos com filmes finos de seleneto de cobre como depositado, portanto nas outras realizações do planejamento fatorial utilizou-se apenas os filmes sem tratamento térmico.

### 5.1.8 Diodos orgânicos emissores de luz (OLED)

Os dispositivos, diodos orgânicos emissores de luz, foram construídos seguindo a disposição Cu:CuSe/MDMO-PPV/Al. Na Figura 38 pode-se observar a imagem dos dispositivos.

**Figura 38:** Diodos emissores de luz construídos para a caracterização do seleneto de cobre



**Fonte:** O próprio autor.

Os diodos orgânicos emissores de luz foram analisados pela curva característica corrente *versus* tensão.

As amostras com as configurações 2, 8 e 9 apresentaram eletroluminescência durante a análise de curva característica corrente *versus* tensão como pode ser observado na Tabela 13.

**Tabela 13:** Diodos emissores de luz analisados pela técnica de curva característica corrente *versus* tensão.

Amostra	C	t	E	Eletroluminescência
1	-	-	-	Não
2	+	-	-	Sim
3	-	+	-	Não
4	+	+	-	Não
5	-	-	+	Não
6	+	-	+	Não
7	-	+	+	Não
8	+	+	+	Sim
9	0	0	0	Sim

Fonte: O próprio autor.

Na Figura 39 pode-se observar a amostra 2 apresentando o efeito de eletroluminescência durante análise de curva característica corrente *versus* tensão.

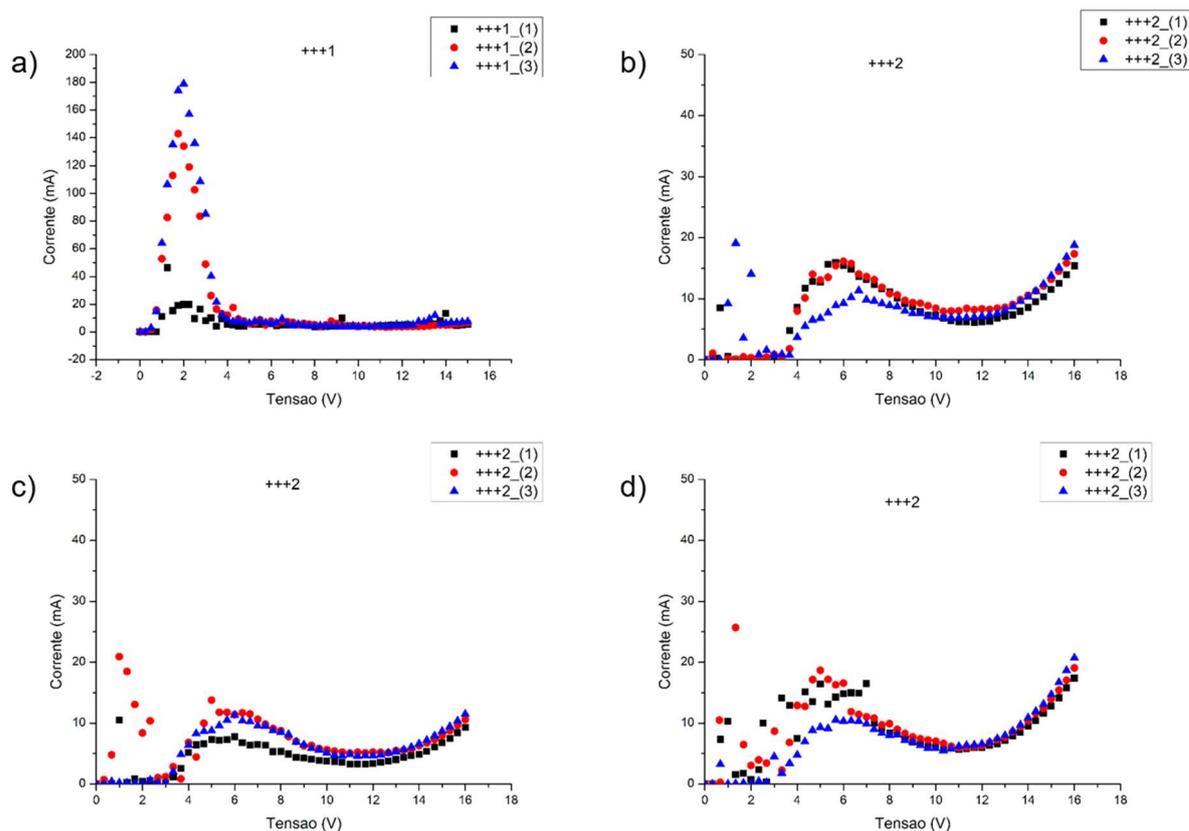
**Figura 39:** Diodo emissor de luz exibindo electroluminescência durante análise de curva característica corrente *versus* tensão



**Fonte:** O próprio autor.

Para a amostra 8 os gráficos da análise de curva característica corrente *versus* tensão estão representados na Figura 40, observa-se nos gráficos (b), (c) e (d) até 10 volts um comportamento anômalo e após esta tensão os dispositivos apresentam comportamento característico de diodos.

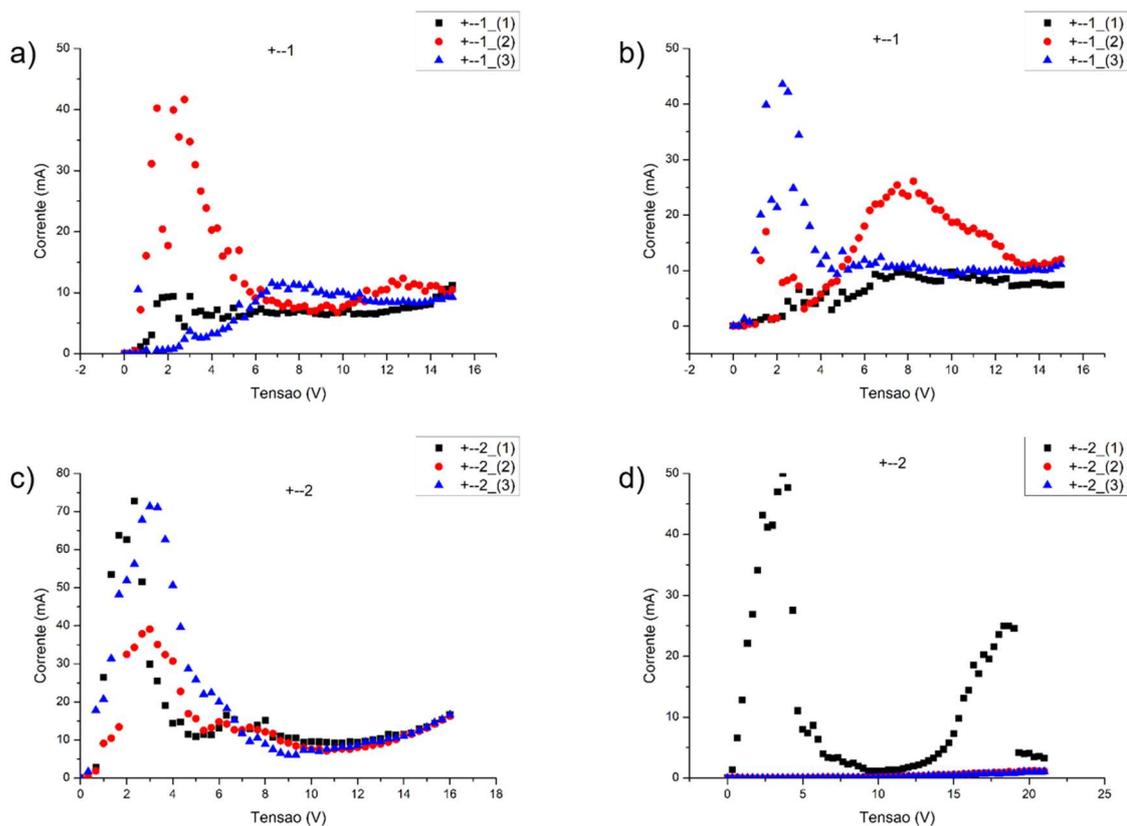
**Figura 40:** Análise curva característica corrente *versus* tensão para a amostra 8



Fonte: O próprio autor.

A Figura 41 exibe os gráficos da análise de curva característica corrente *versus* tensão para a amostra 2. Observa-se que os gráficos (a), (b) e (d) apresentam comportamento anômalo em toda a faixa de tensão. O gráfico (c) apresenta o comportamento anômalo até 10 volts e após esta tensão apresenta comportamento característico de diodo.

**Figura 41:** Análise curva característica corrente *versus* tensão para a amostra 2

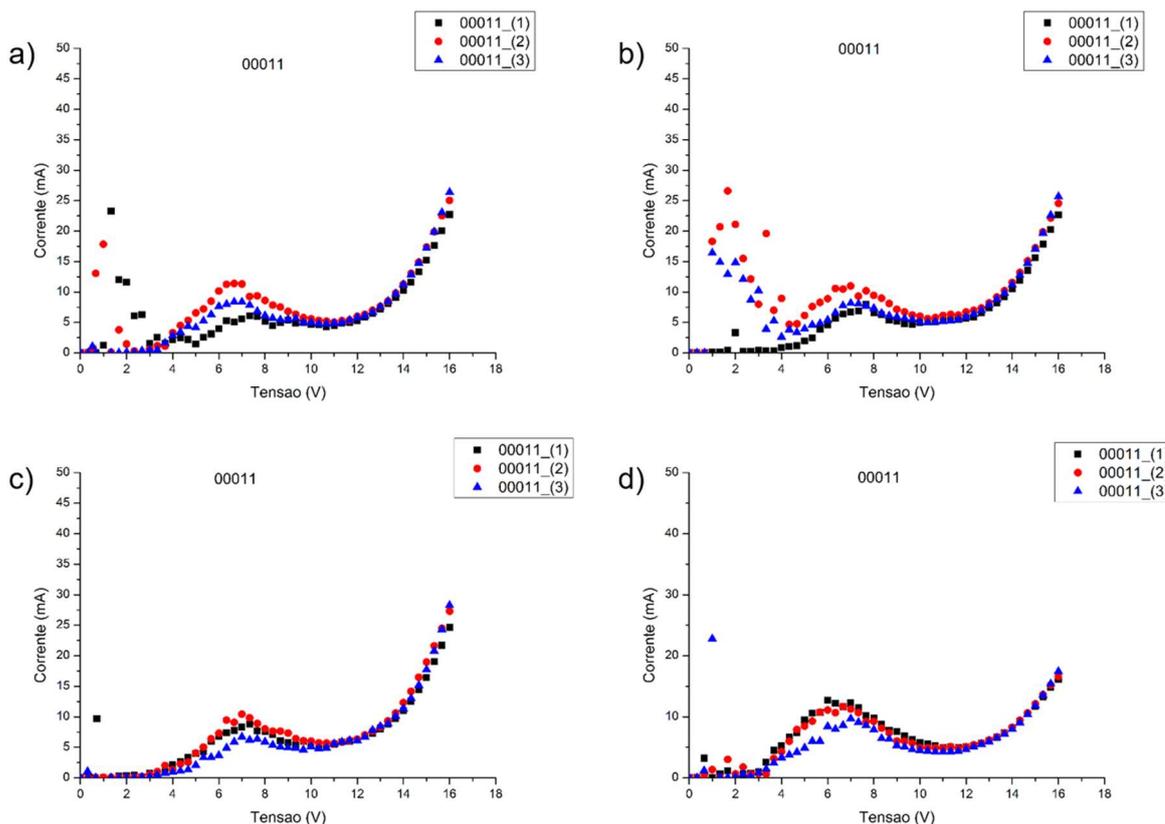


Fonte: O próprio autor.

A

Figura 42 exibe os gráficos da análise de curva característica corrente *versus* tensão para a amostra 9. Observa-se que os gráficos (a), (b), (c) e (d) apresentam comportamento anômalo até 10 volts e após esta tensão apresentam comportamento característico de diodo.

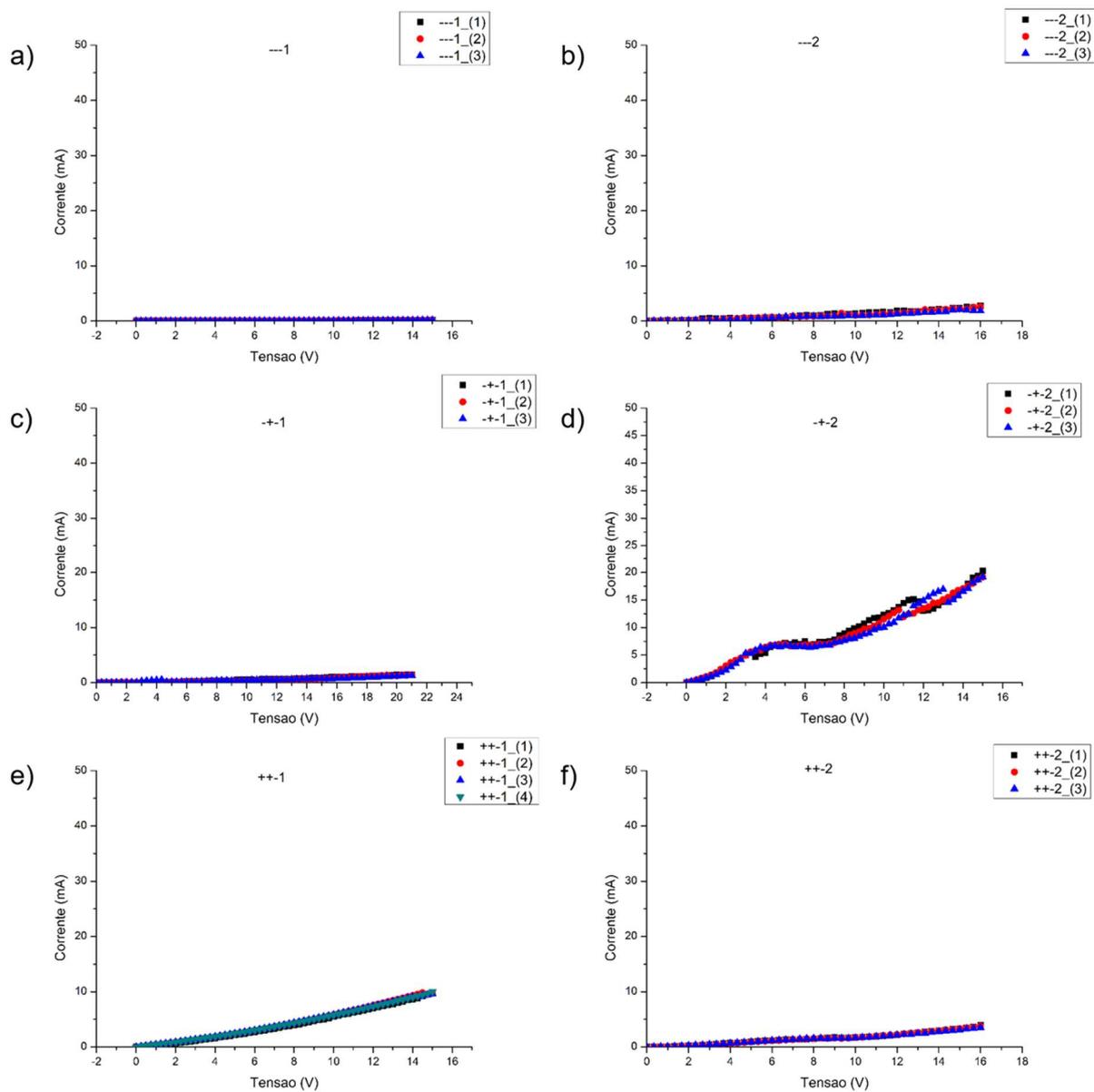
**Figura 42:** Análise curva característica corrente *versus* tensão para amostra 9



**Fonte:** O próprio autor.

A Figura 43 exibe os gráficos da análise de curva característica corrente *versus* tensão para os dispositivos construídos a partir dos filmes de seleneto de cobre de menor espessura que não apresentaram eletroluminescência. Observa-se que apenas os dispositivos +-2 (Figura 43 (d)) e ++-1 (Figura 43 (e)) apresentaram curvas corrente *versus* tensão com valores consideráveis, os demais dispositivos não apresentaram valores de corrente, ou apresentaram valores próximos de zero. O dispositivo +-2 apresentou uma tendência ao comportamento dos dispositivos que apresentaram eletroluminescência e o dispositivo ++-1 apresentou um comportamento semelhante ao de dispositivos ôhmicos.

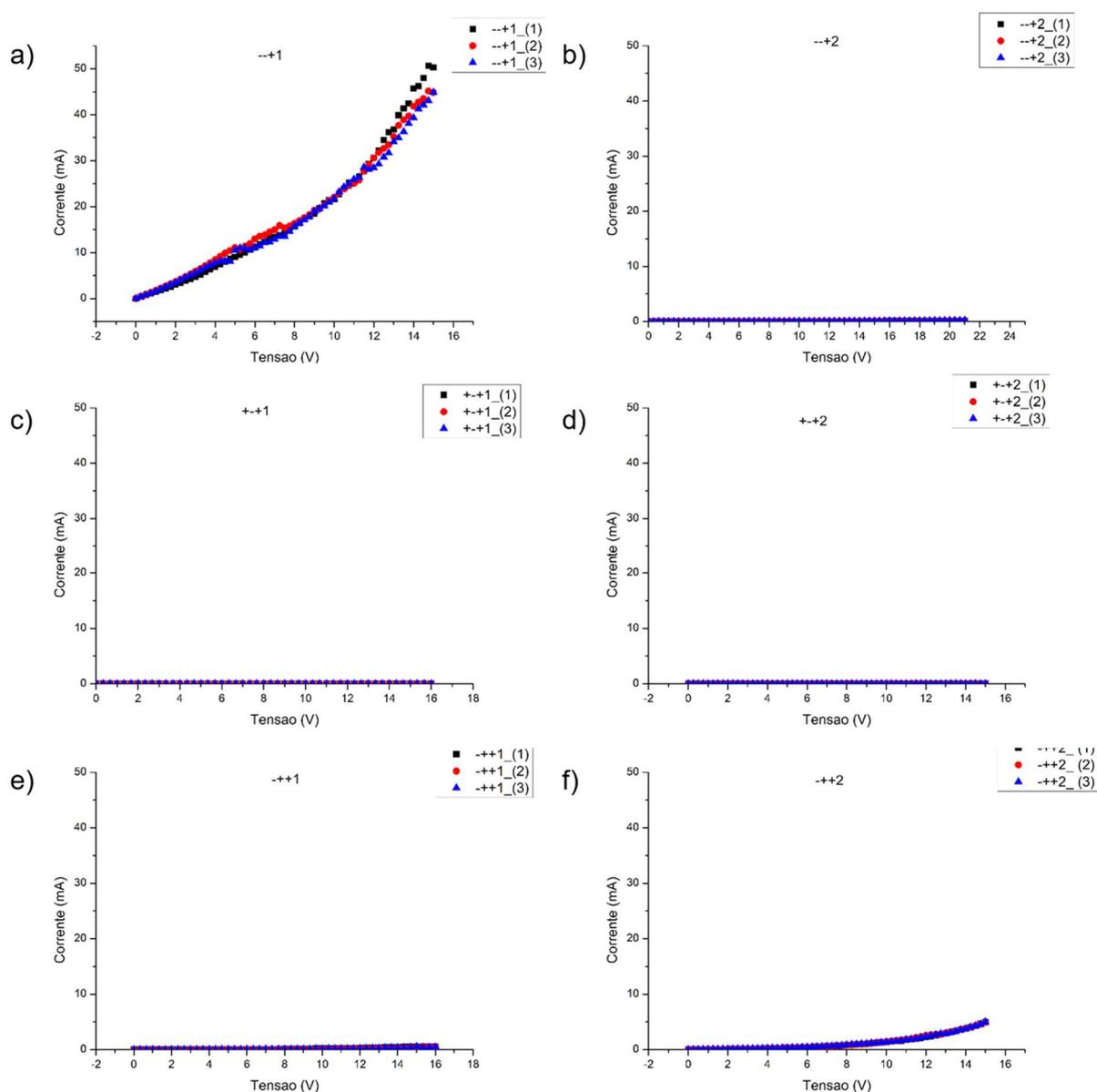
**Figura 43** Análise curva característica corrente *versus* tensão para os dispositivos construídos a partir dos filmes de seleneto de cobre de menor espessura que não apresentaram eletroluminescência



Fonte: O próprio autor.

A Figura 44 exibe os gráficos da análise de curva característica corrente *versus* tensão para os dispositivos construídos a partir dos filmes de seleneto de cobre de maior espessura que não apresentaram eletroluminescência. Observa-se que apenas os dispositivos --+1 (Figura 44 (a)) e -++2 (Figura 44 (f)) apresentaram curvas corrente *versus* tensão com valores consideráveis, os demais dispositivos não apresentaram valores de corrente, ou apresentaram valores próximos de zero. O dispositivo --+1 apresentou um comportamento quase ôhmico e o dispositivo -++2 apresentou uma tendência ao comportamento de diodos.

**Figura 44:** Análise curva característica corrente *versus* tensão para os dispositivos construídos a partir dos filmes de seleneto de cobre de maior espessura que não apresentaram eletroluminescência



Fonte: O próprio autor.

## 6 CONCLUSÕES

A síntese de seleneto de cobre por banho químico em solução de selenossulfato de sódio, a partir de filmes finos de cobre obtidos por evaporação térmica, com a variação dos parâmetros de síntese, determinada pelo planejamento fatorial, revelou que filmes de diferentes configurações apresentam tonalidades diferentes, evidenciando que a variação dos parâmetros de síntese influi nas características finais dos filmes finos de seleneto de cobre.

Os resultados de resistividade de superfície obtidos variaram entre  $30,49 \Omega/\square$  e  $853,59 \Omega/\square$ , resultado coerente com o encontrado na literatura. Analisando os fatores do planejamento fatorial, observa-se que um aumento nos parâmetros de concentração da solução de selenossulfato de sódio bem como o tempo de reação com essa solução resultam em um aumento na resistividade de superfície dos filmes de seleneto de cobre e o aumento no parâmetro da espessura resulta na diminuição da resistividade de superfície dos filmes de seleneto de cobre.

Os resultados da espectroscopia de transmitância óptica obtidos variaram entre 11,93% e 49,50%, resultados próximos com o encontrado na literatura. Analisando os fatores do planejamento fatorial, observa-se que um aumento nos parâmetros de tempo de reação com a solução de selenossulfato de sódio bem como a espessura resultam em uma diminuição na transmitância dos filmes de seleneto de cobre e o aumento no parâmetro da concentração da solução de selenossulfato de sódio resulta no aumento da transmitância dos filmes de seleneto de cobre.

As propriedades de transmitância óptica e resistividade de superfície se apresentaram diretamente proporcionais.

As energias de gap calculadas para os filmes finos de seleneto de cobre utilizando o método gráfico de TAUC apresentaram resultados bem próximos com os valores encontrados na literatura, sendo o valor médio de 2,08 eV.

A difração de raios-X revelou que embora não houvesse formação de seleneto de cobre na forma cristalina, houve reação do cobre presente nos filmes finos de cobre com a solução de selenossulfato de sódio, pois observa-se uma diminuição da intensidade do pico principal do cobre metálico após a síntese.

A caracterização por curva característica corrente *versus* tensão revelou que os dispositivos construídos a partir dos filmes finos de seleneto de cobre

com as configurações +++, +-- e 000, apresentaram curva característica de diodo e conseqüentemente apresentaram também o fenômeno da eletroluminescência, fato ainda a ser compreendido.

Os resultados aqui apresentados mostraram que filmes finos de seleneto de cobre, obtidos por banho químico, possuem potencial aplicação em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos devido às suas propriedades ópticas e elétricas. Entretanto é necessário estudar de modo mais sistemático as suas propriedades eletrônicas para se compreender o papel desses filmes nos dispositivos.

## REFERÊNCIAS

AGUILAR-HERNÁNDEZ, J.; SASTRE-HERNÁNDEZ, J.; XIMELLO-QUIEBRAS, N.; MENDOZA-PÉREZ, R.; VIGIL-GALÁN, O.; CONTRERAS-PUENTE, G.; CÁRDENAS-GARCÍA, M. Influence of the S/Cd ratio on the luminescent properties of chemical bath deposited CdS films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 90, p. 2305–2311, 2006.

ALYAMANI, A.; IBNAOUF, K. H.; YASSIN, O. A.; ALSALHI, M. S.; FEKKAI, Z.; MUSTAPHA, N. Spectral, electrical and morphological properties of spin coated MEH-PPV and cresyl violet blended thin films for a light emitting diode. **Optik**, v. 127, p. 2331–2335, 2016.

AMBADE, S. B.; MANE R. S.; KALE S. S.; SONAWANE S. H.; SHAIKH A. V.; SUNG-HWAN, H. Chemical synthesis of p-type nanocrystalline copper selenide thin films for heterojunction solar cells. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 4, p. 2123–2126, 2006.

ANDERSON, J. C. **The use of thin films in physical investigations**. Nova Iorque: Academic Press Inc., 1966.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. Editora Unicamp, 2001.

BENDER, V. C. **Modelagem e acionamento de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) para sistemas de iluminação**. 2015. 243 fls. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2015.

BERNANOSE, A.; COMTE, M.; VOAUX, P. Sur un nouveau mode d'émission lumineuse chez certains composés organiques. **Journal de Chimie Physique**. v. 50, p. 64-68, 1953.

BHATTACHARYA, R. N. Solution growth and electrodeposited CuInSe<sub>2</sub> thin films. **Journal of Electrochemical Society**. v. 30, n. 10, p. 2040-2042, 1983.

BHUSE, V. M.; HANKARE, P. P.; GARADKAR, K. M.; KHOMANEB, A.S. A simple, convenient, low temperature route to grow polycrystalline copper selenide thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, p. 82–88, 2003.

BOUHSSIRA, N.; ABED, S.; TOMASELLA, E.; CELLIER, J.; MOSBAH, A.; AIDA, M. S.; JACQUET, M. Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin

films deposited by thermal evaporation. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 5594-5597, 2006.

BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; MARKS, R. N.; MACKAY, K.; FRIEND, R. H.; BURNS, P. L.; HOLMES, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**. v. 347, p. 539-541, 1990.

CABOCLO, G. D.; FERNANDES, J. A. S.; PINHEIRO, W. A.; CRUZ, L. R. Efeitos do tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$  sobre filmes finos de CdS. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26, n. 4, p. 187-191, 2007.

CABOCLO, G. D. **Efeitos do tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$  sobre filmes finos de CdS**. 2008. 123 fls. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.

CALIL, V. L. **Desenvolvimento e caracterização de substratos compósitos flexíveis para aplicação em dispositivos orgânicos**. 2014. 182 fls. Tese (Doutorado em Física). Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2014.

CANTALINI, C.; SUN, H. T.; FACCIO, M.; PELINO, M.; SANTUCCI, S.; LOZZI, L.; PASSACANTANDO, M.  $\text{NO}_2$  sensitivity of  $\text{WO}_3$  thin film obtained by high vacuum thermal evaporation. **Sensors and Actuators B**, v. 31, p. 81-87, 1996.

CASSEMIRO, S. M. **Síntese, caracterização e propriedades eletro-ópticas de copolímeros conjugados contendo unidades fluoreno alternadas com heterocíclicos para a confecção de dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos**. 2013. 124 fls. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

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

CHONG, B.; ZHU, W.; LIU, Y.; GUAN, L.; CHEN, G. Z. Highly efficient photoanodes based on cascade structural semiconductors of  $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{CdSe}/\text{TiO}_2$ : a multifaceted approach to achieving microstructural and compositional control. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, p. 1336–1344, 2016.

CHOPRA, K. N.; MAINI, A. K. **Thin films and their applications in military and civil sectors**. Nova Deli: Defense Research and Development Organisation, 2010.

DEMICHELIS, F.; KANIADAKIS, G.; TAGLIAFERRO, A.; TRESSO, E. New approach to optical analysis of absorbing thin solid films. **Applied Optics**, v. 26, n. 9, p. 1737-1740, 1987.

DHERE, N. G.; LOURENÇO, C.; DHERE, R. G.; KAZMERSKI, L. Preparation and characterization of vacuum deposited CuInSe<sub>2</sub> thin films. **Solar Cells**, v. 16, p. 369-380, 1986.

FORREST, S.R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. **Nature**. v. 428, p. 911-918, 2004

FRANCESCHINIS, G. **Surface Profilometry as a tool to Measure Thin Film Stress, A Practical Approach**. Rochester Institute of Technology. 2005.

GARCÍA, V. M.; NAIR, P. K.; NAIR, M. T. S. Copper selenide thin films by chemical bath deposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 203, p. 113–124, 1999.

GAUGLITZ, G.; VO-DINH, T. **Handbook of spectroscopy**. Wiley-VCH: Weinheim, 2003.

GEFFROY, B.; LE ROY, P.; PRAT, C. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. **Polymer International**, v. 55, p. 572-582, 2006.

GIROTTI, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002.

GOUDARZI, A.; AVAL, G. M.; SAHRAEI, R.; AHMADPOOR, H. Ammonia-free chemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin film buffer layer for solar cells. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 4953–4957, 2008.

GRIMSDALE, A. C.; CHAN, L. K.; MARTIN, R. E.; JOKISZ, P. Z.; HOLMES, A. B. Synthesis of light-emitting conjugated polymers for applications in electroluminescent devices. **Chemical Review**. v. 109, p. 897-1091, 2009.

GUOZHEN, S.; BANDO, Y.; CHEOL-JIN, L. Synthesis and evolution of novel hollow ZnO urchins by a simple thermal evaporation process. **The Journal of Physics and Chemistry B**, v. 109, p. 10578-10583, 2005.

GÜZELDIR, B.; SAĞLAM, S. Using different chemical methods for deposition of copper selenide thin films and comparison of their characterization. **Spectrochimica**

**Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 150, p. 111-119, 2015.

HALL, D. B.; UNDERHILL, P.; TORKELSON, J. M. Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films. **Polymer Engineering and Science**, v. 38, n. 12, 1998.

HARKEMA, S.; MENNEMA, S.; BARINK, M.; ROOMS, H.; WILSON, J. S.; VAN MOL, T.; BOLLEN, D. Large Area ITO-free flexible white OLEDs with Orgacon™ PEDOT:PSS and printed metal shunting lines. **Proceedings of SPIE**. v. 7415, 2009.

HASS, G. **Physics of thin films: advances in research and development**. Nova Iorque: Academic Press Inc., 1963. v. 1.

HERSCH, P.; ZWEIBEL, K. **Basic photovoltaic principles and methods**. Colorado: Technical Information Office, 1982.

HÜMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S.; DE LIMA, J. R. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** - Jul/Set – 98.

HSING-I, H.; WEI-HSIANG, H.; LI-HSIN, L.; YU-LUN, C.; FU-SU, Y. Cuprous selenide nano-crystal synthesis and characterization. **Materials Research Bulletin**. v. 48, n. 2, p. 715–720, 2013.

HYEYOUNG, K.; KARUPPANAN, S.; KIJUNG, Y. Photoelectrochemical and photocatalytic properties of tungsten oxide nanorods grown by thermal evaporation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, p. 452-455, 2010.

JIA, G.; ARGUIROV, T.; KITTLER, M.; SU, Z.; YANG, D.; SHA, J. Cathodoluminescence investigation of silicon nanowires fabricated by thermal evaporation of SiO. **Semiconductors**, v. 41, n. 4, p. 391-394, 2007.

KATTI, V. R.; DEBNATH, A. K.; MUTHE, K. P.; KAUR, M.; DUA, A. K.; GADKARI, S. C.; GUPTA, S. K.; SAHNI, V. C. Mechanism of drifts in H<sub>2</sub>S sensing properties of SnO<sub>2</sub>:CuO composite thin film sensors prepared by thermal evaporation. **Sensors and Actuators B**, v. 96, p. 245-252, 2003.

KIM, Y. H.; LEE, J.; MÜLLER-MESKAMP, L.; LEO, K. Efficient ITO-free organic light-emitting diodes based on highly conductive polymer electrodes. **Society for Information Display**. paper n. P16, p. 83, 2015.

KITTEL, Z. **Introdução à física do estado sólido**. Guanabara Dois: Rio de Janeiro, 1978.

KNITTL, Z. **Optics of thin films: an optical multilayer theory**. Praga: John Wiley & Sons, 1976.

KUMAR, G.; LI, Y. D.; BIRING, S.; LIN, Y. N.; LIU, S. W.; CHANG, C. H. Highly efficient ITO-free organic light-emitting diodes employing a roughened ultra-thin silver electrode. **Organic Electronics**, v. 42, p. 52-58, 2017.

KWON-HYEON, K.; SUNGHUN, L.; CHANG-KI, M.; SEI-YONG, K.; YOUNG-SEO, P.; JEONG-HWAN, L.; JIN, W. L.; JUNE, H.; YOUNGMIN, Y.; JANG-JOO, K. Phosphorescent dye-based supramolecules for high-efficiency organic light-emitting diodes. **Nature Communications**, v. 5, p. 1-8, 2014.

LABURÚ, E.; SIMÕES, M.; URBANO, A. Mexendo com polaróides e mostradores de cristais líquidos (O ensino da física contemporânea, tendo como pano de fundo a física do cotidiano). **Caderno Catarinense de Ensino de Física**, v. 15, n. 2, p. 192-205, 1998.

LEAVER, K. D.; CHAPMAN, B. N. **Thin films**. 1. ed. Londres: Wykeham Publications, 1971.

LIRA-CANTU, M.; KREBS, F. C. Hybrid solar cells based on MEH-PPV and thin film semiconductor oxides ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$  and  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ): Performance improvement during long-time irradiation. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 90, p. 2076–2086, 2006.

LOZZI, L.; OTTAVIANO, L.; PASSACANTANDO, M.; SANTUCCI, S.; CANTALINI, C. The influence of air and vacuum thermal treatments on the  $\text{NO}_2$  gas sensitivity of  $\text{WO}_3$  thin films prepared by thermal evaporation. **Thin Solid Films**, v. 391, p. 224-228, 2001.

LY, M. **Desenvolvimento e análise de filme anti-reflexo de sulfeto de zinco para células solares**. 2007. 66 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

MAMUN, A.; ISLAM, A. B. M. O. Characterization of copper selenide thin films deposited by chemical bath deposition technique. **Applied Surface Science**, v. 238, n. 1-4, p. 184-188, 2004.

MAHROUG, A.; BOUDJADAR, S.; HAMRIT, S.; GUERBOUS, L. Structural, optical and photocurrent properties of undoped and Al-doped ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique. **Materials Letters**, v. 134, p. 248–251, 2014.

MEERHEIN, R.; LÜSSEN, B.; LEO, K. Efficiency and stability of p-i-n type organic light emitting diodes for display and lighting applications. **Proceedings of the IEEE**, v. 97, n. 9, p. 1606-1626, 2009.

MÉNDEZ-PINZÓN, H. A.; PARDO-PARDO, D. R.; CUÉLLAR-ALVARADO, J. P.; SALCEDO-REYES, J. C.; VERA, R.; PÁEZ-SIERRA, B. A. Analysis of the current-voltage characteristics of polymer-based organic light-emitting diodes (OLEDs) deposited by spin coating. **Universitas Scientiarum**, v. 15, n. 1, p. 68-76, 2010.  
MIN, J. S.; DONG-OH, G.; GANG, S.L.; HYUNG, S. A.; SAM, N.Y.; DONG, H. H. Fabrication of n-GaN/MDMO-PPV hybrid structures for optoelectronic devices. **Journal of Luminescence**, v. 147, p. 1-4, 2014.

MONTERO, J. M.; JUAN BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE G.; BAREA E. M.; BOLINK, H. J. Trap-limited mobility in space-charge limited current in organic layers. **Organic Electronics**, v. 10, p. 305–312, 2009.

MOUALKIA, H.; HARIECH, S.; AIDA, M. S. Structural and optical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 1259-1262, 2009.

MOYSIADOU, A.; KOUTSIKOU, R.; BOUROUSHIAN, M. Pulse electrodeposition of copper selenides from acidic aqueous baths. **Materials Letters**, v. 139, p. 112-115, 2005.

MUDI, X.; KUNWEI, L.; HAO, W. Synthesis of CuS thin films by microwave assisted chemical bath deposition. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 1436–1442, 2009.  
NAIR, M. T. S.; NAIR, P. K. Chemical bath deposition of Cu<sub>x</sub>S thin films and their prospective large area applications. **Semiconductor Science and Technology**, v. 4, p. 191-199, 1989.

NGUYEN, V. N.; KHOI, N. T.; NGUYEN, D. H. Thermal evaporation synthesis and optical properties of ZnS microbelts on Si and Si/SiO<sub>2</sub> substrates. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, p. 3440-3444, 2017.

NIYAMA, E. **Complexos de terras raras trivalentes (Eu, Tb, Tm e Nd) com ligantes orgânicos utilizados como emissores em OLED**. 2008. 95 fls. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2008.

OHRING, M. **The materials science of thin films**. San Diego: Academic Press, 1991.

PONZONI, A.; COMINI, E.; FERRONI, M.; SBERVEGLIERI, G. Nanostructured  $\text{WO}_3$  deposited by modified thermal evaporation for gas-sensing applications. **Thin Solid Films**, v. 490, p. 81-85, 2005.

POONGODI, G.; KUMAR, R. M.; JAYAVEL, R. Structural, optical and visible light photocatalytic properties of nanocrystalline Nd doped ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating method. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 4169–4175, 2015.

PRABAHAR, S.; DHANAM, M. CdS thin films from two different chemical baths – structural and optical analysis. **Journal of Crystal Growth**, v. 285, p. 41-48, 2005.

QINWEI, A.; XIANQUAN, M.; KE, X.; YUNLEI, Q.; WEIHUA, L. One-step fabrication of single-crystalline ZnS nanotubes with a novel hollow structure and large surface area for fotodetector devices. **Nanotechnology**, v. 28, 2017.

QUAN, L.; CHUNRUI, W. Fabrication of wurtzite ZnS nanobelts via simple thermal evaporation. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 2, p. 359-361, 2003.

RABELO, A. C.; ARANTES T. M.; BOTTECCHIA O. L. Obtenção de filmes espessos de seleneto de cobre sobre carbono vítreo, ouro, titânio e cobre. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 287-291, 2007.

RABELO, A. C. **Filmes finos de compostos semicondutores: Preparação de CdS e da junção  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}$** . 2008. 89 fls. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

RINNERT, H.; VERGNAT, M.; MARCHAL, G.; BURNEAU, A. Strong visible photoluminescence in amorphous  $\text{SiO}_x$  and  $\text{SiO}_x\text{:H}$  thin films prepared by thermal evaporation of  $\text{SiO}$  powder. **Journal of Luminescence**, v. 80, p. 445-448, 1999.

RISTOVA, M.; VELEVSKA, J.; RISTOV, M. Chemical bath deposition and electrochromic properties of  $\text{NiO}_x$  films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 71, p. 219-230, 2002.

SAKR, G. B.; YAHIA, I. S.; FADEL, M.; FOUAD S.S.; ROMČEVIĆ, N. Optical spectroscopy, optical conductivity, dielectric properties and new methods for

determining the gap states of CuSe thin film. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 507, n. 2, p. 557–562, 2010.

SANDOVAL-PAZ, M. G.; RODRÍGUEZ C. A.; PORCILE-SAAVEDRA P. F.; TREJO-CRUZ C. Study of the crystallographic phase change on copper (I) selenide thin films prepared through chemical bath deposition by varying the pH of the solution. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 239, p. 106–112, 2016.

SANTOS, E. R. **Estudos de tratamentos superficiais em substratos de óxidos transparentes condutivos para a fabricação de dispositivos poliméricos eletroluminescentes**. 2009. 238 fls. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SANTOS, R. M. B. D. **Estudo do efeito de magnetoresistência em semicondutores orgânicos utilizando a técnica de modulação do campo magnético**. 2011. 129 fls. Dissertação (Mestrado em Física). Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2011.

SARTALE, S. D.; SANKAPAL, B. R.; LUX-STEINER, M.; ENNAOUI, A. Preparation of nanocrystalline ZnS by a new chemical bath deposition route. **Thin Solid Films**, v. 480–481, p. 168–172, 2008.

SAYERS, M. W.; KARAMIHAS, S. M. **The little book of profiling**: Basic information about measure and interpreting road profiles. Michigan: The Regent of the University of Michigan, 1998.

SCOTT, J. C.; KAUFMAN, J. H.; BROCK, P. J.; DIPIETRO, R.; SALEM, J.; GOITIA, J. A. Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes. **Journal on Applied Physics**, v. 79, n. 5, p. 2745-2751, 1996.

SESHAN, K. **Handbook of thin-film deposition processes and techniques**: principles, methods, equipment and applications. 2. ed. Santa Clara: Noyes Publications, 2002.

SHAH, M. N.; RAY J. R.; PATEL, K. J.; KHERAJ, V. A.; DESAI M. S.; PANCHAL C. J.; REHANI B. Structural, electrical, and optical properties of copper indium diselenide thin film prepared by thermal evaporation method. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 3639-3644, 2009.

SHAH, A.; TORRES, P.; TSCHARNER, R.; WYRSCH, N.; KEPPEL, H. Photovoltaic Technology: The Case for **Thin-Film Solar Cells**. *Science*, v. 285, n. July 1999, p. 692–699, 1999.

SWANSON, H. E.; TATGE, E. **Standard X-ray Diffraction Powder**. National Bureau of Standards, v. 1, n. 359, circ. 539, Washington D.C.: U. S. Government Printing Office 1953.

TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. **Applied Physics Letters**, v. 51, p. 913-915, 1987.

TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, v. 3, n. 1, p. 37-46, 1968.

THIRUMAVALAVAN, S.; MANI, K.; SAGADEVAN, S. Investigation of the structural, optical and electrical properties of copper selenide thin films. **Materials Research**, v. 18, n. 5, p. 1000-1007, 2015.

TURECK, F. **Conversor eletrônico para dispositivos de iluminação a OLED**. 121 fls. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica). Universidade Federal de Florianópolis. Florianópolis, 2012.

UMAR, A.; KARUNAGARAN, B.; SUH, E-K.; HAHN, Y. B. Structural and optical properties of single-crystalline ZnO nanorods grown on silicon by thermal evaporation. **Nanotechnology**, v.17, p. 4072-4077, 2006.

VALDES, L. B. Resistivity Measurements on Germanium for Transistors. **Proceedings of IRE**, v. 42, p. 420-427, 1954.

VIJAYAPRASATHA, G.; MURUGANA, R.; RAVIA, G.; MAHALINGAMB, T.; HAYAKAWA, Y. Characterization of dilute magnetic semiconducting transition metal doped ZnO thin films by sol-gel spin coating method. **Applied Surface Science**, v. 313, p. 870-876, 2014.

WEI, H.; LEI, G.; YI-MING, T.; WEI-QING, Y.; YU-XUAN, H.; JIE, L.; GAO-YU, Z. Stress-induced variation of MDMO-PPV film thickness and resistance. **Synthetic Metals**, v. 226, p. 113-118, 2017.

WENNER, F. A Method of Measuring Earth Resistivity. **Bulletin of the Bureau of Standards**, v. 12, p. 469-478, 1915.

WONJOO, L.; SUN, K. M.; DHAS, V.; OGALE, S. B.; SUNG-HWAN, H. Chemical bath deposition of CdS quantum dots on vertically aligned ZnO nanorods for

quantum dots-sensitized solar cells. **Electrochemistry Communications**, v. 11, p. 103-106, 2009.

XIA, X. H.; TU, J. P.; ZHANG, J.; WANG X. L.; ZHANG, W. K.; HUANG, H. Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 92, p. 628-633, 2008.

YONGJUAN, L.; XU, M.; GEWEN Y.; JUNHONG J. In situ growth of CuS thin films on functionalized self-assembled monolayers using chemical bath deposition. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, p. 726–733, 2011.

ZHIJIE, W.; SHENGCHUN, Q.; XIANGBO, Z.; CHANGSHA, Z.; MINGJI, S.; FURUI, T.; ZHANGUO, W.; JUNPENG, L.; YANBING, H.; FENG, T.; ZHIHUI, F. Synthesis of MDMO-PPV capped PbS quantum dots and their application to solar cells. **Polymer**, v. 49, p. 4647–4651, 2008.