








INGENIERÍA DE MATERIALES

# Influencia del tratamiento térmico en las propiedades estructurales y ópticas de nanoestructuras basadas en óxidos de cobre

MATERIALS ENGINEERING

## Influence of thermal annealing on the structural and optical properties of nanostructures based on copper oxides

Kevin Tamayo<sup>1,2§</sup> , Lorena Marín<sup>1,2</sup> , Katherine Gross<sup>1,2</sup> , Cesar Amaya<sup>3</sup> , David Reyes<sup>4</sup> , Wilson Lopera<sup>1,2</sup> , María Gómez<sup>1,2</sup> 

<sup>1</sup>Universidad del Valle, Grupo de Películas Delgadas (GPD), Cali, Colombia

<sup>2</sup>Universidad Del Valle, Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM), Cali, Colombia

<sup>3</sup>Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria SENA, Grupo de Investigación en Desarrollo de Materiales y Productos (GIDEMP), Cali, Colombia

<sup>4</sup>CEMES - Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales, Toulouse, France

§kevin.tamayo@correounivalle.edu.co, marin.lorena@correounivalle.edu.co,

katherine.gross@correounivalle.edu.co, c\_amaya@misena.edu.co, dafereva@gmail.com,

wilson.lopera@correounivalle.edu.co, maria.gomez@correounivalle.edu.co

**Recibido:** 10 de marzo de 2021 – **Aceptado:** 15 de octubre de 2021

### Abstract

This work shows the influence of different thermal treatment conditions on the growth of copper oxide nanostructures, which are formed by subjecting a  $388 \pm 7$  nm thick copper film to a temperature of 400 °C in air atmosphere. Thin layers of copper were grown on silicon substrates, using thermal evaporation technique. The parameters involved in this study are: The initial condition for which the samples reach 400 °C, with ramp and without heating ramp and the annealing time. Based on the results obtained by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, it was possible

Cómo citar:

Tamayo K, Marín L, Gross K, Amaya C, Reyes D, Lopera W, Gómez M. Influencia del tratamiento térmico en las propiedades estructurales y ópticas de nanoestructuras basadas en óxidos de cobre. INGENIERÍA Y COMPETITIVIDAD. 2022;24(1):e21611349. <https://doi.org/10.25100/iyv.24i1.11349>



Este trabajo está licenciado bajo una Licencia Internacional Creative Commons Reconocimiento–NoComercial–CompartirIgual 4.0

to establish that thermal treatments generate a change in both the crystalline structure and the morphology of the Cu layer, mediated by the formation of nanostructures of mixed character, composed of a mixture of phases referring to Cu metallic, Cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) and Tenorite ( $\text{CuO}$ ), the  $\text{CuO}$  being the majority phase in all nanostructured samples. The average grain size range is between 21 – 53 nm and depends on the type of heat treatment. Furthermore, the optical properties of the material were evaluated by UV-VIS spectroscopy, showing bands in both regions (ultraviolet and visible), which were analyzed by the Tauc extrapolation method; obtaining values for the band prohibited between (1.40 – 1.49) eV associated with a P-type conductivity of this class of semiconductor metal oxides.

**Keywords:** *copper oxide, oxide nanostructures, thermal evaporation, thermal oxidation.*

## Resumen

Este trabajo muestra la influencia de diferentes condiciones de tratamientos térmicos sobre el crecimiento de nanoestructuras de óxidos de cobre, las cuales se forman al someter una película de cobre de  $388 \pm 7$  nm de espesor a una temperatura de 400 °C en atmósfera de aire. Las capas delgadas de cobre se crecieron sobre sustratos de silicio, mediante la técnica de evaporación térmica. Los parámetros involucrados en este estudio son: la condición inicial para la cual las muestras llegan a 400 °C, es decir, con rampa y sin rampa de calentamiento y el tiempo de recocido. Basándose en los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, fue posible establecer que los tratamientos térmicos, generan un cambio tanto en la estructura cristalina como en la morfología de la capa de Cu, mediado por la formación de nanoestructuras de carácter mixto, conformadas por una mezcla de fases referentes a Cu metálico, Cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y Tenorita ( $\text{CuO}$ ), siendo el  $\text{CuO}$  la fase mayoritaria en todas las muestras nanoestructuradas. El tamaño de grano promedio se encuentra en un rango entre 21 – 53 nm y muestra una dependencia con el tipo de tratamiento térmico. Por otra parte, las propiedades ópticas del material fueron evaluadas por espectroscopia UV-VIS, evidenciando bandas de absorción en ambas regiones (ultravioleta y visible), las cuales fueron analizadas por el método de extrapolación de Tauc; obteniendo valores para la banda prohibida entre (1.40 – 1.47) eV, asociados a una conductividad tipo-P propia de esta clase de óxidos metálicos semiconductores.

**Palabras clave:** *evaporación térmica, óxido de cobre, oxidación térmica, nanoestructuras de óxidos.*

## 1. Introducción

En la actualidad uno de los desafíos que enfrenta la comunidad científica está enfocado en la síntesis y fabricación de nuevos materiales para abordar la crisis energética y ambiental que permita avanzar hacia el desarrollo de una sociedad sostenible. Por tanto, estos materiales deben ser amigables con el medio ambiente, tanto en su proceso de fabricación, así como durante su vida útil y al final de esta; así mismo, deben ser de bajo costo, abundantes en la naturaleza y fáciles de producir; es decir, que no requieran estándares tecnológicos altos. En este contexto, los semiconductores de óxidos de cobre nanoestructurados ( $\text{Cu}_x\text{O}$ ) son excepcionalmente versátiles y ofrecen características únicas en muchas aplicaciones <sup>(1)</sup>, con la llegada de la nanotecnología, el  $\text{Cu}_x\text{O}$  ha demostrado un gran impacto en numerosos campos de investigación incluida la óptica, sensores, tribología,

superconductores, electroquímica y electrónica <sup>(2-6)</sup>.

Las fases cristalinas más comunes de  $\text{Cu}_x\text{O}$  son: (a) el  $\text{CuO}$ , también conocido como óxido de cobre (II) u óxido cúprico, componente principal del mineral Tenorita, tiene una estructura cristalina monoclinica y es un semiconductor indirecto tipo p, con un intervalo de banda prohibida de 1.3-2.1 eV <sup>(7-9)</sup>, y (b) el  $\text{Cu}_2\text{O}$  también denominado como óxido de cobre (I) u óxido cuproso, componente principal del mineral conocido como Cuprita, presenta una estructura cristalina cúbica y es un semiconductor directo de tipo p en la mayoría de los casos, con una banda prohibida de 2.1–2.6 eV <sup>(10-12)</sup>. El  $\text{CuO}$  se ha utilizado como catalizador heterogéneo, en sensores de gas, superconductores, interruptores ópticos, como electrodo en baterías de iones de litio y emisores de campo, mientras que el  $\text{Cu}_2\text{O}$  ha sido empleado en celdas solares, fotocatalisis,

dispositivos electrónicos y de almacenamiento magnético <sup>(13-16)</sup>.

Las propiedades eléctricas y ópticas de estos óxidos semiconductores dependen en gran medida de su composición, estructura cristalina y morfología y están directamente relacionados con las condiciones de fabricación. Existen diferentes métodos para fabricar nanoestructuras de  $Cu_xO_y$ , por ejemplo, depósito en fase líquida y vapor, depósito por láser pulsado <sup>(17)</sup>, sol-gel <sup>(18)</sup>, depósito electroquímico <sup>(19)</sup>, pulverización química-física en fase de vapor <sup>(20,21)</sup>, entre otros, en los que se pueden obtener una variedad de nanomorfologías <sup>(1)</sup>. Para nuestra investigación, hemos seleccionado el método de oxidación térmica, el cual consiste en aplicar un tratamiento térmico a las películas de Cu depositadas por evaporización térmica, para transformarlas en óxidos de cobre. Este método se caracteriza por ser de bajo costo, a la vez de ser sencillo y versátil desde el punto de vista de los procesos de fabricación. Aunque termodinámicamente todos los metales tienen una tendencia natural a oxidarse, la implementación del método de oxidación térmica permite controlar el crecimiento y la morfología superficial del material, dando lugar a la formación de nanoestructuras de diversas estructuras cristalinas y factores de forma que, a su vez, modulan las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas del material <sup>(1, 22)</sup>.

En este trabajo se propone un método de fabricación de nanoestructuras semiconductoras de óxido de cobre implementando una metodología con estándares tecnológicos asequibles, aplicando tratamientos térmicos en atmósfera de aire con temperaturas máximas de 400 °C y usando como material semilla, películas delgadas de cobre fabricadas por evaporación térmica. Las modificaciones en los tratamientos térmicos implementados permitirán dilucidar los efectos sobre las propiedades morfológicas, estructurales y vibracionales de las nanoestructuras que conlleven a mejorar las

capacidades de absorción óptica para un potencial uso en celdas fotovoltaicas. Las propiedades morfológicas, estructurales, vibracionales y ópticas son estudiadas mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopia RAMAN y espectros de UV-Vis, respectivamente.

## 2. Metodología

En primera instancia se depositaron películas delgadas de cobre sobre sustratos de silicio, utilizando la técnica de evaporación térmica asistida por vacío. Los sustratos se limpiaron por ultrasonido con acetona e isopropanol durante 10 min, para posteriormente ser secados a temperatura ambiente previo a su incorporación en la cámara de evaporación. Todas las muestras se depositaron simultáneamente a partir de láminas de cobre con una pureza de 99.97% (300 mg), manteniendo una presión de  $6 \times 10^{-4}$  mbar y una intensidad de corriente de 150 A, obteniéndose un espesor promedio de  $388 \pm 7$  nm. Para evitar la delaminación de las películas debido a cambios de presión y temperatura, estas fueron dejadas en el evaporador durante 48 horas. Seguidamente las películas de cobre fueron oxidadas térmicamente en atmósfera de aire, compuesta por una mezcla de gases (nitrógeno 78%, oxígeno 21% y otros gases 1 %), utilizando un horno tubular MTI GSL 1500X con un control de temperatura de  $\pm 5$  °C y un tubo de alúmina de alta pureza (99.8%), con diámetro interior de 4.2 cm y una longitud de 70 cm; las muestras fueron ubicadas en la parte central del tubo de alúmina, en donde se obtiene mayor homogeneidad y precisión de temperatura ( $\pm 1$  °C), de acuerdo a las recomendaciones del fabricante.

Con el objetivo de reducir los costos de fabricación, los tratamientos térmicos se realizaron a una temperatura máxima de recocido de 400 °C y con tiempos máximos de 30 min <sup>(23,24)</sup> siguiendo diferentes esquemas. Los esquemas y las nomenclaturas usadas en este trabajo son:

STT-A: película de Cu sin tratamiento térmico; TT-B: Muestras sometidas a una rampa de calentamiento desde 25°C hasta 400°C, empleando una velocidad de calentamiento de 5°C/min y con un tiempo de recocido de 15 min; TT-C: muestras sin rampa, introducidas al horno a 400 °C desde temperatura ambiente, tiempo de recocido de 15 min.; TT-D: Muestras sometidas a la misma temperatura que las muestras TT-C pero con un tiempo de recocido de 30 min. Para efectos de evaluar la reproducibilidad de los resultados de la investigación, se fabricaron 3 muestras iguales por cada tratamiento térmico implementado. Así mismo, es importante mencionar que los resultados de las mediciones reportados en este manuscrito corresponden a resultados representativos de cada set de muestras, consolidados después de un tratamiento comparativo y estadístico de las mediciones realizadas.

### 2.1. Caracterización de las muestras

Los parámetros estructurales y fases presentes en las muestras fueron estudiadas mediante difracción de rayos X (DRX) usando en un difractómetro marca PANalytical Empyrean, con radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.154$  nm), en configuración de incidencia rasante a 2.5°, con un potencial de aceleración de 45 kV y 40 mA, registrando patrones de difracción con rango  $2\theta$  desde 30° hasta 65° con un paso de 0.03° a una velocidad de 30.5 s por paso. La morfología superficial de las muestras fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), utilizando un microscopio marca FEI Helios 600i Nanolab dotado de un cañón de electrones por emisión de campo el cual posee un modo de alta resolución, se tomaron micrografías MEB a diferentes magnificaciones: 80kX y 120kX haciendo uso del detector de electrones retrodispersados, y se seleccionaron 260 contornos para estimar el tamaño promedio de grano, mediante una distribución normal.

Las fases de los óxidos y sus modos vibracionales se determinaron por espectroscopia Raman, en un equipo Thermo Scientific modelo DXR Smart Raman, con una longitud de onda del láser de 532 nm, a un tiempo de exposición de 5 s, realizando 30 exposiciones en un rango de medida de 200-1200  $\text{cm}^{-1}$ . Las propiedades ópticas se examinaron mediante espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS) usando un espectrofotómetro marca Jasco V-750, utilizando una fuente de luz D2/WI (Deuterio Halógeno-Tungsteno), en el módulo esfera de integración, a una velocidad de 600 nm/min en modo fotométrico de absorbancia y un rango de 200 a 800 nm.

## 3. Resultados

### 3.1. Caracterización morfológica y estructural

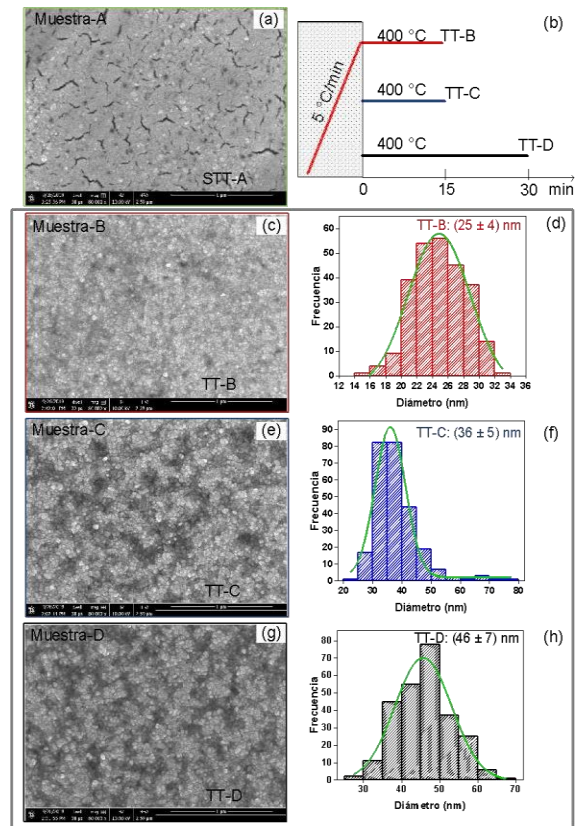
En la Figura 1 se observan las imágenes MEB de la superficie de las muestras, junto a un esquema ilustrativo de los diferentes tratamientos térmicos, así como las gráficas de la distribución del tamaño de grano correspondientes a cada una de las muestras tratadas térmicamente. La micrografía MEB para la muestra de referencia A, cobre sin tratamiento térmico (STT-A) (Figura 1a), exhibe una morfología homogénea con contornos oscuros que podrían ser grietas debido al proceso de evaporación térmica, en donde gotas del material en estado vapor se condensan y solidifican rápidamente sobre la superficie del sustrato, de acuerdo con un gradiente de temperatura que limita la cristalización y formación de fronteras de grano <sup>(25)</sup>. Después de someter la muestra de cobre a los diferentes tratamientos térmicos (Figura 1b), se observa un cambio significativo de la microestructura, presentándose una transformación hacia nanoestructuras de tipo granular (Figuras 1c, e, g). A partir del número de cuentas de granos (representado como frecuencia) en función del diámetro, se construyó un histograma por cada tratamiento térmico sobre un total de 260 granos,



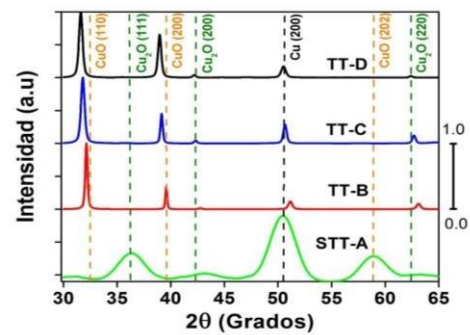
distribuidos en 130 mediciones para imágenes con magnificación de 80kX y 130 para 120kX (Figuras 1d, f, h).

Los resultados muestran que el tipo de tratamiento térmico influye en la dimensión de los granos: en la muestra B (TT-B), tratada térmicamente con rampa de calentamiento, los granos tienden a ser de menor tamaño ( $25 \pm 4$  nm); mientras que las muestras tratadas sin rampa (TT-C y TT-D), presentan un tamaño de grano mayor, el cual tiende a incrementarse conforme el tiempo del tratamiento térmico aumenta ( $36 \pm 5$  y  $46 \pm 7$  nm), respectivamente. Los valores reportados del tamaño de grano están en el orden de los reportados en la literatura<sup>(26)</sup>.

Para identificar las fases formadas durante los tratamientos térmicos, se realizaron medidas de difracción de rayos X. En la Figura 2 se presentan los patrones de difracción para la muestra patrón (STT-A) y las tratadas térmicamente (TT-B, TT-C, TT-D), los cuales revelan que en todas las muestras se tiene presencia de fases correspondientes a óxidos de cobre ( $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$ ). Adicionalmente se identifica un pico remanente de Cobre atribuido a la reflexión del plano (200), el cual indica que, bajo los tratamientos térmicos implementados en este estudio, no todo el Cu disponible en la película semilla (STT-A) (reflexión Cu (200) de naturaleza amorfa), es transformado en óxidos de cobre. Por otro lado, las fases de óxidos de Cobre de naturaleza amorfa identificadas en la muestra semilla (picos anchos atribuidos a las fases  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111) y  $\text{CuO}$  (202), formadas por efecto de las altas temperaturas durante el proceso de evaporación<sup>(25)</sup>, desaparecen completamente para dar lugar a las fases ordenadas ( $\text{CuO}$  (110),  $\text{CuO}$  (200),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (200) y  $\text{Cu}_2\text{O}$  (220)). Estos resultados evidencian que las nanoestructuras fabricadas presentan un carácter policristalino con coexistencia de fases.



**Figura 1.** Micrografías MEB de las superficies para (a) Muestra de referencia STT-A, (b) Esquema de los tratamientos térmicos aplicados, (c, e, g) Tratadas térmicamente (TT-B, C, D), (d, f, h) Histogramas calculados para la determinación del tamaño de grano promedio. Fuente: propia



**Figura 2.** Patrones de difracción de rayos X para la muestra patrón (STT-A) y las tratadas térmicamente (TT-B, TT-C, TT-D). Las líneas punteadas corresponden a las reflexiones indexadas en las bases de datos (00-001-1241 (Cu), 04-007-9767 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), 04-009-2287 (CuO)). Los patrones de las muestras tratadas térmicamente han sido normalizados a la intensidad del pico principal,

correspondiente a la fase CuO para el plano (110). Fuente: propia

Al realizar un seguimiento a las intensidades de los picos, se observa que el pico asociado a la reflexión (110) de la fase CuO con estructura cristalina monoclinica, es el pico más intenso en todas las muestras tratadas térmicamente. Realizando una normalización a dicho valor, se encuentra que el segundo pico de mayor intensidad también pertenece a la fase CuO, la reflexión (200); siendo esta última de menor intensidad en la muestra TT-B y mostrando un incremento para las muestras (TT-C y TT-D). Las bajas intensidades de las reflexiones para los picos (200) y (220) de la fase Cu<sub>2</sub>O con estructura cubica, denotan que es una fase minoritaria de las nanoestructuras y muestra además que el tratamiento térmico con rampa de temperatura (TT-B), al presentar la menor intensidad, es el que promueve en menor medida la formación de los óxidos de cobre.

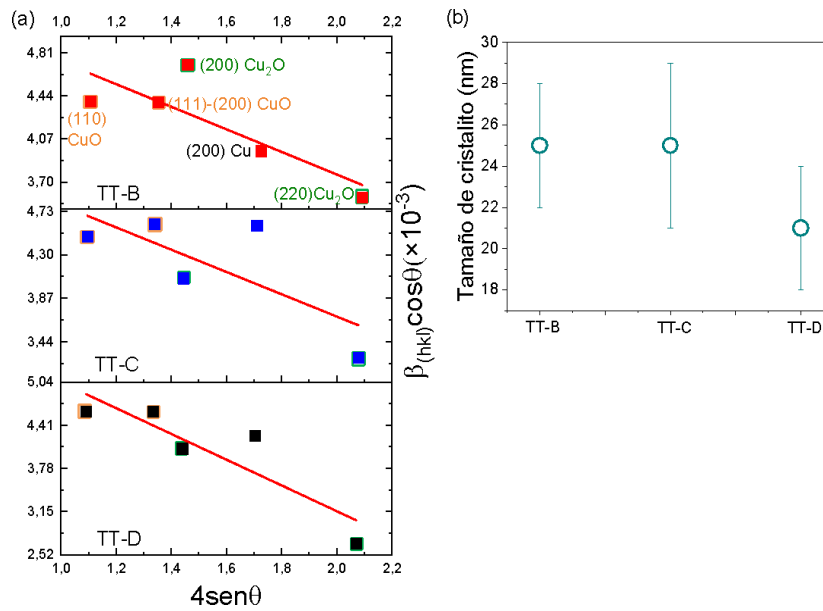
Lo anterior indica que un aumento en el tiempo del tratamiento térmico a 400°C promueve la orientación preferencial en dichas reflexiones, dando lugar a la formación de los óxidos de cobre, obteniendo un comportamiento similar a lo reportado por Choudhary y colaboradores<sup>(23)</sup>, los cuales establecen que el mecanismo de oxidación para la formación de los óxidos de cobre inicia a una temperatura de 250°C para las fases de Cu<sub>2</sub>O y 320 °C para el CuO respectivamente. Por otro lado, los patrones de difracción para las muestras (TT-C y TT-D) presentan un corrimiento de los picos hacia la izquierda, con respecto a la muestra (TT-B), siendo este comportamiento asociado a la presencia de microdeformaciones de carácter compresivo de magnitud comparable en todas las muestras (lo cual ha sido verificado mediante los ajustes obtenidos con el método Williamson-Hall (W-H)<sup>(27)</sup>; que conllevan a cambios volumétricos en la red cristalina y surgen debido a reacciones

químicas que involucran la absorción de oxígeno y difusión de cobre durante la formación de los óxidos<sup>(28-30)</sup>.

Ahora bien, en aras de poder comparar el tamaño promedio de cristalito con el tamaño promedio de grano (el cual estadísticamente contiene ambas fases), reportamos un tamaño de cristalito que promedia las contribuciones de ambas fases. Cabe aclarar que se implementó el método Williamson-Hall (W-H)<sup>(27)</sup>, y que los ajustes se realizaron tanto, considerando cada fase por separado (para luego ser promediados), así como también considerando todos los picos presentes en cada set de muestras (caso mostrado en la Figura 3a); arrojando valores comparables.

La Tabla 1 resume los valores obtenidos para cada set de muestras TT-B, TT-C y TT-D. Tal como puede apreciarse en la Figura 3b, y considerando la barra de incertidumbre de cada valor, se encuentra que dicho valor permanece constante y es independiente del tratamiento térmico aplicado en este rango de temperaturas y tiempos, mostrando que aplicar 400 °C en los rangos de tiempos trabajados, no modifica el tamaño del cristalito; esto acorde a otros trabajos reportados en la literatura para rangos de temperatura por debajo de 400 °C<sup>(31-33)</sup>.

Además, la comparación entre el tamaño de grano y el del cristalito, permite establecer que para la muestra (TT-B) estos valores son iguales, sugiriendo un carácter monocristalino; en el caso de la muestra (TT-C), se aprecia una diferencia de tamaños del orden del 40% y finalmente para la muestra (TT-D) el tamaño de grano es de aproximadamente el doble con relación al tamaño de cristalito. Cabe mencionar que este análisis no fue considerado para la muestra de cobre sin tratamiento térmico (STT-A) debido al carácter amorfo de sus fases (Figura 2).



**Figura 3.** (a) Ajuste lineal método Williamson-Hall para la determinación del tamaño de cristalito (b) tamaño de cristalito promedio en función del tratamiento térmico, considerando las reflexiones de todos los picos (CuO,  $\text{Cu}_2\text{O}$  y Cu). Fuente: propia

**Tabla 1.** Tamaño de grano y cristalito promedio obtenido para las muestras en función del tratamiento térmico

Muestra	Tamaño de grano promedio obtenido por imágenes de MEB (nm)	Tamaño de cristalito promedio obtenido por el método W-H (nm)
TT-B	$25 \pm 4$	$25 \pm 3$
TT-C	$36 \pm 5$	$25 \pm 4$
TT-D	$46 \pm 7$	$21 \pm 3$

Fuente: propia

Con base en los resultados obtenidos por DRX y MEB, es posible establecer que los tratamientos térmicos aplicados a las capas de Cu, generan un cambio tanto en la estructura cristalina como en la morfología del material, mediado por la formación de nanoestructuras de carácter mixto, conformadas por una mezcla de fases referentes a Cu metálico, Cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y Tenorita (CuO) de cristalinidad definida que surge en función de la activación térmica. Esta actividad se encuentra descrita por un aumento controlado de la temperatura, la cual le permite al material de partida muestra A (STT-A), difundir átomos de

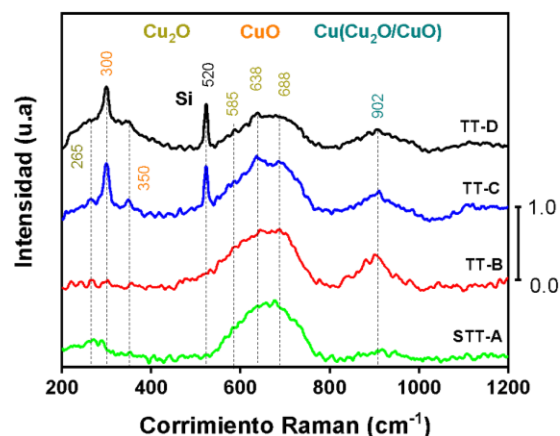
cobre hacia la superficie (como mecanismo más probable) que posteriormente reaccionan con el oxígeno presente en la atmosfera para favorecer el crecimiento de óxidos de cobre, con una morfología similar a nanoestructuras semiesféricas (Figura 1c). Análogamente, una distribución cercana entre el tamaño de grano y cristalito promedio, sugieren la presencia de monocristales, demarcados por la coexistencia de fases de cobre metálico junto con los óxidos de cobre ( $\text{Cu}_2\text{O}$  y CuO), muestra (TT-B), tal y como se puede apreciar en su patrón de difracción (Figura 2). O en su defecto, un carácter

policristalino para el caso en el que el tamaño de grano es al menos el doble con relación al tamaño de cristalito muestra (TT-D), mientras que para el hecho en el que el tamaño de grano sea de un 40% superior con respecto al tamaño de cristal, muestra (TT-C), sugiere una formación cristalina tipo core-shell de geometría hexagonal con una interfaz inorgánica-inorgánica, conformada por un núcleo de Cu y una capa exterior de Cu<sub>2</sub>O que reacciona y se transforma en fases de CuO en función del tratamiento térmico aplicado <sup>(34)</sup>.

### 3.2. Caracterización vibracional y óptica

La Figura 4 muestra los espectros de dispersión Raman en un rango de frecuencias entre 200-1200 cm<sup>-1</sup>, para cada una de las muestras de estudio. Comenzando con el material de referencia, muestra STT-A, se detecta una banda ancha en el rango 550-780 cm<sup>-1</sup>, la cual refleja una superposición de diferentes modos asociados a la presencia de óxidos de bajo orden cristalino. En cuanto a la muestra TT-B, se exhibe una mayor intensidad, lo cual puede atribuirse a un incremento paulatino de la presencia de óxidos, a causa del tratamiento térmico aplicado. Así mismo se detecta un pico adicional centrado alrededor de 902 cm<sup>-1</sup> que, de acuerdo con la literatura <sup>(35)</sup>, puede ser asociado a modos Raman de origen superficial activados, debido a la presencia de interfases tipo Cu/Cu<sub>2</sub>O y/o Cu/CuO en la muestra. El espectro correspondiente a la muestra TT-C presenta adicionalmente tres modos Raman en el rango 220-360 cm<sup>-1</sup>, siendo un primer pico centrado en 265 cm<sup>-1</sup> asociado al modo multi-fonón 2E<sub>u</sub> de la fase Cu<sub>2</sub>O <sup>(36)</sup>, un segundo pico centrado en 300 cm<sup>-1</sup> relacionado al modo A<sub>g</sub> de la fase CuO y un tercer pico en 350 cm<sup>-1</sup> correspondiente al modo B<sub>g</sub> del CuO.

Finalmente, la muestra TT-D, aunque presenta un espectro similar al de la muestra TT-C, se pueden observar ciertas diferencias en las intensidades de los picos en los rangos 220-360 cm<sup>-1</sup> y 550-780 cm<sup>-1</sup>. Con el objetivo de dilucidar las diferencias en las intensidades, se realiza el proceso de deconvolución para cada uno de los picos encontrados y de las bandas en mención.



**Figura 4.** Espectros Raman para las muestras (STT-A, TT-B, TT-C, TT-D), indicando las fases y bandas asociadas a cada uno de los óxidos de Cobre. Los datos han sido normalizados al pico de mayor intensidad, para cada uno de los espectros. Fuente: propia

En la Figura 5a-d se presentan los resultados de la deconvolución para cada una de las muestras (STT-A, TT-B, TT-C y TT-D). Para todas ellas se observa que en la banda con rango 550-780 cm<sup>-1</sup> se distinguen tres modos principales, dos de ellos asociados a la fase Cu<sub>2</sub>O: el modo T<sub>2g</sub> (585 cm<sup>-1</sup>) y el modo permitido rojo T<sub>1u</sub> (688 cm<sup>-1</sup>); adicionalmente se detecta el modo B<sub>g</sub> alusivo a la fase CuO para las muestras (TT-B, TT-C y TT-D). Los valores de las intensidades relativas de los picos deconvolucionados en cada una de las muestras se resumen en la Tabla 2. Estos resultados evidencian el efecto del tratamiento térmico sobre la respuesta vibracional en las muestras.



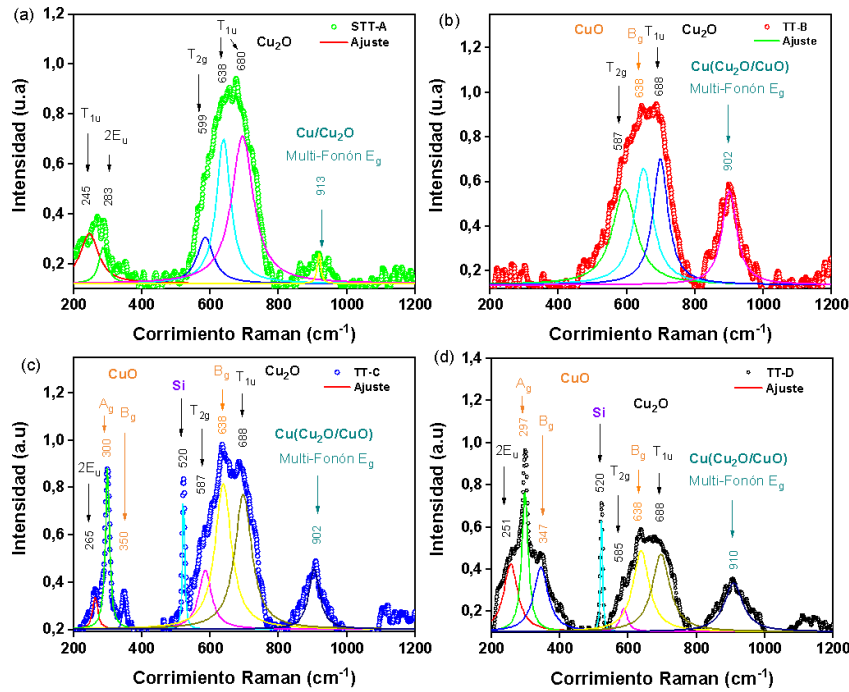


Figura 5. Deconvolución del corrimiento Raman para las muestras: (a-d) (STT-A, STT-B, -C, -D) incluyendo sus modos vibracionales, las frecuencias asociadas y el tipo de óxido formado. Fuente: propia

Tabla 2. Resumen de los modos vibraciones y frecuencias Raman para cada una de las muestras junto con sus alturas relativas de deconvolución.

Frecuencia Raman (cm <sup>-1</sup> )	Modo Vibracional	Fase asociada	Alturas Relativas			
			STT-A	TT-B	TT-C	TT-D
245	T <sub>1u</sub>	Cu <sub>2</sub> O	0.20	-	-	-
265	2E <sub>u</sub>		0.14	-	0.13	0.31
300	A <sub>g</sub>	CuO	-	-	0.68	0.65
350	B <sub>g</sub>		-	-	0.14	0.30
585	T <sub>2g</sub>	Cu <sub>2</sub> O	0.18	0.43	0.25	0.10
638	B <sub>g</sub>	CuO	0.58	0.51	0.61	0.38
688	T <sub>1u</sub>	Cu <sub>2</sub> O	0.59	0.56	0.57	0.36
902	E <sub>g</sub>	Cu/Cu <sub>2</sub> O-Cu <sub>2</sub> O/CuO	0.12	0.42	0.26	0.23

Fuente: propia

Tomando como referencia la muestra (STT-A), se observa que los modos correspondientes a la fase de Cu<sub>2</sub>O presentan un incremento inicial de la intensidad por efecto del tratamiento térmico TT-B, para luego disminuir paulatinamente con los

tratamientos TT-C y TT-D. De forma paralela se observa un aumento paulatino de las intensidades relativas asociadas a la fase CuO (300 y 350 cm<sup>-1</sup>) que pasan de estar ausentes en las muestras STT-A y TT-B para hacerse evidentes en los

tratamientos TT-C y TT-D. Lo anterior muestra que un porcentaje del  $\text{Cu}_2\text{O}$  presente mayoritariamente en las muestras TT-A y TT-B, se transforma en  $\text{CuO}$  a medida en que el tiempo de exposición a la máxima temperatura del tratamiento térmico se incrementa (TT-C y TT-D). Estos resultados son consistentes con lo reportado por algunos autores <sup>(23,37,38)</sup>; los cuales establecen que una vez superada la barrera del óxido nativo a una temperatura de  $\sim 150$  °C, empieza la formación de la fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  la cual se mantiene hasta temperaturas alrededor de los 320 °C; para seguidamente dar lugar a la conformación de la fase  $\text{CuO}$  a temperaturas superiores, lo anterior en condiciones de presión constante.

Luego de verificar la presencia de los óxidos de cobre por las técnicas de DRX y Raman, se llevaron a cabo ensayos de espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS), para determinar la banda prohibida y observar la influencia del tratamiento térmico en la absorbancia de las muestras. En la Figura 6a, se aprecian los espectros de absorción en función de la longitud de onda para cada una de las muestras de estudio. En primera instancia para la muestra de referencia (STT-A), se identifica un comportamiento monótono de los valores de absorbancia en el rango de 800 – 600 nm; para valores de longitudes de onda comprendidas entre los 600-500 nm se observa un primer incremento significativo logrando un valor del 37% de absorbancia; dicho comportamiento se atribuye a la presencia de la fase  $\text{CuO}$  de carácter amorfo formada durante el proceso de evaporación térmica <sup>(25)</sup> (evidenciada en el difractograma de rayos-X). Así mismo, se evidencia un segundo pico centrado alrededor de 290 nm con un porcentaje de absorbancia del 60% asociado a la coexistencia de las fases de  $\text{Cu}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Tal como se evidencia en la Figura 6a, la respuesta óptica para el caso de las muestras tratadas térmicamente

cambia considerablemente para las longitudes de onda en el rango del visible; en específico se observa un pico característico en el rango 500 – 700 nm que evidencia un importante incremento en la absorbancia, el cual se atribuye a una mayor presencia de óxidos de cobre con fase ordenada, efecto directo de los tratamientos térmicos aplicados.

En el caso de la muestra (TT-B) el pico se encuentra centrado en 638 nm, presentando un valor de absorbancia del  $\sim 68\%$ . Para valores en el rango de 500 - 350 nm, la absorbancia se mantiene constante alrededor de un valor del 50%; ya para valores inferiores a los 350 nm el comportamiento se asemeja al de la muestra STT-A, presentando la posición del pico un corrimiento hacia el azul con su máximo centrado en 250 nm. Análogamente el espectro correspondiente a la muestra (TT-C), presenta el pico de mayor intensidad con una absorbancia del 84% alrededor de 600 nm, valor que hace referencia a longitudes cercanas al color rojo del espectro visible <sup>(39)</sup>. El leve corrimiento hacia el azul que presenta este pico respecto a la muestra TT-B, se atribuye a las modificaciones en el tamaño de la microestructura y en las fases de óxido presentes, tal como lo evidenciaron los análisis por MEB y rayos-X, respectivamente <sup>(40)</sup>. Por último, la muestra (TT-D), aunque evidencia un espectro similar a la muestra (TT-B), se puede contemplar una leve diferencia en cuanto a su capacidad de absorción para el pico de mayor intensidad centrado en 632 nm.

Utilizando la metodología de extrapolación directa e indirecta de Tauc <sup>(41)</sup>, se determinó el ancho de banda óptico para cada una de las muestras; la Figura 6b muestra los correspondientes gráficos. El resumen de los valores obtenidos en el análisis se muestra en la Tabla 3. Los valores del ancho de banda de las muestras (TT-B, TT-C y TT-D) son muy similares, encontrándose en un rango de 1.41 a

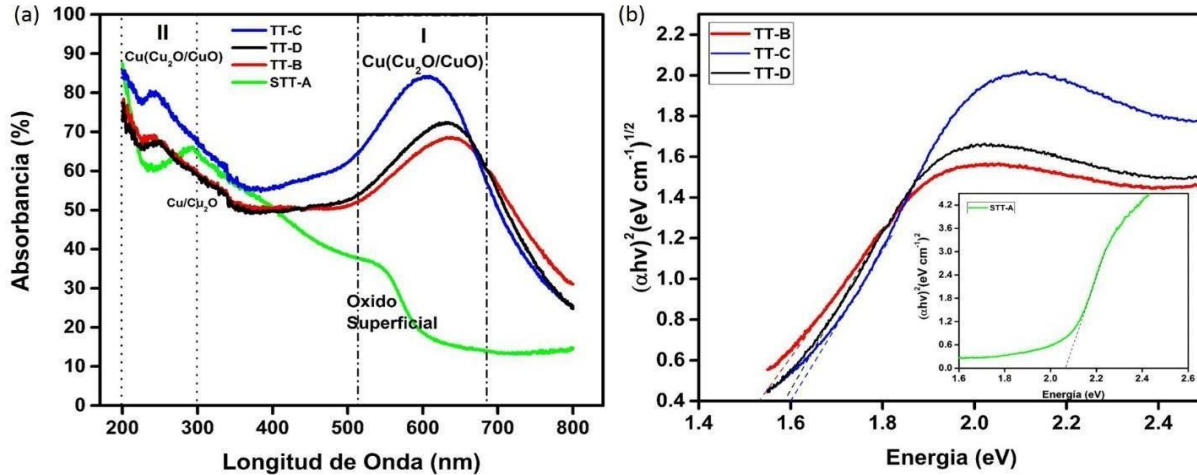


Figura 6. a) Espectros UV-Vis para la muestra de referencia y las tratadas térmicamente, b) extrapolación de Tauc para la determinación del ancho de banda óptico. Fuente: propia

1.47 eV, los cuales corresponden a la transición indirecta de la fase CuO (7-9,36,42), fase dominante en estas muestras. En cuanto a la muestra sin tratamiento térmico STT-A, se encontró un valor de ancho de banda de  $2.05 \pm 0.1$  el cual está netamente asociado a la transición directa de la fase Cu<sub>2</sub>O (10-12,36,42). Los valores de ancho de banda obtenidos para cada caso están en concordancia con los resultados obtenidos por DRX y Raman que dan cuenta de las fases de óxidos dominantes en cada una de las muestras estudiadas.

Tabla 3. Valores de ancho de banda prohibida calculado para cada una de las muestras indicando el tipo de transición.

Muestra	Transición	Ancho de banda prohibida (e.V)
STT-A	Directa	$2.05 \pm 0.1$
TT-B	Indirecta	$1.41 \pm 0.01$
TT-C		$1.47 \pm 0.02$
TT-D		$1.46 \pm 0.01$

Fuente: propia

Finalmente, los espectros de UV-VIS, apoyados en los análisis y resultados obtenidos previamente

por MEB, DRX y Raman, permitieron verificar que un tratamiento térmico aplicado a una capa semilla de Cu (STT-A), genera una transición en su estructura cristalina; establecida por cambios en su microestructura que estabilizan fases mixtas compuestas del Cu-metálico y los óxidos Cu<sub>2</sub>O y CuO para formar nanoestructuras que mejoran la capacidad de absorción del material; siendo ésta última comprobada mediante UV-VIS con la presencia de un pico ancho en un rango de longitudes de ondas pertenecientes al espectro visible (43,44). Dentro de los parámetros considerados en este estudio, la muestra (TT-C) presenta la mayor capacidad de absorción, lo cual puede estar directamente correlacionado con la formación de estructuras tipo core-shell de interfaces metal-óxido (34,45,46), que mejoran las propiedades ópticas e incrementa el área superficial, siendo estas las condiciones más apropiadas, para que este material pueda ser utilizado como un componente absorbente en sistemas solares fotovoltaicos tipo multicapa (Tándem) (34,37,46-48).

#### 4. Conclusiones

La implementación de tratamientos térmicos con temperaturas máximas de 400 °C en atmósfera de aire, permitieron transformar películas delgadas

de cobre (Cu) (fabricadas por evaporación) desde una microestructura con granos amorfos hacia una morfología nanoestructurada de fases mixtas de óxidos de cobre (CuO y Cu<sub>2</sub>O) de mayor orden y homogeneidad.

Los resultados obtenidos por MEB y DRX permitieron establecer que los tratamientos térmicos aplicados a las películas de Cu, generan un cambio tanto en la estructura cristalina como en la morfología del material, mediado por la relación entre el diámetro promedio del tamaño de grano (en un rango entre los 21-53 nm) y un tamaño de cristalito estable con un valor alrededor de los 24 nm.

A partir de los experimentos de Raman, se verificó la naturaleza de la coexistencia de las fases de Cu<sub>2</sub>O/CuO presentes en las muestras tratadas térmicamente. Adicionalmente, se identificaron modos vibracionales correspondientes a resonancia de plasmones en interfases metal-óxido (Cu-Cu<sub>2</sub>O/CuO), siendo este comportamiento propio para nanoestructuras con una morfología de tipo core-shell.

Los resultados de UV-VIS mostraron en términos generales un comportamiento similar para las diferentes nanoestructuras de óxido de cobre en cuanto a su carácter semiconductor tipo P, sus capacidades de absorción y anchos de banda, convirtiendo al material en un potencial candidato para su uso en dispositivos fotovoltaicos y catalíticos. En particular, las condiciones de fabricación utilizadas para la muestra TT-C, permitieron obtener nanoestructuras con mayor capacidad de absorción.

Este estudio permite concluir que los tratamientos térmicos utilizados son una ruta energéticamente favorable, al implementar una temperatura moderada y tiempos cortos de oxidación que dan lugar a nanoestructuras de óxido de cobre mixto, con tamaños de grano promedio entre los 21-53 nm y anchos de banda con un rango de 1.40-1.47 e.V. Siendo posible establecer que, con base a la

caracterización realizada, las muestras fabricadas son comparables y reproducibles.

## 5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la convocatoria de Minciencias Jóvenes Investigadores e Innovadores N°-812 de 2018, al Proyecto de convocatoria interna de la Universidad del Valle con CI: 71201 y a la cooperación entre la Universidad del Valle y el Centro Tecnoparque SENA-ASTIN con código de proyecto P.I 0176-19. Adicionalmente, este trabajo ha sido apoyado por el proyecto del Fondo de CTeI-Sistema General de Regalías bajo contrato BPIN 2018000100092.

## 6. Referencias

- (1) Zoolfakar AS, Rani RA., Morfa A J, O'Mullane AP, Kalantar-zadeh K. Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications. *J. Mater. Chem.* 2014;2(27):5247–5270. <https://doi.org/10.1039/C4TC00345D>.
- (2) Musselman KP, Marin A, Wisnet A., Scheu C, MacManus-Driscoll JL, Schmidt-Mende L. A Novel Buffering Technique for Aqueous Processing of Zinc Oxide Nanostructures and Interfaces, and Corresponding Improvement of Electrodeposited ZnO-Cu<sub>2</sub>O Photovoltaics. *Adv. Funct. Mater.* 2011;21(3):573–582. <https://doi.org/10.1002/adfm.201001956>.
- (3) Akhavan O, Ghaderi E. Cu and CuO nanoparticles immobilized by silica thin films as antibacterial materials and photocatalysts. *Surf. Coatings Technol.* 2010; 205 (1): 219–223. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.06.036>.

- (4) Wu YY, Tsui WC, Liu TC. Experimental analysis of tribological properties of lubricating oils with nanoparticle additives. *Wear* .2007;262(7–8):819–825. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.08.021>.
- (5) Barreca D, Fornasiero P, Gasparotto A, Gombac V, Maccato C, Montini T, et al. The Potential of Supported Cu<sub>2</sub>O and CuO Nanosystems in Photocatalytic H<sub>2</sub> Production. *ChemSusChem* .2009;2(3):2009. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900032>.
- (6) Li D, Hu J, Wu R, Lu J. G. Conductometric chemical sensor based on individual CuO nanowires. *Nanotechnology*. 2010;21(48):485502. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/48/485502>.
- (7) Wu D, Zhang Q, Tao M. LSDA+U study of cupric oxide: Electronic structure and native point defects. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2006; 73(23): 235206. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235206>.
- (8) Raksa P, Nilphai S, Gardchareon A, Choopun S. Copper oxide thin film and nanowire as a barrier in ZnO dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films*. 2009; 517(17): 4741–4744. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.027>.
- (9) Ogwu AA, Bouquerel E, Ademosu O, Moh S, Crossan E, Placido F. An investigation of the surface energy and optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering. *Acta Mater.* 2005;53(19):5151–5159. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.07.035>.
- (10) Engin M, Atay F, Kose S, Bilgin V, Akyuz I. Growth and characterization of Zn-incorporated copper oxide films. *J. Electron. Mater.* 2009; 38 (6): 787–796. <https://doi.org/10.1007/s11664-009-0728-0>.
- (11) Hsieh JH, Kuo PW, Peng KC, Liu SJ, Hsueh JD, Chang SC. Opto-electronic properties of sputter-deposited Cu<sub>2</sub>O films treated with rapid thermal annealing. *Thin Solid Films*. 2008; 516 (16): 5449–5453. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.07.097>.
- (12) Yu H, Yu J, Liu S, Mann S. Template-free Hydrothermal Synthesis of CuO/Cu<sub>2</sub>O Composite Hollow Microspheres. *Chem. Mater.* 2007;19(17):4327–4334. <https://doi.org/10.1021/cm070386d>.
- (13) Frietsch M, Zudock F, Goschnick J, Bruns M. CuO catalytic membrane as selectivity trimmer for metal oxide gas sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* 2000; 65 (1): 379–381. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00353-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00353-6).
- (14) Chowdhuri A, Gupta V, Sreenivas K, Kumar R, Mozumdar S, Patanjali PK. Response speed of SnO<sub>2</sub>-based H<sub>2</sub>S gas sensors with CuO nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* 2004; 84(7): 1180–1182. <https://doi.org/10.1063/1.1646760>.
- (15) Chen J, Deng SZ, Xu NS, Zhang W, Wen X, Yang S. Temperature dependence of field emission from cupric oxide nanobelt films. *Appl. Phys. Lett.* 2003; 83(4): 746–748. <https://doi.org/10.1063/1.1595156>.



- (16) Zhang J, Liu J, Peng Q, Wang X, Li Y. Nearly monodisperse Cu<sub>2</sub>O and CuO nanospheres: Preparation and applications for sensitive gas sensors. *Chem. Mater.* 2006; 18(4): 867–871. <https://doi.org/10.1021/cm052256f>.
- (17) Amikura K, Kimura T, Hamada M, Yokoyama N, Miyazaki J, Yamada, Y. Copper oxide particles produced by laser ablation in water. *Appl. Surf. Sci.* 2008; 254 (21): 6976–6982. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.05.091>.
- (18) Mallick P, Sahu S. Structure, Microstructure and Optical Absorption Analysis of CuO Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Route. *Nanosci. Nanotechnol.* 2012; 2(3):71–74. <https://doi.org/10.5923/j.nn.20120203.05>.
- (19) Ashokkumar SP, Vijeth H, Yesappa L, Niranjana M, Vandana M, Devendrappa H. Electrochemically synthesized polyaniline/copper oxide nano composites: To study optical band gap and electrochemical performance for energy storage devices. *Inorg. Chem. Commun.* 2020; 115: 107865. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107865>.
- (20) Alajlani Y, Placido F, Chu H., De Bold R, Fleming L, Gibson D. Characterisation of Cu<sub>2</sub>O/CuO thin films produced by plasma-assisted DC sputtering for solar cell application. *Thin Solid Films.* 2017; 642: 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.09.023>.
- (21) Padiyath R, Seth J, Babu SV, Matienzo LJ. Deposition of copper films on silicon substrates: Film purity and silicide formation. *J. Appl. Phys.* 1993; 73(5): 2326–2332. <https://doi.org/10.1063/1.353137>.
- (22) Zhang X, Wang G, Liu X, Wu J, Li M, Gu J, et al. Different CuO nanostructures: Synthesis, characterization, and applications for glucose sensors. *J. Phys. Chem.* 2008; 112(43):16845–16849. <https://doi.org/10.1021/jp806985k>.
- (23) Zhang X, Wang G, Liu X, Wu J, Li M, Gu J, et al. Oxidation mechanism of thin Cu films: A gateway towards the formation of single oxide phase. *AIP Adv.* 2018; 8(5):055114. <https://doi.org/10.1063/1.5028407>.
- (24) Murali DS, Kumar S., Choudhary RJ, Wadikar A. D, Jain M.K, Subrahmanyam A. Synthesis of Cu<sub>2</sub>O from CuO thin films: Optical and electrical properties. *AIP Adv.* 2015; 5(4): 1–6. <https://doi.org/10.1063/1.4919323>.
- (25) R. J. Martín-Palma, Lakhtakia A. Vapor-Deposition Techniques. Elsevier Inc., 2013. En: Lakhtakia A, Martín-Palma RJ, Editores. *Engineered Biomimicry*. Kidlington, Oxford; 2013. p. 383-398. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415995-2.00015-5>.
- (26) Choudhary S, Sarma JVN, Gangopadhyay S. Growth and characterization of single phase Cu<sub>2</sub>O by thermal oxidation of thin copper films. *AIP Conf. Proc.* 2016; 1724 (1): 020116. <https://doi.org/10.1063/1.4945236>.
- (27) Mote V, Purushotham Y, Dole B. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *J. Theor. Appl. Phys.* 2012;

- 6(1):2–9. <https://doi.org/10.1186/2251-7235-6-6>.
- (28) Kim DK, Shin JH, Shin HS, Song JY. Single-crystalline CuO nanowire growth and its electrode-dependent resistive switching characteristics. *J. Appl. Phys.* 2013; 114 (4): 043514. <https://doi.org/10.1063/1.4816794>.
- (29) Yue Y, Chen M, Ju Y, Zhang L. Stress-induced growth of well-aligned Cu<sub>2</sub>O nanowire arrays and their photovoltaic effect. *Scr. Mater.* 2012;66(2): 81–84. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.09.041>.
- (30) Xiang L, Guo J, Wu C, Cai M, Zhou X, Zhang N. A brief review on the growth mechanism of CuO nanowires via thermal oxidation. *J. Mater. Res.* 2018; 33(16): 2264–2280. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.215>.
- (31) Etcheverry LP, Flores WH, Da Silva DL, Moreira EC. Annealing effects on the structural and optical properties of ZnO nanostructures. *Mater. Res.* 2018; 21(2): 1–7. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0936>.
- (32) Akgul FA., Akgul G, Yildirim N, Unalan HE, Turan R. Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films. *Mater. Chem. Phys.* 2014;147(3):987–995. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.06.047>.
- (33) Djebian R, Boudjema B, Kabir A, Sedrati C. Physical characterization of CuO thin films obtained by thermal oxidation of vacuum evaporated Cu. *Solid State Sci.* 2020; 101: 106147. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106147>.
- (34) Jiang T, Bujoli-Doeuff M, Gautron E, Farré Y, Cario L, Pellegrin Y, et al. “Cu<sub>2</sub>O@CuO core-shell nanoparticles as photocathode for p-type dye sensitized solar cell. *J. Alloys Compd.* 2018;769:605–610. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.328>.
- (35) Kudelski A, Grochala W, Bukowska J, Szummer A, Dolata M. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) at Copper (I) oxide. *J. Raman Spectrosc.* 1998; 29 (5); 431–435. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199805\)29:5%3C431::AID-JRS260%3E3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199805)29:5%3C431::AID-JRS260%3E3.0.CO;2-S).
- (36) Meyer BK, Polity A, Reppin D, Becker M, Hering P, Klar PJ, et al. Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices. *Phys. Status Solidi Basic Res.* 2012;249(8):1487–1509. <https://doi.org/10.1002/pssb.201248128>.
- (37) Chen LC, Chen CC, Liang KC, Chang SH, Tseng ZL, Yeh SC, et al. Nano-structured CuO-Cu<sub>2</sub>O Complex Thin Film for Application in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells. *Nanoscale Res. Lett.* 2016; 11:402. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1621-4>.
- (38) Umar M, Swinkels YM, De Luca M, Fasolato C, Moser L, aGadea G, et al. Morphological and stoichiometric optimization of Cu<sub>2</sub>O thin films by deposition conditions and post-growth annealing. *Thin Solid Films.* 2021; 732:

138763.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138763>.
- (39) Zwinkels J. *Encyclopedia of Color Science and Technology*. Springer, Berlin, Heidelberg: 2020. pp. 1–8.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-27851-8>.
- (40) Quinten M. *Optical properties of nanoparticles: Mie and Beyond*. Wiley Online Library; 2011. 75–122.  
<https://doi.org/10.1002/9783527633135>.
- (41) Jubu PR, Yam FK, Igba VM, Beh KP. Tauc-plot scale and extrapolation effect on bandgap estimation from UV–vis–NIR data – A case study of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Solid State Chem.* 2020; 290: 121576.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121576>.
- (42) Marabelli F, Parravicini GB, Salghetti-Drioli F. Optical gap of CuO. *Phys. Rev. B*. 1995; 52 (3): 1433–1436.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.1433>.
- (43) Muniz-Miranda M, Gellini C, Giorgetti E. Surface-enhanced Raman scattering from copper nanoparticles obtained by laser ablation. *J. Phys. Chem. C*. 2011; 115(12):5021–5027.  
<https://doi.org/10.1021/jp1086027>.
- (44) Dizajghorbani Aghdam H, Azadi H, Esmaeilzadeh M, Moemen Bellah S, Malekfar R. Ablation time and laser fluence impacts on the composition, morphology and optical properties of copper oxide nanoparticles. *Opt. Mater.* 2019; 91: 433–438.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.03.027>.
- (45) Dizajghorbani Aghdam H, Moemen Bellah S, Malekfar R. Surface-enhanced Raman scattering studies of Cu/Cu<sub>2</sub>O Core-shell NPs obtained by laser ablation. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2019; 223:117379.  
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117379>.
- (46) Sahu K, Bisht A, Khan SA, Sulania I, Singhal R, Pandey A et al. Thickness dependent optical, structural, morphological, photocatalytic and catalytic properties in Next-Generation Solar magnetron sputtered nanostructured Cu<sub>2</sub>O–CuO thin films. *Ceram. Int.* 2020; 46(10):14902–14912.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.017>.
- (47) Lira-Cantú M. *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells. The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells*. India: Elsevier; 2018. 1–543 pp.  
<https://doi.org/10.1016/c2015-0-05641-6>.
- (48) Sun S, Zhang X, Yang Q, Liang S, Zhang X, Yang Z. Cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O) crystals with tailored architectures: A comprehensive review on synthesis, fundamental properties, functional modifications and applications. *Prog. Mater. Sci.* 2018; 96: 111–173.  
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.03.006>.