

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Paloma Boeck Souza

**Eletrodeposição de Bi_2Se_3 : morfologia, estrutura e dopagem com
cobre (Cu)**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. André Avelino Pasa

Co-orientador: Milton André Tumelero

Florianópolis

2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Boeck Souza, Paloma

Eletrodeposição de Bi₂Se₃: morfologia, estrutura e dopagem com cobre (Cu) / Paloma Boeck Souza ; orientador, André Avelino Pasa, coorientador, Milton André Tumelero, 2017.
104 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Física. 2. Células fotoeletroquímicas. 3. Termogeradores. 4. Eletrodeposição. 5. Morfologia. I. Pasa, André Avelino. II. Tumelero, Milton André. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

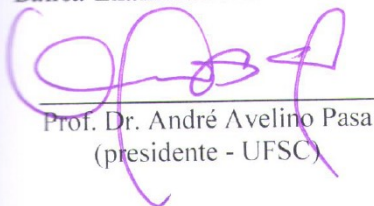
Paloma Boeck Souza

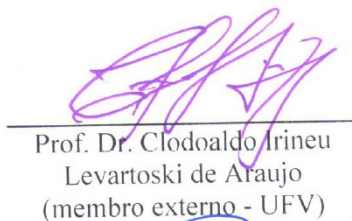
**ELETRODEPOSIÇÃO DE Bi₂Se₃: MORFOLOGIA,
ESTRUTURA E DOPAGEM COM COBRE (Cu)**

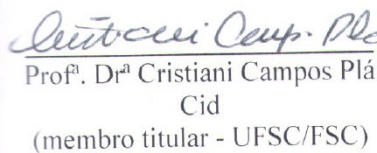
Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de
DOUTOR EM FÍSICA, na área de concentração Física da Matéria
Condensada e Mecânica Estatística e aprovada em sua forma final pelo
Programa de Pós-Graduação em Física.

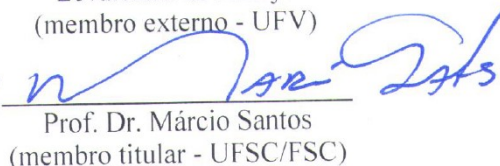
Florianópolis, 25 de agosto de 2017.

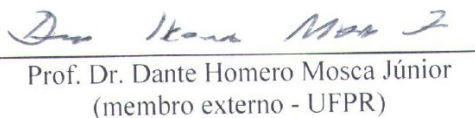
Banca Examinadora:


Prof. Dr. André Avelino Pasa
(presidente - UFSC)


Prof. Dr. Clodoaldo Irineu
Levartoski de Araujo
(membro externo - UFV)


Prof.ª Dr.ª Cristiani Campos Plá
Cid
(membro titular - UFSC/FSC)


Prof. Dr. Márcio Santos
(membro titular - UFSC/FSC)


Prof. Dr. Dante Homero Mosca Júnior
(membro externo - UFPR)

Resumo

Resumo da Tese apresentada a UFSC como parte final dos requisitos necessários para à obtenção do grau de Doutor em Física

Eletrodeposição de Bi_2Se_3 : morfologia, estrutura e dopagem com cobre (Cu)

Paloma Boeck Souza

Agosto / 2017

Orientador: André Avelino Pasa

Co-orientador: Milton André Tumelero

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Palavras-Chaves: Bi_2Se_3 , Eletrodeposição, Filmes Finos, Caracterização Elétrica.

Seleneto de bismuto (Bi_2Se_3) é um semicondutor que apresenta duas fases cristalinas distintas, com valor distinto de *gap* de energia e propriedades óticas, termoelétricas e topológicas de grande interesse. Neste trabalho, filmes foram crescidos através da técnica de eletrodeposição sobre substrato de silício (100). O estudo foi dividido em duas etapas, uma tratava da estrutura e morfologia dos filmes depositados e a outra da dopagem dos filmes. Na primeira etapa é visto que fazendo uso de um conjunto adequado de parâmetros de deposição obtêm-se filmes de aspecto compacto, uniforme e pouco rugoso, altamente desejável para futuras aplicações em dispositivos. A caracterização estrutural dos filmes indica a presença majoritária da fase ortorrômbica com traços da fase romboédrica e fases amorfas. A completa recristalização para a fase romboédrica pode ser obtida utilizando tratamentos térmicos curtos e sem necessidade de altas temperaturas. Na segunda etapa é mostrado que em filmes de Bi_2Se_3 dopados com cobre, o cobre atua como átomo substitucional na rede. Para baixas concentrações de cobre os filmes mantêm as mesmas características estruturais e morfológicas de filmes não dopados.

Caracterizações elétricas mostraram que os filmes dopados com cobre tratados termicamente apresentam menor resistividade elétrica e maior mobilidade de portadores quando comparados com filmes não dopados. Medidas de fotocorrente mostram altos valores de fotorresposta e sugerem baixa presença de centros de aprisionamento de portadores para todos filmes depositados com e sem cobre.

Abstract

Abstract of thesis presented to UFSC as a final fulfillment of requirements for degree of Doctor in Physics

Electrodeposition of Bi_2Se_3 : morphology, structure and copper (Cu) doping.

Paloma Boeck Souza

August / 2017

Advisor: André Avelino Pasa

Co-advisor: Milton André Tumelero

Concentration Area: Physics of Condensed Matter

Keywords: Bi_2Se_3 , Electrodeposition, Thin Films, Electrical Characterization

Bismuth selenide (Bi_2Se_3) is a semiconductor presenting two distinct crystalline phases with distinct band gap and interesting optical, thermoelectric and topological properties. In this work, thin films were grown by electrodeposition onto silicon (100) substrate. The study was divided in two steps, one related to the structure and morphology of deposited films and other about the doping with Cu of the films. The first step shows that under an optimum set of deposition parameters very compact, uniform and smooth films can be obtained, highly desirable for future devices applications. Structural characterization of the samples indicates a majority of a metastable orthorhombic phase, with traces of rhombohedral and amorphous phases. A full recrystallization to the rhombohedral structure can be achieved by using short time and low temperature thermal treatments. In the second step it is shown that for Bi_2Se_3 films doped with copper, the copper incorporates as substitutional atom in the lattice. Films with low concentration of copper keep the same structural and morphological characteristics of non doped films. Electrical characterizations show that copper doped films with thermal treatment present lower electrical resistivity and higher charge

carrier mobility when compared with non doped films. Photocurrent measurements show high photocurrent values and suggest a low influence of trapping centers for all deposited films with and without copper.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Gráfico para os valores de ZT em função da temperatura para diferentes materiais termoelétricos [14].	4
Figura 2: Esquema básico do funcionamento de uma célula fotoeletroquímica.	6
Figura 3: Estatística da evolução do número de artigos, com o passar dos anos relacionados com termoeletricidade. Fonte: base de dados da Web of Science.	9
Figura 4: Em a) a estrutura romboédrica do Bi_2Se_3 , onde é possível ver as camadas quádruplas [60]. Em b) a estrutura ortorrômbica do Bi_2Se_3 [59].	11
Figura 5: Em a) uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução para filmes de Bi_2Se_3 , crescidos por MBE, sobre substrato de silício [67]. Em b) uma imagem de microscópio de tunelamento do mesmo filme de Bi_2Se_3 [67].	13
Figura 6: Ilustração do mecanismo de formação dos depósitos [76].	16
Figura 7: Voltamograma indicando o pico de redução e o laço de nucleação do material.	18
Figura 8: Em a) uma ilustração da célula eletroquímica convencional de três eletrodos utilizada para deposição, acoplada a um computador e a um potenciostato para aquisição de dados e controle do experimento. Em b) figura do esquema de montagem do eletrodo de trabalho - ET.	19
Figura 9: Em (a) representação de semicondutor tipo “n” em contato com eletrólito e sob iluminação solar. Em (b) curvas de fotocorrente, sob iluminação, para diferentes modelos teóricos incluindo o modelo de Gartner em azul.	21
Figura 10: Em (a) imagem da célula eletroquímica e em (b) esquema de preparação dos filmes para a medida.	28
Figura 11: Em a) voltametria para o eletrólito padrão sobre substrato de silício. Em b) transiente de corrente e em c) micrografias de superfície e no detalhe o corte transversal de um filme crescido por eletrodeposição potencioestática sobre substrato de silício, a temperatura ambiente em eletrólito padrão.	32

Figura 12: Em a) transientes de corrente e em b) difratogramas para filmes crescidos com 0,5 e 1 mM de CTAB, em preto e vermelho, respectivamente. Em c) micrografia da superfície (FE-SEM) dos filmes crescidos com 0,5 mM de CTAB e em d) para filmes crescidos com 1 mM de CTAB. No *inset* da figura micrografia de corte transversal do filme com pontilhado amarelo dando ênfase aos espaços vazios..... 34

Figura 13: Em a) corrente de deposição para as diferentes velocidades de agitação de 10, 20 e 30 rpm e em vermelho *fitting* linear dos dados. Em b) difratogramas para os filmes crescidos com velocidades de agitação de 10 rpm em preto, 20 rpm em vermelho e 30 rpm em azul. Micrografias de superfície (FE-SEM) dos filmes crescidos sob c) 20 e d) 30 rpm. 36

Figura 14: Em a) voltamogramas do eletrólito em diferentes temperaturas e em b) a relação entre corrente de deposição e temperatura do eletrólito. Micrografias da superfície dos filmes crescidos em c) TA, d) 40 °C e e) 60 °C, no inset micrografias de corte transversal dos mesmos filmes. Em f) difratogramas dos filmes crescidos em diferentes temperaturas. Os planos atômicos da fase ortorrômbica estão indicados nos difratogramas..... 38

Figura 15: a) Transientes de corrente para eletrodeposição pulsada com amplitude de pulso de 1s, em preto e 0,1 s, em vermelho. Em b) pulsos de 1 s nos instantes de 8, 50 e 90 % do tempo total de deposição. Micrografias dos filmes crescidos com pulsos de c) 1s, d) 0,1 s e e) 0,01 s. Em f) difratogramas de raios X para filmes crescidos com pulsos de 0,01 s em azul, 0,1 s em vermelho e 1 s em preto. Setas em amarelo representam a posição dos picos (112) e (020) segundo a ficha cristalográfica padrão ICSD 01-077-2016 para a fase ortorrômbica.... 40

Figura 16: Micrografias, com ampliação de 10000 x, de filme crescido com eletrólito aquecido a 60 °C, e agitado a 10 rpm. Em a) micrografia da superfície do filme e, em b) de corte transversal. Em c) imagem de AFM em modo contato para o filme. 42

Figura 17: Em a) difratograma para o filme crescido com eletrólito aquecido a 60 °C e agitado a 10 rpm, com picos da fase romboédrica, indexados em vermelho e em preto picos da fase ortorrômbica. No *inset*

da figura difratograma do filme medido na configuração *Grazing Incidence*. Em b) espectro de Raman na região de 100-290 cm^{-1} . Do ajuste Lorentziano, a linha contínua representa o ajuste total e as linhas tracejadas os picos individuais. 44

Figura 18: Micrografias da superfície de filmes com espessura de a) 135 ; b) 270 e c) 540 nm. Em d) imagem de AFM no modo contato de um filme com 540 nm. 45

Figura 19: Em a) difratogramas de raios X para os filmes com diferentes espessuras de 135, 270 e 540 nm. Em preto estão indexados os picos da fase ortorrômbica e em vermelho os picos da fase romboédrica. Em b) espectro de Raman para filme com 540 nm na região de 100-290 cm^{-1} 46

Figura 20: Em a) espectro Raman para um filme com tratamento a 300 °C por 3 horas, na região de 100-290 cm^{-1} . Em b) difratogramas de raios X para os filmes após tratamento térmico de 3 horas a 300 °C (em preto) e a 200 °C (em cinza) com picos da fase romboédrica indexados em vermelho. 48

Figura 21: Micrografias de superfície (topo da imagem) e de corte transversal (parte inferior da imagem), de filmes a) “como depositado” e após tratamento térmico de b) 300 °C por 3 horas e, c) 200 °C por 3 horas em atmosfera de nitrogênio. 49

Figura 22: Em a) voltametrias para eletrólitos com diferentes concentrações de Cu sobre substrato de Si e em temperatura de 60 °C. As linhas tracejadas indicam a posição dos picos de redução do Bi^{3+} e Se^{4+} em eletrólito sem Cu. No *inset* voltamograma para eletrólito 1 mM Cu + água DI + HClO_4 sobre substrato de Si. Em b) densidade de corrente de deposição em função da concentração de Cu no eletrólito. 52

Figura 23: Em a) gráfico da concentração atômica de Bi, Se e Cu em função da quantidade de Cu no eletrólito. Hachurado em amarelo região de altas concentrações de Cu. Em b) diagrama de fases de Cu-Se-Bi a 300 K adaptado de [97] onde, α' corresponde ao Cu_2Se e γ ao BiSe. Região em azul destaca compostos que podem se formar em filmes com 0,55, 2,1, 4 e 9 % de Cu, região em amarelo os que podem se formar

para filmes com 16,7 % de Cu e, região em vermelho os que podem se formar para amostras com 31 % de Cu. 54

Figura 24: Micrografias de superfície e de corte transversal para filmes depositados com diferentes concentrações de Cu no eletrólito de a) 0,03 mM; b) 0,06 mM; c) 0,12 mM; d) 0,25 mM; e) 0,5 mM e f) 1,00 mM. 56

Figura 25: Micrografias de superfície e de corte transversal para filmes depositados com a) 0,03 mM; b) 0,06 mM; c) 0,12 mM; d) 0,25 mM; e) 0,5 mM e f) 1,00 mM de Cu no eletrólito e após tratamento térmico de 300 °C por 3 horas em atmosfera de nitrogênio..... 57

Figura 26: Difratogramas de raios X para filmes com diferentes quantidades de cobre..... 58

Figura 27: Em a) difratogramas de raios X para um filme depositado com 1 mM de Cu no eletrólito nas configurações *Bragg-Brentano* (θ - 2θ) e GIXRD. Em b) espectros Raman para filmes com diferentes concentrações de Cu na região de 100 – 290 cm^{-1} . A linha pontilhada em (b) indica as posições dos picos dos modos vibracionais E^2_g , A^3_1 e A^2_{1g} e 2D - H. 59

Figura 28: Difratogramas de raios X para filmes depositados com diferentes concentrações de Cu e com tratamento térmico em 300 °C por 3 horas. As linhas tracejadas indicam a posição dos picos de difração da fase romboédrica do Bi_2Se_3 segundo o padrão cristalográfico ICDD 00-033-0214. As setas em preto indicam picos de BiSe e as setas em cinza picos de $\text{Cu}_{1,6}\text{Bi}_{4,8}\text{Se}_8$ 61

Figura 29: Para filmes tratados termicamente a) gráfico dos valores dos parâmetros de rede a e c em função da quantidade de Cu no eletrólito, em b) espectros Raman para filmes com diferentes concentrações de Cu na região de 100-290 cm^{-1} . As linhas tracejadas indicam a posição dos picos dos modos vibracionais E^2_g e A^2_{1g} da fase R_{3M} do Bi_2Se_3 62

Figura 30: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de um filme tratado termicamente. Em a) imagem em baixa resolução de uma região da amostra. Em b) Padrão de Difração de Elétrons da região dif04 (círculo indicado em (a)). Em (c) Padrão de Difração de Elétrons simulado para o $\text{Cu}_7\text{Bi}_4\text{Se}_8$ com estrutura triclinica..... 64

Figura 31: Em (a) imagem de alta resolução do filme com Transformada de Fourier em (b).....	64
Figura 32: Micrografias de superfície e de corte transversal para filmes depositados com 0,06 mM de Cu no eletrólito com tratamento a a) 300°C e, b) 200°C por 3 horas. Em c) difratogramas de raios X para os mesmos filmes de a) e b). As linhas tracejadas indicam a posição dos picos de difração do Bi puro e de CuSe. Em vermelho estão indicados os planos da fase romboédrica segundo o padrão cristalográfico ICDD 00-033-0214. Em d) espectros Raman para um filme com 0,06 mM de Cu em diferentes temperaturas. Em amarelo a região do pico que pode ser do modo vibracional da fase ortorrômbica do Bi_2Se_3	66
Figura 33: Em a) fotocorrente para um filme de Bi_2Se_3 com espessura de 1080 nm e sem tratamento térmico. No <i>inset</i> da figura espectros Raman da mesma amostra na região de $100\text{-}290\text{ cm}^{-1}$. As linhas tracejadas indicam a posição dos máximos dos picos dos espectros. Em b) fotocorrente para filmes com diferentes espessuras. Em c) fotocorrente para um filme de Bi_2Se_3 com espessura de 1080 nm, após tratamento térmico de 300 °C por 3 horas. Em d) diagrama de eficiência máxima (reproduzido de [82]).	69
Figura 34: Em a) fotocorrente para um filme de Bi_2Se_3 com espessura de 1080 nm. Em b) figura adaptada de [99] mostrando o comportamento da fotocorrente com e sem a perda por centros de aprisionamento. Em c) ampliação das medidas de fotocorrente na região entre 1,32 e 1,44 V (vs EHS) para filmes com e sem cobre.	71
Figura 35: Em a) medidas IxV a temperatura ambiente no intervalo de -1 V a 1 V para filmes de Bi_2Se_3 sem Cu em preto e, Bi_2Se_3 com 2 % de Cu no eletrólito em vermelho. Os filmes não foram submetidos a qualquer tratamento térmico. Em b) medidas de resistividade elétrica, entre 300 K e 400 K, de filmes de Bi_2Se_3 tratados termicamente, sem Cu em preto e com 2 % de Cu em vermelho.....	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Posição picos Raman obtidas para filmes deste trabalho e de dados da literatura.	43
Tabela 2: Concentração porcentual atômica de Bi, Se e Cu em função da concentração de Cu no eletrólito.	54

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	MOTIVAÇÃO.....	3
2.1	Termogeradores (TEG's).....	3
2.2	Células fotoeletroquímicas (PEC)	5
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
3.1	Compostos V_2VI_3 eletrodepositados.....	9
3.2	Seleneto de Bismuto (Bi_2Se_3).....	10
4.	CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	15
4.1	A técnica de Eletrodeposição	15
4.2	Origem da Fotocorrente.....	19
4.2.1	Modelo de Gartner para fotocorrente	21
4.2.2	Centros de aprisionamento	22
5.	METODOLOGIA.....	25
6.	RESULTADOS.....	31
6.1	Morfologia de Filmes Finos de Bi_2Se_3	31
6.1.1	Eletrólito Padrão.....	31
6.1.2	Adição de surfactantes no eletrólito	32
6.1.3	Utilização de agitação do eletrólito durante a deposição 34	
6.1.4	Temperatura de deposição.....	36
6.1.5	Deposição com potencial pulsado	39
6.1.6	Deposição com aquecimento e agitação do eletrólito ..	41
6.1.6.1	Morfologia em diferentes espessuras	44

6.1.6.2	Tratamento Térmico	46
6.2	Crescimento de Bi_2Se_3 dopado com cobre (Cu).....	51
6.2.1	Voltamogramas e Deposição dos Filmes	51
6.2.2	Composição Química das Amostras	53
6.2.3	Análise da Morfologia dos Filmes	55
6.2.3.1	Filmes como-depositados	55
6.2.3.2	Filmes com tratamento térmico	56
6.2.4	Análise Estrutural dos Filmes	57
6.2.4.1	Filmes como-depositados	57
6.2.4.2	Filmes com tratamento térmico	60
6.3	Propriedades Fotoeletroquímicas e Elétricas.....	67
6.3.1	Medidas de fotocorrente.....	67
6.3.1.1	Bi_2Se_3	67
6.3.1.2	Bi_2Se_3 dopado com cobre	70
6.3.2	Caracterização Elétrica	72
6.3.2.1	Bi_2Se_3 sem tratamento térmico	72
6.3.2.2	Bi_2Se_3 após tratamento térmico	72
7.	CONCLUSÕES.....	75
	APÊNDICE A.....	77
	REFERÊNCIAS.....	79

1. INTRODUÇÃO

Em 1966 é fundado o Clube de Roma, um grupo de pessoas ilustres do mundo todo que unidos dão início as discussões que envolvem meio ambiente e desenvolvimento sustentável. O Clube torna-se mais conhecido quando contrata um grupo do *Massachusetts Institute of Technology* (MIT) para fazer um relatório sobre o impacto humano sobre o planeta Terra, intitulado “Os Limites do Crescimento” [1]. Em 1972 o conceito de desenvolvimento sustentável é concebido através do Relatório Brundtland intitulado como “Nosso futuro comum”, elaborado pela Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento [2]. O desenvolvimento sustentável é um modelo sócio-econômico e ambiental que está diretamente relacionado com o crescimento da economia de uma forma que garanta a inclusão social e a proteção do meio ambiente, de modo que as necessidades da geração atual possam ser supridas sem que sejam comprometidas as gerações futuras. No entanto, somente em torno de 1997 com o Protocolo de Kyoto os países resolvem adotar medidas para o desenvolvimento que não fossem prejudiciais ao planeta [3]. Neste âmbito surgem as tecnologias limpas, que são novos processos industriais ou alterações realizadas em processos já existentes, com o objetivo de que o consumo de matérias-primas, o consumo energético, os impactos ambientais e o desperdício sejam sempre minimizados.

Mesmo com o avanço tecnológico a eficiência energética de máquinas térmicas ainda é muito baixa. Motores de automóveis, por exemplo, aproveitam somente cerca de 30% da energia contida no combustível, o restante é dissipado na forma de calor, o desperdício pode ser muito maior em outros casos, como nos tubos de raios X onde cerca de 95% da energia é perdida [4]. Em dispositivos eletrônicos a dissipação na forma de calor é a grande responsável pelo alto consumo energético, acarretando também na redução da vida útil dos dispositivos. Na necessidade de solucionar esse problema, surgem oportunidades para novas tecnologias, limpas, para geração de energia a partir do calor dissipado em máquinas térmicas. Uma destas possíveis tecnologias é a utilização do efeito Seebeck (ou efeito termoelétrico) nos chamados geradores termoelétricos, TEG's, onde um potencial elétrico é gerado por um gradiente de temperatura.

Outra opção de fonte renovável e sustentável de energia é a energia solar [5]. O uso da energia solar de forma eficiente poderia aliviar diversos problemas envolvendo energia e meio ambiente. A energia solar que irradia a superfície da Terra excede o consumo humano global em cerca de quatro ordens de magnitude [6]. A energia solar, entretanto, sofre de um problema inerente que é a incapacidade de geração de energia durante a noite, sendo necessário a utilização de outras formas de geração/armazenamento para compensar esse período. Uma solução audaciosa é a utilização de usinas termoelétricas baseadas em combustíveis gerados de forma sustentável como o hidrogênio. O hidrogênio pode ser gerado pelo *splitting* eletroquímico da água, processo este que pode ser catalizado pela luz solar, possibilitando a criação de dispositivos que simultaneamente captam a luz solar para transformar em energia elétrica e que realizam a hidrólise da água, gerando gás hidrogênio que pode ser estocado e utilizado a demanda [7].

2. MOTIVAÇÃO

2.1 Termogeradores (TEG's)

Geradores termoelétricos têm como função a conversão direta de calor em eletricidade. Estes dispositivos podem usar qualquer tipo de fonte térmica como exemplos a radiação solar e calor desperdiçado por outras fontes de energia e processos industriais. Neste contexto, geradores termoelétricos desempenham um papel importante no desenvolvimento de energia sustentável. Além disso, estes geradores não possuem quaisquer partes móveis e são, portanto livres de vibração e ruídos [8, 9]. Atualmente, os geradores termoelétricos exibem eficiências máximas de conversão de 5-20 %, que podem ser aprimoradas através de estratégias tais como dopagem e nanoestruturação dos materiais termoelétricos utilizados na construção destes geradores. A quantidade usada para caracterizar a performance de um dispositivo é conhecida como figura de mérito. Em materiais termoelétricos, a figura de mérito (ZT) pode ser definida como

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{k} T \quad (1)$$

onde σ é a condutividade elétrica, α é o coeficiente Seebeck e o termo k representa a condutividade térmica dada por $k = k_e + k_{th} + k_{bi}$ em $Wm^{-1}K^{-1}$. k_e é a condutividade térmica devida ao transporte eletrônico, k_{th} a condutividade térmica devida aos fônons da rede e k_{bi} a condutividade térmica devida ao efeito bipolar. T é a temperatura em Kelvin. Para materiais termoelétricos, $ZT \geq 1$, indica um grande potencial de aplicação, levando a eficiências de conversão maiores que 10 % [8, 10-13]. Nos últimos 15 anos, o crescimento significativo no setor de conversão de energia termoelétrica é refletido no aumento da quantidade de publicações. A Figura 1 ilustra os valores de ZT para alguns materiais na faixa de temperatura de 200 a 1400 K [14].

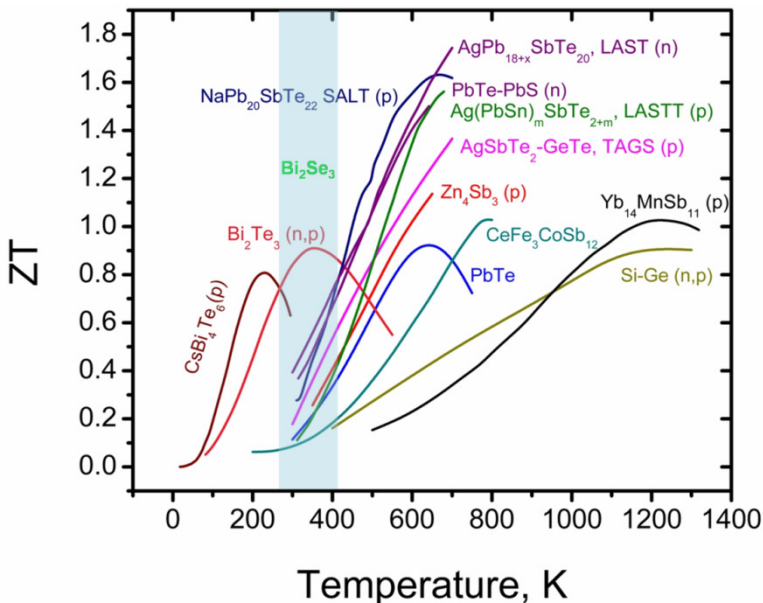


Figura 1: Gráfico para os valores de ZT em função da temperatura para diferentes materiais termoelétricos [14].

O desenvolvimento de materiais termoelétricos superiores requer um estudo aprofundado dos fenômenos de transporte de elétrons e fônons nestes materiais. Alguns exemplos de materiais termoelétricos são as skutteruditas, materias a base de telureto (PbTe , Bi_2Te_3) [15], terra rara calcogenetos ($\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$) [16], materiais líquidos do tipo íons de cobre (Cu_2Se) [17], ligas Si-Ge [18], ligas Heusler (HH) [19] e clatratos. Recentemente, novas classes de materiais tais como nanoestruturas de carbono e polímeros condutores têm sido propostos como bons termoelétricos. Entretanto, os semicondutores das famílias V-VI, tais como Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 [20] e Bi_2Se_3 [21], são considerados os candidatos mais promissores para viabilizar uma alta eficiência nos termogeradores que trabalham em temperaturas próximas da ambiente.

Um bom material termoelétrico, em geral, deve exibir alta condutividade elétrica, alto coeficiente Seebeck e baixa condutividade

térmica (condutividade térmica da rede + condutividade térmica eletrônica) [8]. O elevado coeficiente Seebeck garante uma alta voltagem induzida, alta condutividade elétrica é necessária para minimizar a dissipação de energia via efeito Joule e a baixa condutividade térmica é necessária para criar gradiente de temperatura relevante [8, 10, 12]. Baixa condutividade térmica pode ser obtida através da minimização da condutividade térmica da rede e a otimização da condutividade térmica eletrônica [8-10].

Em geral, os parâmetros citados acima podem ser controlados através de estratégias tais como *phonon glass electron crystal* (PGEC) [22], dopagem [23-26], mecanismos de condução de múltipla banda e convergência de bandas eletrônicas [27], uso de nanoestruturas [28-30], confinamento quântico, superredes [31-34] e nanocompósitos [35]. A inclusão de fases secundárias também é um método efetivo de reduzir a condutividade térmica da rede. O uso de nanoestruturas pode reduzir significativamente a condutividade térmica sem aumento drástico da condutividade elétrica. Uma ou a combinação de mais estratégias podem ser utilizadas para melhoria dos parâmetros. Diversos estudos têm sido realizados para desenvolver geradores termoelétricos de alto desempenho incorporando nanoestruturas, melhoria das técnicas de crescimento dos materiais e a tentativa de eliminar o que causa problemas no transporte elétrico e térmico [36, 37].

2.2 Células fotoeletroquímicas (PEC)

A utilização da energia solar é outra forma eficiente de aliar produção de energia e meio ambiente. A energia do sol incidente na Terra é da ordem de 1000 TJ a cada segundo, disto aproximadamente 600 TW (cerca de 60%) pode ser aproveitado para conversão em energia elétrica [5]. Entretanto, o armazenamento da energia solar para futuro uso, quando o sol não está brilhando, ainda é um problema. Energia elétrica obtida da radiação solar pode ser armazenada através de centrais hidrelétricas reversíveis que nem sempre são geograficamente viáveis [38], ou baterias recarregáveis que requerem grande durabilidade e baixo custo. Uma rota alternativa de armazenamento de energia solar envolve a produção de gás hidrogênio combustível via a hidrólise da água. Este processo de hidrólise pode ser catalizado pela radiação solar. Os dispositivos que utilizam a radiação solar para realizar hidrólise da água são chamados “células solares fotoeletroquímicas”. O hidrogênio

obtido é armazenado em uma célula de combustível para geração de energia elétrica nos momentos de baixa incidência de radiação solar. Células solares fotoeletroquímicas têm o apelo de serem construídas a partir de diversos materiais sem necessidade de técnicas de alto custo ou complicadas.

A direta hidrólise fotoeletroquímica da água foi descoberta em 1972 por Fujishima e Honda [39], através da irradiação de luz ultravioleta (UV) em TiO_2 imerso em eletrólito. Figura 2 mostra um esquema básico do funcionamento de uma célula solar fotoeletroquímica com fotoanodo tipo “n”. As etapas independentes de oxidação da água e redução de H^+ ocorrem segundo as Equações 1 e 2, respectivamente.

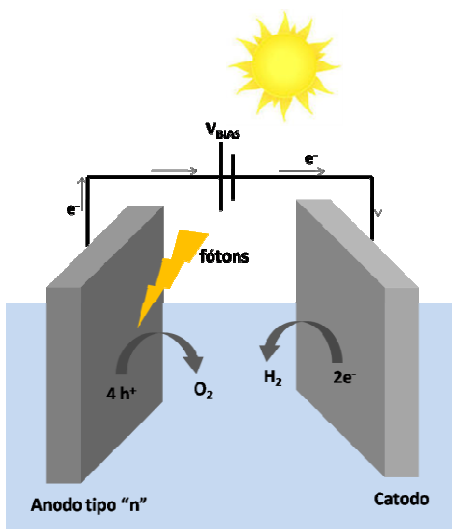
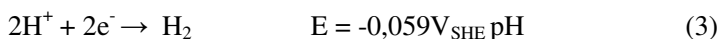
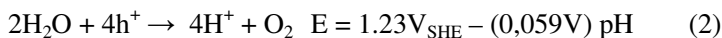


Figura 2: Esquema básico do funcionamento de uma célula fotoeletroquímica.

Fotoeletrodos de semicondutores têm sido fabricados através de pó do material já sintetizado [40, 41] ou diretamente sobre substratos condutores através de nitretação/sulfurização de metais e metais óxidos [42, 43]. Outras técnicas geralmente empregadas na fabricação dos fotoeletrodos são epitaxia de feixe molecular (MBE) [44], *RF magnetron sputtering*, deposição por vapor químico (CVD) e evaporação.

Fotoanodos constituídos de semicondutores tipo “n” geram oxigênio na interface fotoanodo/eletrólito. Portanto, é possível que a superfície do fotoanodo seja degradada. Fotocatodos consistem de semicondutores tipo “p” e geram hidrogênio na interface fotocátodo/eletrólito. Nos fotocátodos a possibilidade de degradação devido à oxidação é menor, entretanto, o número de semicondutores tipo “p” utilizados como fotocátodos é extremamente limitado. Alguns calcogenetos baseados em cobre, como CuGaSe_2 , exibem condutividade tipo “p” e são promessas para aplicações como fotocátodos [44]. O recobrimento de sua superfície com CdS, semicondutor tipo “n”, aumenta significativamente os valores de fotocorrente [45]. Esta é uma forma encontrada de aumentar os valores de fotocorrente de fotocátodos, o recobrimento de sua superfície com semicondutores tipo “n”, formando uma heterojunção p-n e alterando sua estrutura de banda [46]. Entre os semicondutores tipo “n”, está o calcogeneto Bi_2Se_3 , que têm se mostrado excelente candidato devido à abundância de seus estados de superfície e baixos valores de *gap* de energia [47-49].

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Compostos V_2VI_3 eletrodepositados

No gráfico da Figura 3 é possível ver o aumento do número de artigos científicos publicados sobre materiais termoelétricos, entre 1964 e 2016, segundo a base de dados do Web of Science. Em meados de 1990 começaram a ser estudadas as propriedades termoelétricas dos materiais dos grupos V–VI, subseqüentemente em filmes de Bi_2Te_3 e de bismuto puro. Em 1998, outros compostos binários V_2VI_3 , como o Bi_2Se_3 , também passaram a ser estudados. A eletrodeposição de SbTe e BiSbTe foi relatada em 2002 [50] e, um ano depois para o composto BiSeTe [51].

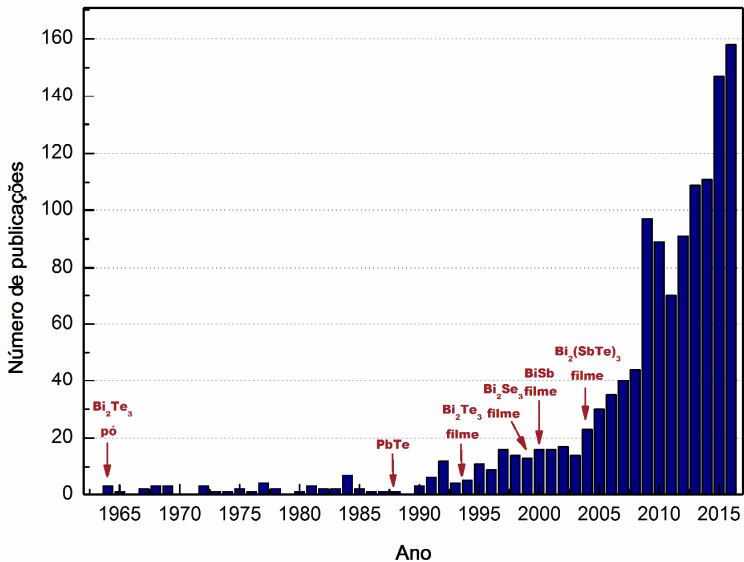


Figura 3: Estatística da evolução do número de artigos, com o passar dos anos relacionados com termoeletricidade. Fonte: base de dados da Web of Science.

Devido à baixa solubilidade dos compostos de bismuto e elementos calcogênios, o processo de eletrodeposição implica na sua dissolução em solução ácida [51]. As soluções ácidas mais usadas são:

HClO₄, H₂SO₄, HCl+NH₄F, HNO₃+H₃PO₄+etanol [52-54]. A eletrodeposição de filmes de compostos que contenham bismuto requer que a solução seja feita em sais de bismuto em comparação com o outro elemento a ser depositado [51]. Isso ocorre devido ao baixo coeficiente de difusão do bismuto comparado com calcogênios, o que limita o suprimento de íons. Para o crescimento, substratos inertes, que não sofrem ataque dos eletrólitos tais como níquel, ouro, platina, titânio e silício têm sido utilizados. Como Te é um elemento raro na crosta terrestre (0,001 ppm), comparado à Pt (0,005 ppm) e ao Au (0,004 ppm), eletrodepositar seus compostos torna-se caro. Assim, compostos como Bi₂Se₃ se mostram mais promissores e acessíveis.

3.2 Seleneto de Bismuto (Bi₂Se₃)

O Bi₂Se₃ é um composto com estrutura cristalina romboédrica (R3M) pouco abundante na natureza. Apesar de ser um semicondutor, o Bi₂Se₃ apresenta condução elétrica tipicamente semimetálica, devido à grande concentração de defeitos, como vacâncias de selênio, que deslocam o nível de Fermi para dentro da banda de condução. Como consequência, apresentam baixos valores de resistividade elétrica, em torno de 2 mΩ.cm [55] e condução do tipo “n” [56]. A estrutura romboédrica do Bi₂Se₃ é mostrada na Figura 4 em (a) formando um padrão hexagonal. O seleneto de bismuto, recentemente, foi reconhecido como um isolante topológico [57, 58]. Isolantes topológicos possuem propriedades volumétricas de isolantes de banda, no entanto, suas superfícies possuem comportamento condutor. Quando comparado a outros isolantes topológicos, como Bi_{1-x}Sb_x, o Bi₂Se₃ possui alto valor de gap invertido (cerca de 0,3 eV) e estrutura eletrônica superficial mais simples [59].

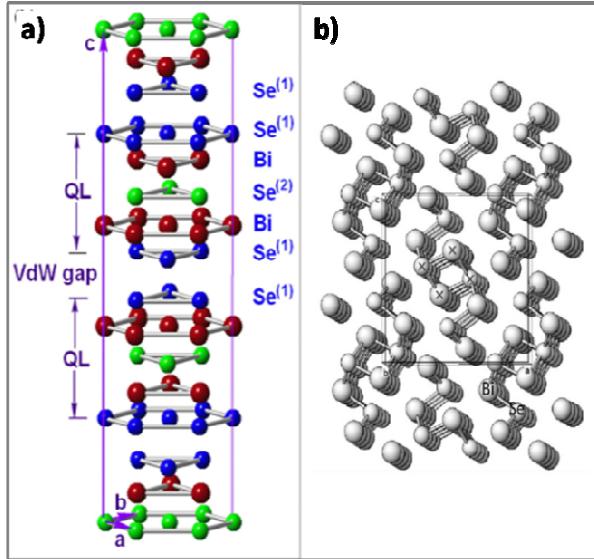


Figura 4: Em a) a estrutura romboédrica do Bi_2Se_3 , onde é possível ver as camadas quintuplas [60]. Em b) a estrutura ortorrômbica do Bi_2Se_3 [59].

O Bi_2Se_3 possui ainda outra fase cristalina, metaestável, que ocorre muito mais raramente na natureza. Esta fase tem simetria ortorrômbica, com grupo espacial Pnma , e com *gap* de energia entre 0,9 a 1,1 eV [61]. Esta fase ortorrômbica, está representada na Figura 4.2 (b), os três parâmetros de rede a, b e c possuem valores diferentes e são ortogonais entre si. Uma das razões da falta de informações sobre esta fase na literatura é a dificuldade de sintetizar amostras. Para produzir filmes de Bi_2Se_3 são normalmente utilizadas temperaturas elevadas que levam a formação da fase hexagonal [62]. Filmes crescidos pela técnica de eletrodeposição possibilitam o crescimento da fase ortorrômbica [59, 63], diferentemente dos filmes crescidos por outras técnicas. Além disso, a técnica de eletrodeposição permite crescer filmes com alto grau de rugosidade e, portanto, com grande área superficial, aumentando o potencial de aplicação deste composto em células solares fotoeletroquímicas e células fotovoltaicas eletroquímicas [64]. Trabalhos voltados para esta área mostraram que a dopagem de

amostras de Bi_2Se_3 permite a obtenção de valores mais altos de *gap* de energia [65, 66].

A fase romboédrica do Bi_2Se_3 possui estrutura cristalina composta por camadas intercaladas de selênio e bismuto e a cada cinco camadas constituídas por Se1-Bi-Se2-Bi-Se1 é formada uma camada quántupla (CQ). Os selênios dos extremos, indexados por Se1, estão em sítios com diferente simetria dos selênios internos, indexados por Se2. Quatro parâmetros de rede caracterizam essa estrutura, são eles o *a*, que é a distância entre os selênios ou bismutos de uma mesma camada; o *b* que é a distância entre as camadas de Se1 e Bi; o *b'*, a distância entre as camadas Se2 e Bi; e *b''* a distância entre as camadas quántuplas consecutivas, ou seja, entre Se1 e Se1. A repetição de três camadas quántuplas forma uma célula unitária do cristal. A altura é dada por um quinto parâmetro de rede, chamado *c*, onde $c = 6.b + 6.b' + 3.b''$. A interação entre as camadas quántuplas é fraca e se dá por forças de van der Waals entre os selênios externos Se1. Essas ligações fracas permitem que o cristal possa ser facilmente clivado ou esfoliado ao longo desses planos. Experimentalmente os valores de *a* e *c* são 4,135 e 28,615 Å, respectivamente.

Cristais de seleneto de bismuto têm sido sintetizados através das mais diversas técnicas, tais como *molecular beam epitaxy* (MBE) [67], *atomic layer epitaxy* [68], *hot-pressing method* [69], *pulsed layer deposition* (PLD) [60] e eletrodeposição [70] e em substratos como silício, SrTiO_3 , ITO, aço inox, SiO_2 , GaN, ZnSe e Au. A técnica de MBE propicia filmes de boa qualidade e alto grau de texturização [71]. Na Figura 5 a) uma imagem de Microscopia de Transmissão para uma amostra de Bi_2Se_3 crescida por esta técnica, sobre substrato de silício (111). Na imagem vê-se a estrutura de camadas altamente ordenada do Bi_2Se_3 . Em b) os terraços triangulares do Bi_2Se_3 em uma imagem de microscópio de tunelamento da superfície da amostra.

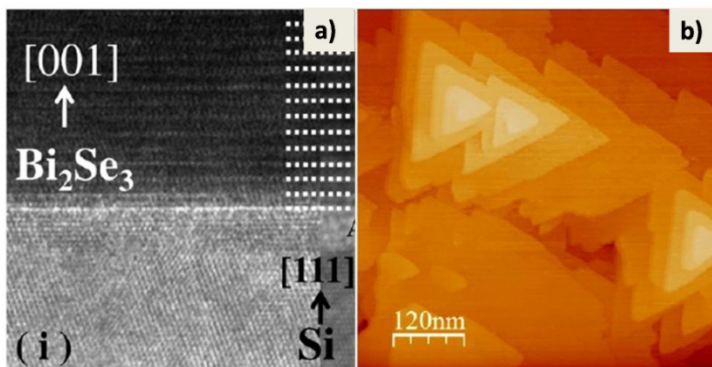


Figura 5: Em a) uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução para filmes de Bi_2Se_3 , crescidos por MBE, sobre substrato de silício [67]. Em b) uma imagem de microscópio de tunelamento do mesmo filme de Bi_2Se_3 [67].

São relatados na literatura valores de coeficiente Seebeck de $-20 \mu\text{V/K}$ a $-195 \mu\text{V/K}$ [21] para filmes de Bi_2Se_3 em fase hexagonal crescidos por diversas técnicas. Uma das formas utilizadas para aumentar o poder termoelétrico dos filmes é a dopagem. Através da dopagem, átomos de Mn [72], Sr [73] e Cu [74] foram introduzidos em filmes de Bi_2Se_3 de forma substitucional ou intersticial levando a valores maiores de coeficiente Seebeck.

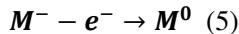
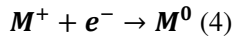
No entanto, para filmes crescidos pela técnica de eletrodeposição ainda existem poucos relatos de medidas de coeficiente Seebeck [70]. Isso é consequência, em partes, da dificuldade na realização de medidas elétricas em filmes sobre substratos, que podem causar sinais exurios de tensão durante a medida. Bem como, ao alto grau de porosidade e/ou rugosidade que filmes eletrodepositados podem apresentar. Em consequência disso, alguns autores têm voltado sua atenção para o controle das propriedades morfológicas de filmes de Bi_2Se_3 , visando crescer filmes mais compactos e cristalinos [65, 66, 70].

4. CONCEITOS FUNDAMENTAIS

4.1 A técnica de Eletrodeposição

A técnica de eletrodeposição consiste em crescer camadas por meio de reações químicas de oxidação ou redução. Para que isto ocorra é necessário que o substrato seja imerso em um meio, chamado de solução ou eletrólito, onde são diluídos os compostos a serem depositados. Depois de diluídos, os compostos se tornam íons solvatados que são íons cercados por moléculas de água formando ligações de dipolo.

As reações são induzidas quando é aplicada uma diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos, sendo um deles o substrato e o outro um contra-eletrodo. A diferença de potencial elétrico entre os eletrodos induz uma corrente elétrica entre a superfície do substrato e os íons diluídos no eletrólito e, portanto, o substrato deve ser um condutor. Estas reações de redução são representadas nas equações 3 e 4



onde M^+ e M^- representam um íon qualquer com seu respectivo estado de carga e “e” a carga de um elétron.

Os estágios iniciais de formação dos depósitos [75] seguem as etapas representadas na Figura 6. Os íons solvatados são transportados por difusão até as proximidades do substrato. Este transporte de íons pode ser gerado por um gradiente de concentração ou pelo campo elétrico aplicado. Nas proximidades da superfície do substrato, os íons recebem elétrons advindos do substrato, se tornando neutros eletricamente e se separando das moléculas de água. Nesta etapa o íon se torna um adátomo, isto é, um átomo neutro adsorvido na superfície do substrato. Estes adátomos são livres para se moverem pela superfície até se encontrarem com outros adátomos e formarem aglomerados. Esses aglomerados geram os núcleos de crescimento de onde o material irá crescer até se formar uma camada fechada.

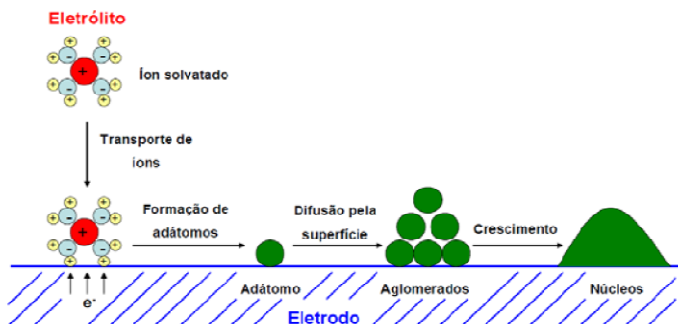


Figura 6: Ilustração do mecanismo de formação dos depósitos [76].

Este processo ocorre para a situação mais usual, quando o material do substrato é diferente do material que se deseja depositar. Entretanto, se o substrato utilizado for do mesmo material a ser depositado, as camadas crescem a partir da superfície não sendo necessária a etapa de formação dos núcleos de crescimento [75].

O eletrólito pode ser aquoso ou não-aquoso, dependendo das condições de deposição que se deseja, como temperatura de deposição. Eletrólitos aquosos utilizam água deionizada (H_2O) e dentre os não aquosos, destaca-se o uso do dimetilsulfóxido (DMSO) [77]. É possível controlar parâmetros do eletrólito tais como condutividade elétrica, pH, e etc, através da adição de outros reagentes ao eletrólito [78], o que conseqüentemente, leva a alterações nas propriedades das amostras produzidas.

Na eletrodeposição a complexação é utilizada quando se deseja isolar os íons no interior do eletrólito impedindo-os de formar ligações indesejadas, sejam elas entre si ou com outros íons [79]. No processo de complexação os íons são atraídos eletrostaticamente pelo complexante sem que haja transferência de elétrons entre o íon e a estrutura do complexante, isto é, sem que ocorram ligações entre eles.

Existem também reagentes, que quando adicionados ao eletrólito, atuam diretamente na morfologia das camadas, são conhecidos como agentes surfactantes ou tensoativos. São capazes de alterar as propriedades do eletrólito devido à sua predisposição de formar agregados chamados micelas [80]. Dentre os mais utilizados na eletrodeposição de compostos estão o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) [20, 69] e o lignossulfonato de sódio (SL) [81].

Existem algumas técnicas que podem ser utilizadas para obter informações sobre o eletrólito e a sua relação com a superfície do substrato. A voltametria cíclica é uma destas técnicas, onde um potencial na célula eletroquímica é ciclado entre dois valores com taxa de varredura fixa, permitindo a análise da corrente elétrica em ambos os regimes, anódico (correntes negativas) e catódico (correntes positivas). Os gráficos de I (corrente) vs. V (voltagem) são chamados de Voltamogramas e a utilização de curvas de voltametria permitem encontrar as reações eletroquímicas em função do potencial, indicando, por exemplo, quais os potenciais elétricos a serem utilizados no processo de deposição dos filmes.

Na Figura 7 é mostrado um voltamograma cíclico, no qual o potencial é aplicado desde zero a um valor qualquer negativo e retorna novamente a zero. Na região 1 ocorre um aumento exponencial da corrente elétrica indicando o início de uma reação de redução. Em seguida temos a diminuição da corrente elétrica devido ao surgimento de uma camada de depleção iônica, ou região de esgotamento de íons, nas proximidades do substrato. Na curva de volta (anódica) há um cruzamento das curvas formando o laço de nucleação. Por fim, as curvas se encontram novamente em 2.

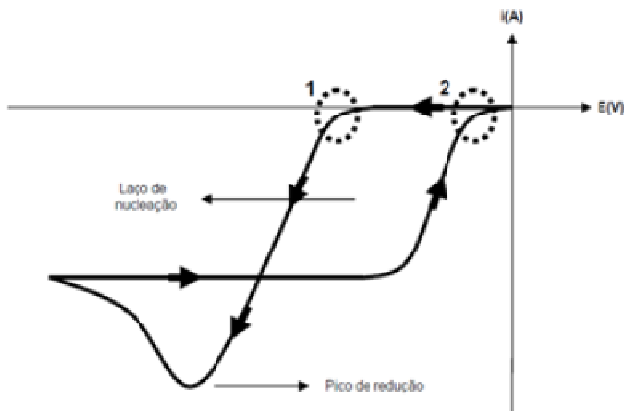


Figura 7: Voltamograma indicando o pico de redução e o laço de nucleação do material.

Na eletrodeposição de camadas utilizando um potencial de deposição fixo (potenciostático), usa-se uma célula eletroquímica com três eletrodos (como na Figura 8 (a)). São eles: eletrodo de trabalho - ET onde é fixado o substrato, o contato elétrico entre o substrato e o ET é feito geralmente com liga condutora de GaIn (24%In - 76%Ga); eletrodo de referência - ER e contra-eletródo - CT, geralmente platina por ser um material inerte. O único contato elétrico entre os três eletrodos é através do eletrólito. Um esquema da montagem do substrato no eletrodo de trabalho é mostrado na Figura 8 (b). O potencial do eletrodo de trabalho é controlado por um equipamento chamado potenciostato que controla a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência (geralmente posicionado próximo ao eletrodo de trabalho) a medida que aplica uma corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletródo. Neste trabalho foi utilizado um potenciostato AutoLab μ 302, da MetroOhm, e eletrodos de referência de calomelano saturados com KCl.

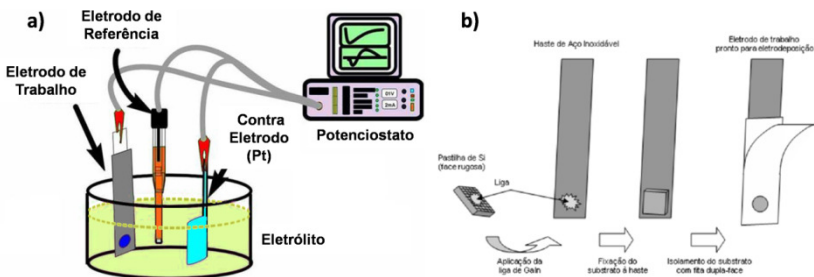


Figura 8: Em a) uma ilustração da célula eletroquímica convencional de três eletrodos utilizada para deposição, acoplada a um computador e a um potenciostato para aquisição de dados e controle do experimento. Em b) figura do esquema de montagem do eletrodo de trabalho - ET.

A eletrodeposição pode ocorrer principalmente em três diferentes formas: modo potenciostático, onde a corrente aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo é tal que mantenha constante a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência; modo galvanostático, onde a corrente aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo deve ser mantida constante; e por fim o modo potenciodinâmico ou por varredura de potencial, que consiste em aplicar, entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, uma rampa de potencial elétrico entre dois valores específicos E_i (potencial de início) e E_f (potencial final) ciclados continuamente inúmeras vezes, de modo a formar um ciclo.

Uma quarta forma de deposição é a chamada “deposição pulsada”, na qual o potencial/corrente é aplicado em forma de pulsos. Esses pulsos podem variar quanto ao valor (amplitude do pulso) e tempo de aplicação.

4.2 Origem da Fotocorrente

Uma célula fotoeletroquímica é uma junção formada entre um eletrólito e um semiconductor. Similar a uma junção do tipo metal-Schottky, ambos semiconductor e eletrólito geralmente possuem diferentes níveis de Fermi. Quando em contato, ocorre o emparelhamento dos níveis de Fermi originais do semiconductor e do

eletrólito. Além disso, o semicondutor passa a ter três regiões em seu interior, o *bulk*, a camada de difusão e a camada de depleção (ver Figura 9). Das três regiões, a camada de depleção é a que possui a maior concentração de portadores minoritários e se estende desde a interface semicondutor/eletrólito até o início da camada de difusão. Ao final da camada de difusão se localiza o *bulk* onde a concentração de portadores minoritários passa a ser mesma do semicondutor em seu estado normal sem estar em contato com o eletrólito.

Se uma junção (semicondutor tipo “n” - eletrólito) for iluminada por uma fonte de luz que tenha fótons com energia igual ou maior que o *gap* do semicondutor, cada fóton absorvido pelo material poderá excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução. Se essa excitação ocorrer na camada de depleção este elétron deve sentir um campo elétrico de aproximadamente 0,01 MV/cm. Este campo eletrostático força os elétrons fotogerados (portadores majoritários) a deixar a camada de depleção e se deslocarem em direção ao *bulk* do semicondutor. Da mesma forma, o buraco criado na banda de valência será forçado a deixar a camada de depleção e ir em direção à interface semicondutor-eletrólito (lado que é iluminado), conforme representado na Figura 9. Nem todos os portadores de carga, elétrons e buracos, se aniquilam mutuamente pois a concentração de portadores de carga majoritários depende da concentração de dopantes presente no semicondutor. Como a iluminação altera a concentração de portadores no semicondutor, nas proximidades da interface com o eletrólito, o resultado disto é um novo ajuste da energia de Fermi da junção. A concentração de portadores pode ser calculada pela equação

$$n_{\text{iluminação}} - n_{\text{escuro}} = (N_{\text{iluminação}} - N_{\text{escuro}}) \exp \left[\frac{(E_F - E_{\text{redox}}) - (E_F^* - E_{\text{redox}})}{KT} \right]. \quad (6)$$

Onde E_F é o nível de Fermi do semicondutor, E_{redox} o nível de Fermi do eletrólito, K constante de Boltzman, T a temperatura, N número total de portadores e E_F^* nível de Fermi da junção sob iluminação [82].

Nesta situação, se a célula fotoeletroquímica for conectada a um circuito externo, os elétrons fotogerados irão fluir através do circuito e uma fotocorrente será observada.

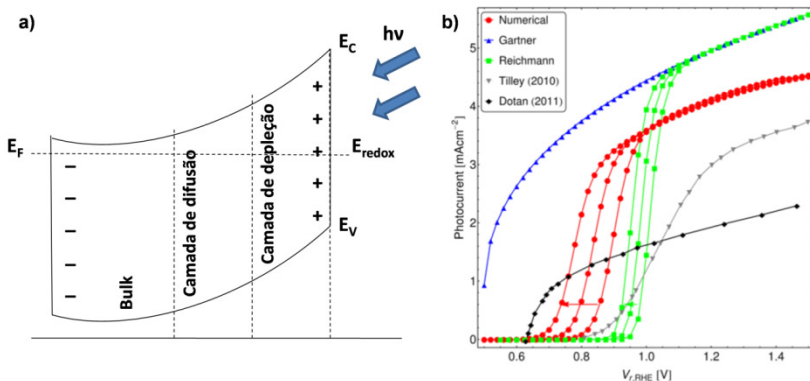


Figura 9: Em (a) representação de semiconductor tipo “n” em contato com eletrólito e sob iluminação solar. Em (b) curvas de fotocorrente, sob iluminação, para diferentes modelos teóricos incluindo o modelo de Gartner em azul.

A fotocorrente é gerada devido a formação de pares elétron-buraco tanto na camada de depleção quanto na camada de difusão. No entanto, somente cerca de 10 % dos portadores fotogerados na camada de difusão farão parte da fotocorrente [82, 83]. Isto ocorre pois, na camada de difusão as forças que previnem os portadores de se aniquilarem são devidas somente ao gradiente de concentração estabelecido devido aos portadores minoritários e, não são tão fortes quanto as forças produzidas na camada de depleção. Portadores fotogerados no *bulk* do material voltam a se recombinar porque não existe nenhuma força que previna isso.

4.2.1 Modelo de Gartner para fotocorrente

A magnitude da fotocorrente depende diretamente de três parâmetros, o número de portadores fotogerados, da mobilidade eletrônica destes portadores e de seu tempo de recombinação, que é o tempo de vida antes do par elétron-buraco se recombinar. O modelo de Gartner dá uma visão quantitativa dos processos que ocorrem no interior

do semiconductor quando iluminado. Os portadores fotogerados na camada de depleção tem quase 100 % de probabilidade de contribuir para a fotocorrente [82]. A equação que representa a fotocorrente devida a estes portadores é

$$J = qI_0(\exp^{-\alpha w} - 1). \quad (7)$$

Onde q é a carga elétrica, I_0 fluxo de fótons incidentes, α coeficiente de absorção e w largura da camada de depleção. Uma curva de fotocorrente sob iluminação para o modelo de Gartner é apresentada na Figura 9 (b) em azul.

O comprimento de difusão é a medida da distância que um portador viaja dentro do material antes de ser recombinado [82]. O comprimento de difusão se relaciona com a mobilidade dos portadores de carga através da equação

$$L = \left(\mu \frac{kT}{q} \tau \right). \quad (8)$$

Onde μ é mobilidade dos portadores no semiconductor e τ o tempo de recombinação. Esta relação indica que um semiconductor que possui alto comprimento de difusão tem grande mobilidade e/ou longo tempo de recombinação.

4.2.2 Centros de aprisionamento

Na interface de um semiconductor, devido a quebra de simetria de translação, podem ocorrer ligações químicas rompidas ou descompensadas, gerando sítios eletricamente carregados. Após iluminar uma junção, o portador fotogerado se desloca para a interface, podendo ocupar estes sítios carregados [83]. Elétrons fotogerados podem ficar momentaneamente presos nos sítios carregados positivamente, enquanto que buracos fotogerados podem ficar momentaneamente presos em sítios que estão carregados negativamente. Se isto acontecer a concentração de portadores fotogerados em cada face do semiconductor será menor que o número total gerado devido à iluminação. Estes portadores são liberados lentamente, gerando um atraso na fotocorrente,

isto é, uma fotoresposta lenta. Estes sítios carregados são conhecidos como centros de aprisionamento. Portanto, quando uma junção semicondutor-eletrólito é iluminada, a fotocorrente atinge valores máximos em tempos que podem ir de frações muito pequenas de segundos a alguns minutos, dependendo da quantidade de centros de aprisionamento presentes no semicondutor.

De fato, qualquer desordem que perturbe a periodicidade da rede cristalina do material pode agir como centro de aprisionamento. Imperfeições cristalinas tais como impurezas atômicas, sítios vazios (vacâncias), defeitos intersticiais (átomos posicionados em um sítio no qual não deveriam estar) e assim por diante promovem a redução do tempo de vida dos portadores minoritários. A distância que o portador fotogerado deve viajar até alcançar a face do material também interfere no seu tempo de vida. Quanto maior a área que o portador deve migrar, maior é a possibilidade de ficar preso.

5. METODOLOGIA

Substrato

O substrato escolhido foi silício, por dois principais motivos, um por possuir resistividade elétrica elevada, quando comparado a metais, possibilitando a realização de caracterização elétrica [84] e dois, utilizar um substrato compatível com as tecnologias e processos atuais de fabricação de dispositivos eletrônicos. Foi utilizado o silício (100) monocristalino, tipo “n” (resistividade elétrica da ordem de $10 \Omega \cdot \text{cm}$), com espessura em torno de $500 \mu\text{m}$ e baixa rugosidade (menor que $0,2 \text{ \AA}$). Para a eletrodeposição, foram cortadas peças de silício com dimensões de $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$. Antes da deposição, estas peças são imersas em ácido fluorídrico (5%) para a remoção do óxido nativo e passivação da superfície com hidrogênio. O contato elétrico no substrato foi feito através de liga líquida de gálio e índio (24 % In-76 % Ga). Os filmes possuem área de cerca de $0,5 \text{ cm}^2$, delimitada por uma máscara de fita adesiva.

Eletrólito Padrão

Os filmes foram eletrodepositados empregando-se eletrólito aquoso com $0,5 \text{ mM Bi}_2\text{O}_3$ (trióxido de dibismuto), $1,5 \text{ mM SeO}_2$ (dióxido de selênio), $1,0 \text{ M HClO}_4$ (ácido perclórico) e água deionizada. O eletrólito final possui volume de 100 ml e pH em torno de $0,5$. Nas etapas deste trabalho que utilizaram deposição pulsada, deposição sob agitação e adição de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB), $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, ao eletrólito, foi utilizado HNO_3 (ácido nítrico), substituído pelo HClO_4 (ácido perclórico) nas deposições que se submetia o eletrólito a aquecimento. Este procedimento requer utilização de ácido com ponto de ebulição maior que a temperatura de deposição. Devido a isto a escolha do HClO_4 com ponto de ebulição em torno de $203 \text{ }^\circ\text{C}$.

Eletrodeposição

Neste trabalho foi utilizado um potenciostato AutoLab $\mu 302$, da MetroOhm, e eletrodos de referência de prata/cloreto de prata e calomelano saturados com KCl. O potencial elétrico de deposição para todas amostras de Bi_2Se_3 foi de $-0,35 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, este valor foi pré estabelecido baseado em estudos anteriores [84].

Adição de surfactantes no eletrólito

O surfactante CATB tem sido utilizado para o crescimento uniforme de camadas de Sb_2Te_3 e Bi_2Te_3 , apresentando morfologia mais compacta e menos rugosa [20, 69]. Foram crescidos filmes em eletrólitos que contenham diferentes quantidades de CTAB, 0,5 mM e 1 mM e, a morfologia foi estudada.

Agitação do eletrólito durante a deposição

Manter o eletrólito em movimento (ou em agitação) desde o início do crescimento do filme impede a formação da camada de depleção iônica que se forma nas proximidades do substrato. A agitação do eletrólito foi produzida por uma barra magnética inserida no eletrólito. O controle da velocidade de rotação da barra foi feita por um agitador magnético. Foram crescidos filmes com diferentes velocidades de rotação de 10, 20 e 30 rpm.

Temperatura de deposição

Diferentes temperaturas de deposição foram utilizadas, de 23, 40 e 50 °C. O eletrólito foi aquecido por meio de uma chapa quente e sua temperatura determinada através de termômetro. Este aumento da temperatura do eletrólito foi empregado como uma tentativa de melhorar a morfologia dos filmes depositados, pois o aumento da temperatura do eletrólito aumenta a difusão dos íons no meio aquoso devido a uma redução da viscosidade, e ainda promove um aumento da cinética de reação na superfície do substrato, alterando o processo de crescimento. Outro motivo foi a tentativa de obter filmes em fase cristalina romboédrica, uma vez que as técnicas mais empregadas para o crescimento de filmes finos de Bi_2Se_3 utilizam altas temperaturas de deposição, na faixa de 100 a 400 °C, o que propicia os filmes crescerem nesta fase específica.

Deposição com potencial pulsado

A técnica de eletrodeposição utilizando pulsos de potencial, possibilita o crescimento de filmes uniformes e compactos [85], isto pois a utilização de intervalos de tempo sem deposição permitem a relaxação da estrutura cristalina dos depósitos, movimento dos adátomos na

superfície do eletrodo e a regeneração do eletrólito, evitando a formação de camadas de depleção de íons. Baseando-se nisto foram crescidos filmes por eletrodeposição pulsada com aplicação de pulsos com diferentes larguras. Foram aplicados pulsos de amplitude de $-0,35\text{V}$ e largura de pulso de $0,01$, $0,1$ ou 1 s.

Adição de dopante

Segundo a literatura, filmes de Bi_2Se_3 produzidos pela técnica de *hot-pressing* dopados com átomos de cobre, apresentam alterações evidentes nas propriedades elétricas e termoelétricas [74]; Neste trabalho foram crescidos filmes de Bi_2Se_3 com diferentes concentrações de cobre. Para isto, os filmes foram crescidos em eletrólitos padrão com a adição de pequenas quantidades de sais de cloreto de cobre (II) (CuCl_2). As diferentes quantidades de cobre adicionadas ao eletrólito foram de $0,03$, $0,06$, $0,12$, $0,25$, $0,50$ e 1 mM e, foi realizado um estudo do comportamento elétrico e fotoeletroquímico destes filmes.

Tratamento térmico

Filmes depositados pela técnica de eletrodeposição crescem preferencialmente na fase ortorrômbica. Sabe-se de trabalhos anteriores que é possível que filme crescidos em fase ortorrômbica sejam recristalizados para a fase hexagonal através de tratamento térmico [59]. Portanto, neste trabalho, filmes foram submetidos a tratamento térmico de $300\text{ }^\circ\text{C}$ e $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h em atmosfera de nitrogênio.

Medidas fotoeletroquímicas (PEC)

As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas na Universidade da Virginia (UVa), utilizando uma célula eletroquímica específica. O controle das medidas foi realizado através de um potenciostado BioLogic SP-150 e a luz solar simulada usada para as medidas foi obtida por um simulador Oriel Sol 1 A calibrado para a emissão de luz solar simulada padrão de $1,5$. Uma placa de Petri contendo uma presilha acrílica assegura que a superfície do filme de Bi_2Se_3 esteja para cima. Imersos no eletrólito também estão um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) e um contra eletrodo de platina (Pt), como mostrado na Figura 10 (a) Para estas medidas o potencial foi varrido entre 0 e $2,0$ V vs SCE, com uma taxa de varredura de 10 mV/s e a

iluminação ligada e desligada em intervalos de 5 s, através da abertura e fechamento manual do *shutter* da fonte de luz. O contato elétrico com o filme é realizado através de uma fita de cobre e, para que somente a superfície do filme fique exposta ao eletrólito, o substrato é completamente recoberto com fita Kapton, como pode ser visto no esquema da Figura 10 (b). O eletrólito utilizado contém 0,5 M de Na_2SO_4 com pH igual a 7. O filme é posicionado de forma que somente uma fina película do eletrólito cubra sua superfície, isto garante a minimização da perda de fótons por refração de um meio para o outro.

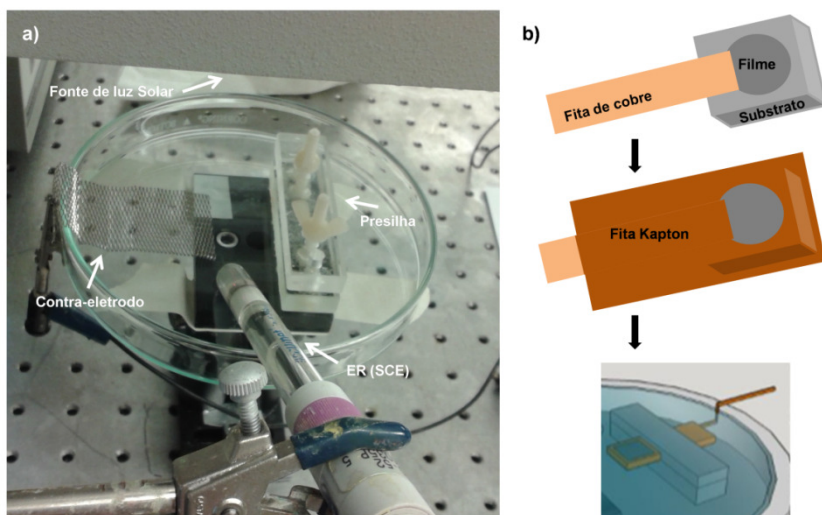


Figura 10: Em (a) imagem da célula eletroquímica e em (b) esquema de preparação dos filmes para a medida.

Medidas Elétricas

Para as medidas de resistividade elétrica foi empregado o método de medidas 4 pontas. Este método permite que as resistências parasitas sejam muito pequenas e assim, desprezadas no cálculo da resistividade elétrica. As curvas $I \times V$ são obtidas através de medida da diferença de

potencial aplicada sobre o filme. A corrente é aplicada a dois eletrodos e a tensão medida através dos outros dois eletrodos. A configuração utilizada para as medidas foi a 4 pontas quadrada, vantajosa por utilizar uma área menor e com isso uma sensibilidade maior.

A expressão para o cálculo da resistividade de filmes finos (finitos) utilizando a configuração 4 pontas é dada por

$$\rho = \frac{2\pi V}{\ln 2 I} t \quad (9)$$

onde t é a espessura do filme [86].

O LFFS possui um equipamento PPMS que permite realizar este tipo de medida, podendo variar a temperatura de 400 K a 2 K e o campo magnético de 0 a 9 T.

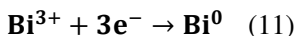
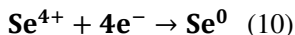
6. RESULTADOS

6.1 Morfologia de Filmes Finos de Bi₂Se₃

O controle da morfologia do filme eletrodepositado é de extrema importância. A morfologia desejada depende diretamente da finalidade para a qual os filmes serão utilizados. Neste capítulo são apresentados e discutidos resultados referentes ao controle da morfologia dos filmes utilizando diferentes metodologias. Tais metodologias envolvem adicionar surfactante ao eletrólito, manter eletrólito sob agitação constante durante a deposição, deposição dos filmes com eletrólito aquecido e, utilizar eletrodeposição pulsada.

6.1.1 Eletrólito Padrão

Buscando mapear as reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrólitos e comparar as diferentes metodologias, voltamogramas cíclicos com varredura de potencial partindo de 0 até -0,8 V foram realizados. Um voltamograma cíclico para um eletrólito padrão que contém 0,5 mM Bi₂O₃, 1,5 mM SeO₂ e 1,0 M HClO₄ obtido à temperatura ambiente é mostrado na Figura 11 (a). A curva da Figura 11 apresenta cinco picos no sentido de varredura catódico (sentido negativo de potencial) e um no sentido anódico (em direção a potenciais positivos). Estes picos indicam reações eletroquímicas de redução e de oxidação. Os picos de redução dos íons de Bi³⁺ e dos íons de Se⁴⁺ ocorrem em torno de -0,40 V e -0,55 V [55], respectivamente, segundo as Equações 10 e 11. Outros três picos catódicos menores são observados em torno de -0,50, -0,67 e -0,71 V, atribuídos a reações de reduções de selênio em outras formas aniônicas. O pico anódico ocorre em torno de -0,48 V e tem sido atribuído à re-deposição de bismuto em cima de uma camada fresca de selênio depositada em potenciais mais negativos [59].



Na Figura 11 (b) é apresentado um transiente de corrente elétrica de um filme crescido por eletrodeposição potencioestática com potencial

de $-0,355$ V vs. Ag/AgCl a temperatura ambiente (TA) em eletrólito padrão. A corrente de deposição se mantém constante em torno de $1,1$ mA/cm².

Os filmes apresentam grãos de formato “flores” e de grande rugosidade aparente, como pode ser visto pelas micrografias da Figura 11 (c). A microscopia de corte transversal mostra também que o filme não é compacto e nem homogêneo, com espessura irregular devido ao formato dos grãos.

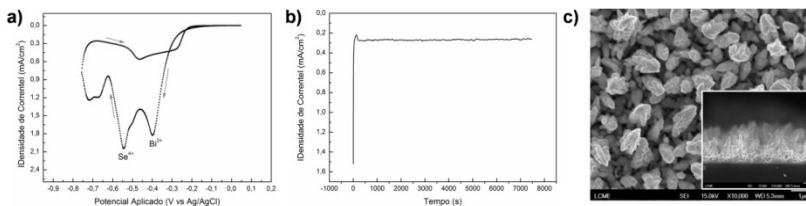


Figura 11: Em a) voltametria para o eletrólito padrão sobre substrato de silício. Em b) transiente de corrente e em c) micrografias de superfície e no detalhe o corte transversal de um filme crescido por eletrodeposição potencioestática sobre substrato de silício, a temperatura ambiente em eletrólito padrão.

6.1.2 Adição de surfactantes no eletrólito

A adição de surfactantes em eletrólitos aquosos reduz as tensões superficiais nas proximidades das interfaces, permitindo que o eletrólito se espalhe de modo mais homogêneo nos contornos da amostra durante o crescimento, levando ao crescimento de camadas mais uniformes. O surfactante brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) tem sido utilizado para o crescimento uniforme de camadas de Sb_2Te_3 e Bi_2Te_3 , apresentando morfologia mais compacta e menos rugosa [20, 69]. Este composto possui uma cadeia longa de carbonos, dificultando a incorporação nos filmes devido à baixa difusividade, evitando a introdução de impurezas e dopantes nas amostras [87], e portanto foi escolhido para ser utilizado neste trabalho.

Para o crescimento dos filmes na presença de surfactante foram preparados dois eletrólitos com diferentes quantidades de CTAB, um com $0,5$ mM e outro com 1 mM. Os filmes foram crescidos por

eletrodeposição potenciostática com potencial de $-0,355$ V vs. Ag/AgCl. Na Figura 12 (a) são apresentados os transientes de corrente elétrica durante o crescimento de duas amostras, uma utilizando o eletrólito com $0,5$ mM de CTAB e outra com 1 mM de CTAB. As correntes de deposição não se alteram com a presença de CTAB, permanecendo em torno de 110 μ A em ambas deposições. Os filmes apresentaram baixa aderência e em alguns casos descolamento.

Na Figura 12 (b) são apresentados os difratogramas obtidos com os filmes crescidos com CTAB onde é observado padrão amorfizado, com a presença de dois picos pouco intensos, correspondendo aos planos cristalinos (121) e (002) da fase ortorrômbica (Pnma). Os picos de difração ficam ainda menos intensos quando concentrações maiores são utilizadas, como mostrado em vermelho na Figura 12 (b). Isso indica que a coerência entre os planos atômicos fica cada vez menor, o que pode ser atribuído a incorporação de cadeias do surfactante nos interstícios atômicos durante o crescimento.

Micrografias da superfície (FE-SEM) de ambos os filmes podem ser observadas na Figura 12 (c) e (d). O aspecto dos grãos é completamente diferente do encontrado em amostras de Bi_2Se_3 utilizando o eletrólito padrão (Figura 11 (b)). Neste caso a morfologia é do tipo granular, com diâmetros de até 1 μ m, com lamelas aflorando na superfície irregularmente distribuídas. Aumentando a concentração de CTAB a uniformidade em espessura é reduzida ainda mais, surgindo ilhas de material sobre o substrato. Na micrografia de corte transversal mostrada no *inset* da Figura 12 (d) vê-se que a amostra possui espaços vazios entre o substrato e o filme, consequência do descolamento da camada, indicando uma baixa aderência dos filmes crescidos com surfactante sobre o substrato de silício. De modo geral, a utilização de CTAB não leva a um melhoramento significativo da morfologia dos filmes.

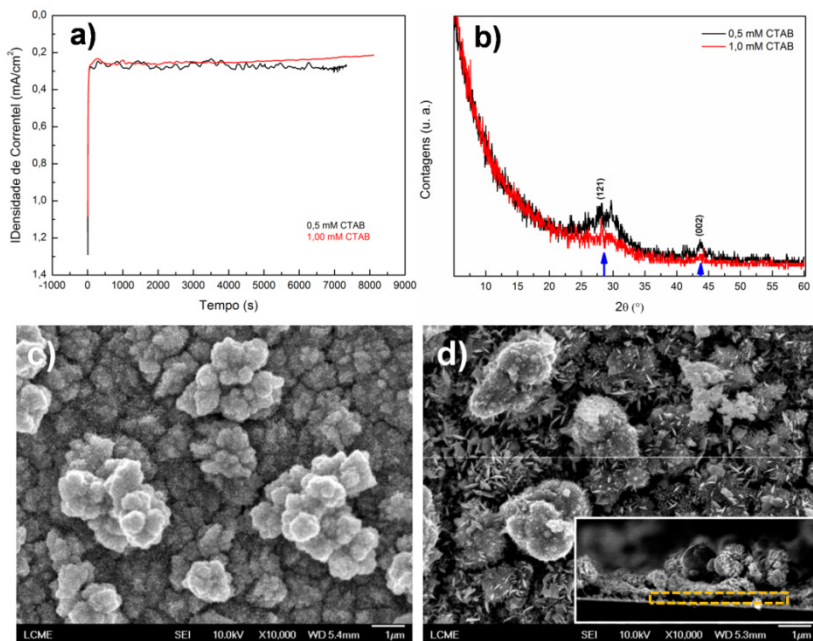


Figura 12: Em a) transientes de corrente e em b) difratogramas para filmes crescidos com 0,5 e 1 mM de CTAB, em preto e vermelho, respectivamente. Em c) micrografia da superfície (FE-SEM) dos filmes crescidos com 0,5 mM de CTAB e em d) para filmes crescidos com 1 mM de CTAB. No *inset* da figura micrografia de corte transversal do filme com pontilhado amarelo dando ênfase aos espaços vazios.

6.1.3 Utilização de agitação do eletrólito durante a deposição

A existência de uma camada de depleção de íons nas proximidades da interface eletrodo/eletrólito pode levar a um crescimento limitado por transporte de massa, onde a difusão de íons através dessa camada pode privilegiar o crescimento de camadas anisotrópicas com alta rugosidade. Uma solução simples para este tipo de problema é a introdução de agitação mecânica no eletrólito levando a um regime de transporte de íons governado por convecção e não mais por difusão. A agitação mecânica pode ser introduzida de diversas

maneiras, como um RED (*rotating disk electrode*), via borbulhamento de gases ou ainda via agitação do eletrólito por uma barra magnética. Manter o eletrólito em movimento (ou em agitação) desde o início do crescimento do filme impede a formação da camada de depleção que se forma na interface depósito/eletrólito, favorecendo o crescimento de filmes mais compactos e menos rugosos.

Filmes finos foram crescidos utilizando o potencial de $-0,355$ V vs. Ag/AgCl e com o eletrólito sendo mantido sob agitação, via a utilização de uma barra magnética imersa no eletrólito, cuja rotação é induzida por um ímã rotativo externo. Foram utilizadas as seguintes velocidades nominais de rotação/agitação: 10, 20 e 30 rpm.

O efeito da agitação na remoção da camada de depleção iônica é constatado pela ausência da queda de corrente nos momentos iniciais dos transientes de deposição (resultado omitido). Durante a deposição os valores de corrente flutuam levemente e apresentam uma dependência praticamente linear com a velocidade de rotação/agitação, como pode ser visto na Figura 13 (a). Visualmente observou-se que existe um limite de velocidade de rotação/agitação do eletrólito, a partir da qual, valores maiores levam ao surgimento de instabilidades como turbulência no interior do eletrólito.

Nos difratogramas dos filmes crescidos sob agitação, mostrados na Figura 13 (b), é observada uma independência da estrutura cristalina com a velocidade de rotação/agitação, apresentando em todos os casos padrões policristalinos da fase ortorrômbica e sem crescimento preferencial. Alterações significativas foram encontradas na morfologia dos filmes quando depositados com agitação. Na Figura 13 (c) e (d) são apresentadas micrografias de superfície (FE-SEM) de filmes crescidos com velocidades de agitação de 20 e 30 rpm, respectivamente. Nas micrografias vê-se claramente a redução das estruturas tipo “flores” e o aspecto granular mais compacto dos filmes com o aumento da velocidade de agitação.

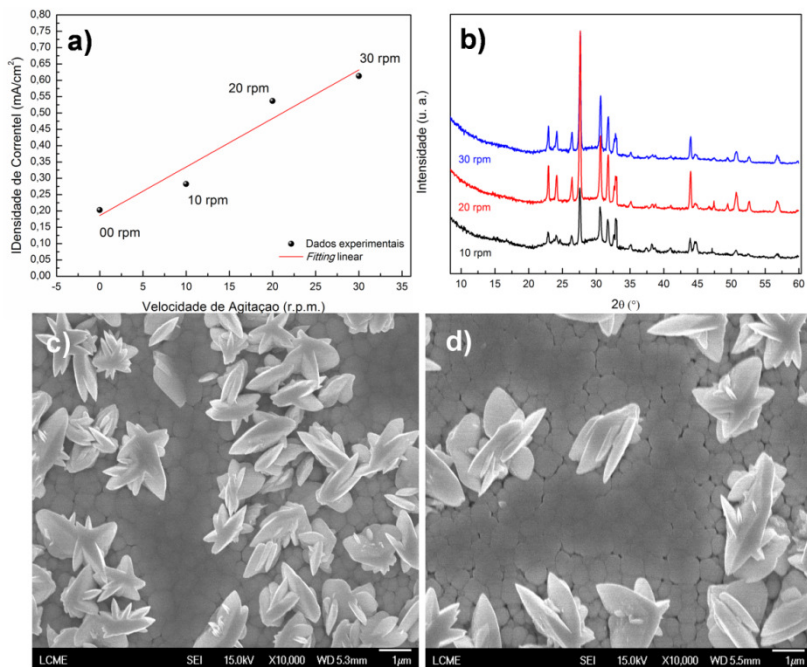


Figura 13: Em a) corrente de deposição para as diferentes velocidades de agitação de 10, 20 e 30 rpm e em vermelho *fitting* linear dos dados. Em b) difratogramas para os filmes crescidos com velocidades de agitação de 10 rpm em preto, 20 rpm em vermelho e 30 rpm em azul. Micrografias de superfície (FE-SEM) dos filmes crescidos sob c) 20 e d) 30 rpm.

6.1.4 Temperatura de deposição

Outras técnicas empregadas no crescimento de filmes finos de Bi_2Se_3 , como MBE [71] e PLD [62] utilizam altas temperaturas de deposição, entre 100 e 400 °C, propiciando o crescimento na fase hexagonal. Para obter filmes em fase hexagonal através da técnica de eletrodeposição uma idéia é utilizar eletrólito aquecido. No caso da técnica de eletrodeposição o aumento da temperatura do eletrólito, além de elevar a temperatura de deposição, aumenta a velocidade de difusão dos íons no meio aquoso, aumentando a corrente de deposição e consequentemente alterando o processo de crescimento de filmes.

Filmes foram crescidos utilizando um potencial de $-0,355$ V vs. Ag/AgCl e em diferentes temperaturas de deposição/eletrólito. O eletrólito foi aquecido por uma chapa quente enquanto a temperatura foi monitorada por um termômetro inserido no eletrólito. Foram utilizadas três temperaturas de deposições, TA - Temperatura Ambiente (~ 23 °C), 40 e 60 °C.

Na Figura 14 (a) os voltamogramas mostram que os dois principais picos de redução, do Bi^{3+} e do Se^{4+} , se aproximam conforme a temperatura aumenta. Em temperaturas maiores, 40 e 60 °C, os picos em potenciais mais negativos e o pico em torno de $-0,5$ V desaparecem. O aquecimento do eletrólito resulta em valores maiores de corrente elétrica dos picos de redução e também da corrente estacionária de deposição, como pode ser visto na Figura 14 (b). Este aumento na corrente de deposição é devida tanto ao aumento da mobilidade dos íons no eletrólito, como ao aumento da cinética de reação na superfície do eletrodo de trabalho, uma consequência do aumento da energia térmica. O transporte mais rápido de íons aumenta a taxa de deposição reduzindo o tempo total do processo. Filmes crescidos a 60 °C apresentaram correntes de deposição de até $1,1$ mA/cm². Uma complicação da deposição com aquecimento do eletrólito é a constante evaporação da água, exigindo constante reposição de água deionizada no eletrólito e a espera do reequilíbrio da temperatura.

Micrografias da superfície dos filmes crescidos em temperaturas de 23, 40 e 60 °C são apresentadas na Figura 14 (c), (d) e (e) respectivamente. No *inset* das imagens são mostradas as micrografias de corte transversal. Nas imagens é possível ver a clara alteração da morfologia das amostras quando estas são crescidas em diferentes temperaturas. Com eletrólito a 60 °C, a superfície possui grãos em formato de “espículas” e, do corte transversal observa-se uma estrutura mais fechada e uniforme que em amostras depositadas em temperaturas mais baixas, que apresentam claramente estruturas mais rugosas.

Os difratogramas obtidos para filmes crescidos em diferentes temperaturas podem ser vistos na Figura 14 (f). Todos filmes crescem na fase ortorrômbica apresentando uma leve orientação preferencial de crescimento, ao longo dos planos (002), quando comparado com o padrão de difração do pó.

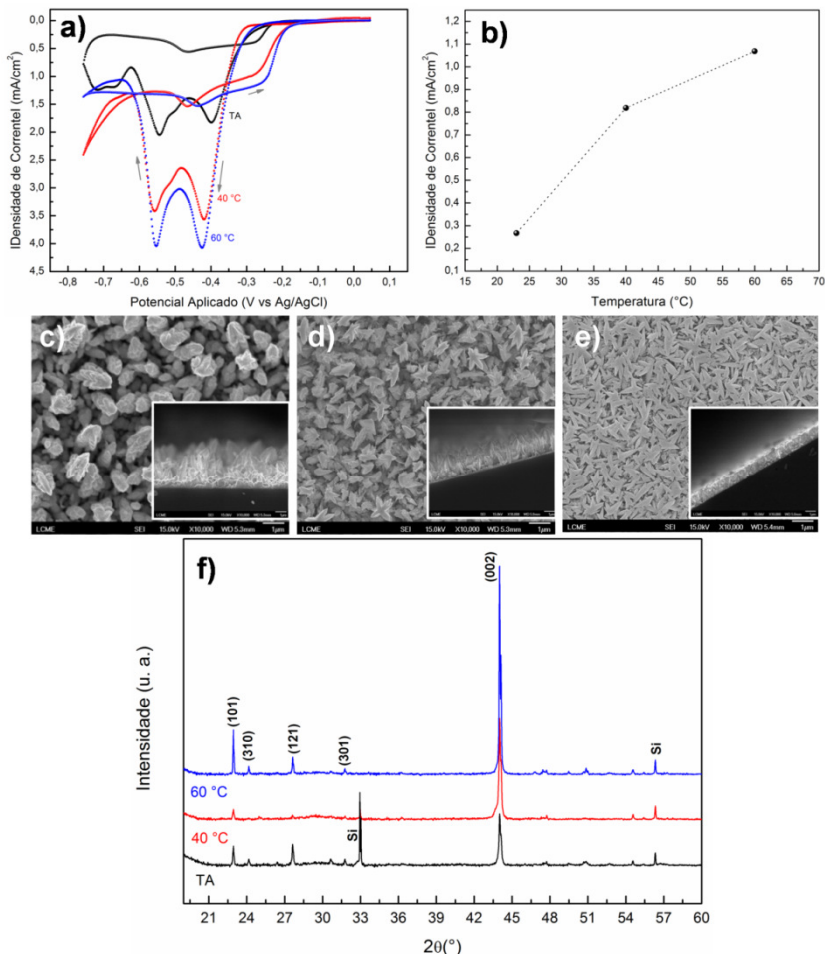


Figura 14: Em a) voltamogramas do eletrólito em diferentes temperaturas e em b) a relação entre corrente de deposição e temperatura do eletrólito. Micrografias da superfície dos filmes crescidos em c) TA, d) 40 °C e e) 60 °C, no inset micrografias de corte transversal dos mesmos filmes. Em f) difratogramas dos filmes crescidos em diferentes temperaturas. Os planos atômicos da fase ortorrômbica estão indicados nos difratogramas.

6.1.5 Deposição com potencial pulsado

A técnica de eletrodeposição utilizando pulsos de potencial, possibilita o crescimento de filmes uniformes e compactos [85], isso pois a utilização de intervalos de tempo sem deposição permitem a relaxação da estrutura cristalina dos depósitos, movimento dos adátomos na superfície do eletrodo e a regeneração do eletrólito, evitando a formação de camadas de depleção de íons [88].

Filmes foram crescidos por eletrodeposição pulsada utilizando pulsos de amplitude de $-0,355\text{ V vs. Ag/AgCl}$, com diferente largura de pulsos de 0,01, 0,1 e 1 s. Durante o intervalo entre os pulsos o eletrólito é mantido em 0 V vs. Ag/AgCl . Na Figura 15 (a) é apresentado um comparativo dos transientes de corrente para filmes depositados com pulsos de 0,1 e 1 s. É possível ver que a intensidade de corrente das deposições independe da largura dos pulsos. Na Figura 15 (b) são mostrados pulsos de corrente retirados de um mesmo transiente de deposição, mas em diferentes instantes, 8, 50 e 90 % do tempo total de deposição. Mostrando que a corrente máxima do pulso aumenta com o tempo de deposição, mas satura para valores próximos, independente do tempo, como é esperado para um processo de deposição limitado por transporte de massa, onde a rugosidade da camada aumenta com o tempo.

Ainda na Figura 15 são mostradas imagens de microscopia eletrônica da superfície dos filmes eletrodepositados com as diferentes larguras de pulsos de potencial. O filme depositado com pulsos mais longos, Figura 15 (c), apresenta morfologia muito parecida com os filmes crescidos no modo potencioestático, isto é, com grãos com formato de "flores". Pulsos longos devem levar a uma situação semelhante à deposição constante, pois o tempo do pulso é suficiente para a nucleação e coalescência sobre o substrato e para a formação de uma camada de depleção de íons. Na imagem da Figura 15 (d), para o tempo do pulso de 0,1 s não há alterações significativas, comparado à amostras crescidas com pulsos de 1 s. Utilizando pulsos de mais curta duração como 0,01 s (Figura 15 (e)), observa-se a alteração do formato dos grãos para "espículas". Entretanto, todos filmes crescidos com potencial pulsado apresentam aspecto pouco fechado.

A estrutura cristalina dos filmes estudada por meio de difratometria de raios X é apresentada nos difratogramas na Figura 15 (f). Independente da largura do pulso aplicado os filmes crescem em fase ortorrômbica. A redução da largura dos pulsos induz uma leve alteração na orientação preferencial dos filmes, tornando o pico (002) mais intenso.

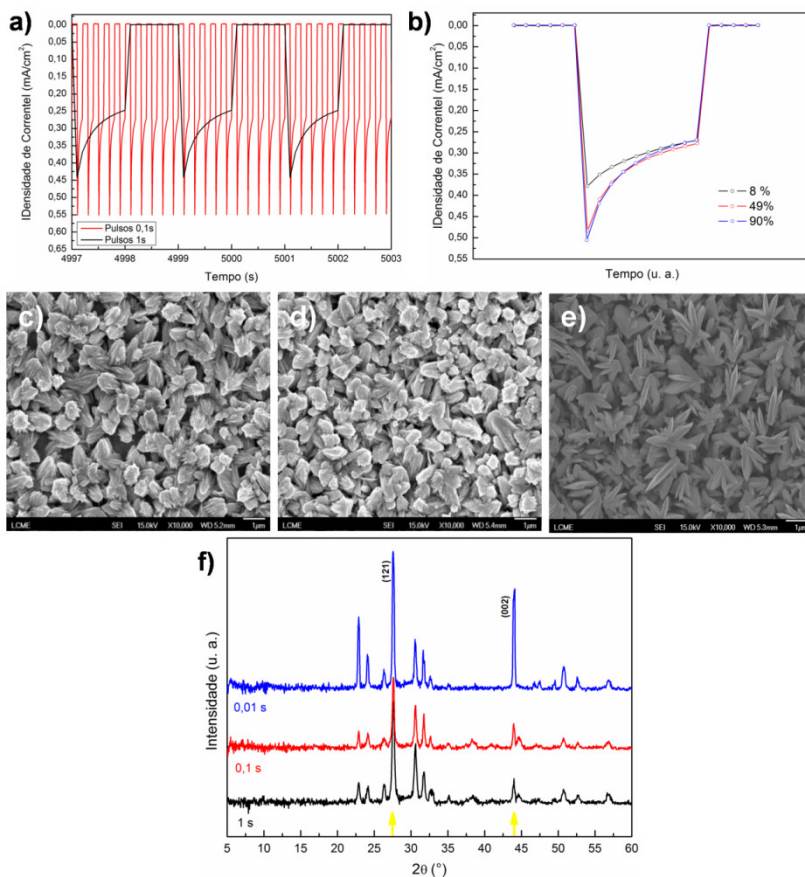


Figura 15: a) Transientes de corrente para eletrodeposição pulsada com amplitude de pulso de 1s, em preto e 0,1 s, em vermelho. Em b) pulsos de 1 s nos instantes de 8, 50 e 90 % do tempo total de deposição. Micrografias dos filmes crescidos com pulsos de c) 1s, d) 0,1 s e e) 0,01 s. Em f) difratogramas

de raios X para filmes crescidos com pulsos de 0,01 s em azul, 0,1 s em vermelho e 1 s em preto. Setas em amarelo representam a posição dos picos (112) e (020) segundo a ficha cristalográfica padrão ICSD 01-077-2016 para a fase ortorrômbica.

6.1.6 Deposição com aquecimento e agitação do eletrólito

A análise dos resultados obtidos até aqui, indica que unir os procedimentos que levam aos melhores resultados, como os de agitação do eletrólito e aumento da temperatura de deposição, pode propiciar filmes mais compactos, homogêneos e com menor rugosidade.

Filmes foram crescidos em um eletrólito aquecido a 60 °C e submetido a agitação magnética com velocidade de rotação de 10 rpm. Na Figura 16 são mostradas micrografias para um filme eletrodepositado nas condições citadas acima e utilizando potencial de deposição de -0,355 V vs. Ag/AgCl. Na superfície mostrada na Figura 16 (a) é possível analisar a morfologia do filme, onde fica claro o aspecto fechado e pouco rugoso do filme. Na Figura 16 (b) é mostrada uma micrografia de corte transversal da amostra, nela é possível ver o aspecto compacto dos grãos de Bi₂Se₃. Destas imagens é possível ver que o tamanho aparente dos grãos é menor que o de filmes depositados com eletrólitos sob aquecimento de 60 °C mas sem agitação (ver Figura 14 (e)). A redução aparente do tamanho de grão é resultado de ambos, aumento da taxa de deposição e do aumento da temperatura. Altas taxas de deposição podem resultar em grãos de tamanho menor, devido ao curto tempo de difusão e conformação dos adátomos na superfície do substrato, aumentando também a formação de defeitos [89]. No entanto, aumentando a temperatura de deposição, aumenta-se a mobilidade dos adátomos na superfície, que possibilita o crescimento de grãos maiores, implicando em uma competição entre taxa e mobilidade. Entretanto, os resultados mostram uma redução do tamanho de grão, sugerindo que a taxa tem maior impacto, o que ocorre pois o aumento da temperatura não é suficiente para alterar significativamente a mobilidade dos adátomos. O crescimento de grãos menores e menos anisotrópicos suprime a formação de estruturas dendríticas, levando a camadas mais organizadas, uniformes, planas e compactas.

Imagens de AFM foram utilizadas para uma análise quantitativa da rugosidade dos filmes. A imagem de AFM apresentada na Figura 16 (c) permite a comparação entre imagens de morfologia (SEM) e topografia (AFM). Na imagem de AFM é mais difícil identificar detalhes do filme, tais como contorno de grão, no entanto é possível retirar o valor da rugosidade média quadrática do filme. O valor encontrado foi 49,2 nm e está abaixo do valor de rugosidade de filmes produzidos em trabalhos anteriores do mesmo grupo [59].

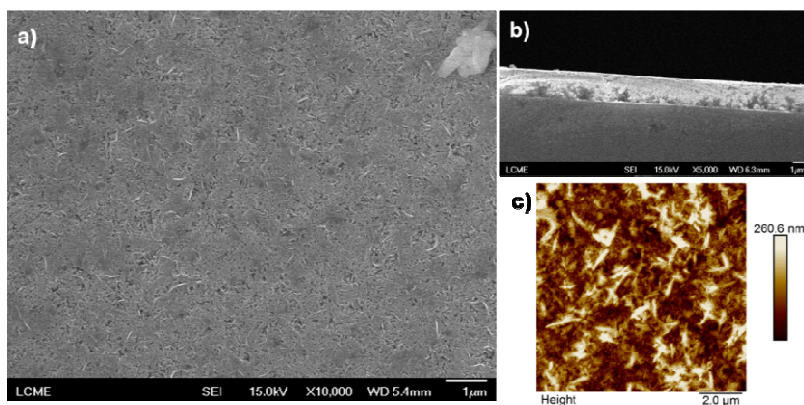


Figura 16: Micrografias, com ampliação de 10000 x, de filme crescido com eletrólito aquecido a 60 °C, e agitado a 10 rpm. Em a) micrografia da superfície do filme e, em b) de corte transversal. Em c) imagem de AFM em modo contato para o filme.

O difratograma de um filme depositado em 60 °C e com agitação é apresentado na Figura 17 (a). Os filmes apresentam padrão policristalino com leve direção de crescimento ao longo dos planos (002) da fase ortorrômbica. Em torno de 29 e 44° os picos largos não correspondem a nenhum pico da fase ortorrômbica, mas podem ser indexados como o (015) e (110) da fase hexagonal, que ocorrem em posições muito próximas segundo o padrão cristalográfico ICSD 00-033-0214. Isso indica que o aquecimento e agitação do eletrólito durante o crescimento do filme pode induzir o crescimento de grãos na fase hexagonal. Da relação de Debye-Scherrer sabe-se que a largura de meia altura de um pico é inversamente proporcional ao tamanho de grão e,

portanto, que os grãos que crescem em fase hexagonal têm tamanho menor que os grãos da fase ortorrômbica. No *inset* da Figura 17 (a), é mostrado o difratograma na configuração rasante (*Grazing Incidence*) da mesma amostra que na Figura 17 (a) confirmando que a largura do pico em 29° é devida ao tamanho de grão e não a quantidade de material.

A presença da fase romboédrica nos filmes também é evidenciada por espectros de Raman - ver Figura 17 (b). Quatro picos característicos podem ser vistos no espectro, cujas posições são 128,4, 157,2, 173,1 e 252,3 cm^{-1} determinadas por ajuste Lorentziano, identificado na figura. Os três primeiros picos podem ser indexados como os modos vibracionais E_g^2 , A_1^3 e A_{1g}^2 da fase romboédrica do Bi_2Se_3 , com um pequeno deslocamento de 2,5 cm^{-1} em comparação com valores da literatura [90, 91] (ver Tabela 1). O deslocamento se deve à presença de uma fase romboédrica com organização cristalina pobre nos filmes, como esperado. O pico largo em 252,3 cm^{-1} pode ser atribuído ao alongamento das ligações entre átomos de Se que compõe o octaedro do topo da estrutura hexagonal, também chamado de modo vibracional 2D - H [91-93].

	$E_g^2 (\text{cm}^{-1})$	$A_1^3 (\text{cm}^{-1})$	$A_{1g}^2 (\text{cm}^{-1})$
Bi_2Se_3	128.9	157.2	172.2
Literatura [90]	131.5	160.0	174.5

Tabela 1: Posição picos Raman obtidas para filmes deste trabalho e de dados da literatura.

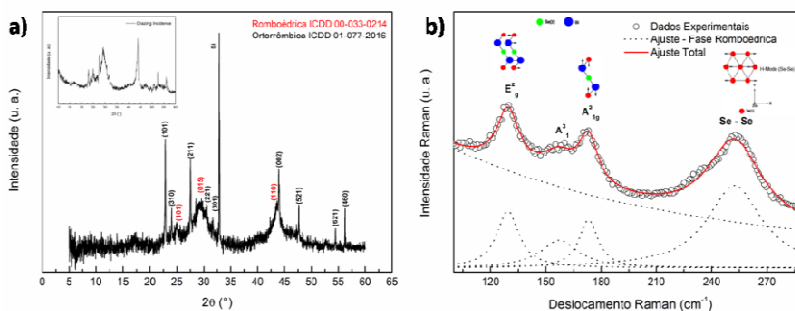


Figura 17: Em a) difratograma para o filme crescido com eletrólito aquecido a 60 °C e agitado a 10 rpm, com picos da fase romboédrica, indexados em vermelho e em preto picos da fase ortorrômbrica. No *inset* da figura difratograma do filme medido na configuração *Grazing Incidence*. Em b) espectro de Raman na região de 100-290 cm^{-1} . Do ajuste Lorentziano, a linha contínua representa o ajuste total e as linhas tracejadas os picos individuais.

6.1.6.1 Morfologia em diferentes espessuras

A análise da morfologia e estrutura cristalina de depósitos com diferentes espessuras permite compreender melhor o processo de crescimento destes filmes. Cargas eletrodepositadas de 0,2, 0,5 e 1,0 C/cm^2 levam a filmes com espessuras de 135, 270 e 540 nm, respectivamente. Filmes com espessura de 135 nm apresentam depósitos que não cobrem toda a superfície do substrato, sem formar uma camada contínua, como pode ser visto pela figura 18 (a). O difratograma de um filme com 135 nm, mostrado na Figura 19 (a), não apresenta picos de difração sugerindo baixa cristalinidade. Para filmes com 270 nm ocorre a formação de um filme contínuo através da coalescência dos grãos, como na Figura 18 (b), embora alguns buracos e porosidade possam ser encontrados. Picos de difração são vistos no difratograma da Figura 19 (a), com aspecto ligeiramente nanocristalino, destacando-se dois deles, em 29 e 44 ° indexados como fase romboédrica. Uma pequena contribuição em 23 ° pode ser atribuída à fase ortorrômbrica. Para filmes com espessura de 540 nm (cuja morfologia é mostrada na Figura 18 (c)), a completa cobertura da superfície do substrato é obtida, e o número de buracos parece diminuir em comparação com filmes de 230 nm. No

inset da Figura 18 (c) é apresentada a imagem da seção transversal, indicando que as camadas têm estrutura compacta.

Estes dados mostram que no início do processo de crescimento são formados pequenos grãos, possivelmente nanocristalinos, com estrutura romboédrica. Em certo momento, próximo a espessuras de 540 nm ocorre um processo de renucleação, onde os novos grãos apresentam majoritariamente fase ortorrômbica, como na Figura 19 (a). Isto indicaria que nos estágios iniciais de crescimento a estrutura romboédrica do Bi_2Se_3 é cineticamente favorecida. No entanto, com o aumento da espessura, estresse interno é acumulado no interior dos filmes, causando uma transição para a estrutura ortorrômbica. A imagem de AFM apresentada na Figura 18 (d) fornece o valor de rugosidade média quadrática de 56,6 nm para o filme com 540 nm. Este valor é muito próximo do valor encontrado para filmes com 1080 nm.

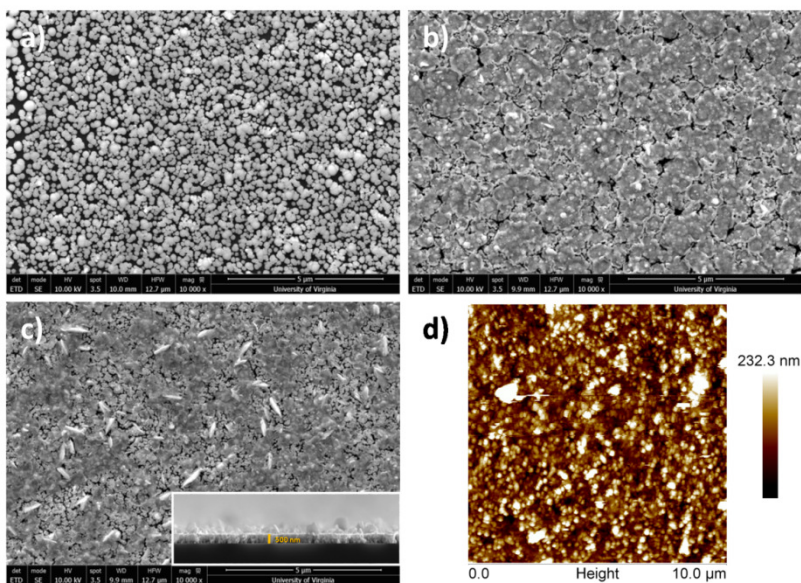


Figura 18: Micrografias da superfície de filmes com espessura de a) 135 ; b) 270 e c) 540 nm. Em d) imagem de AFM no modo contato de um filme com 540 nm.

Em medidas Raman para filmes com 540 nm, Figura 19 (b), podem ser visualizados os dois picos indexados como os modos vibracionais E_g^2 e A_{1g}^2 da fase romboédrica do Bi_2Se_3 , em 129,9 e 173,9 cm^{-1} , respectivamente. Suas posições são muito próximas aos valores para o bulk (ver Tabela 1). Há ainda a presença do pico em 252,3 cm^{-1} atribuído ao modo 2D - H dos átomos de Se, enquanto que, o modo vibracional A_1^3 visto anteriormente para filmes de maior espessura, 1080 nm, não é visto neste espectro.

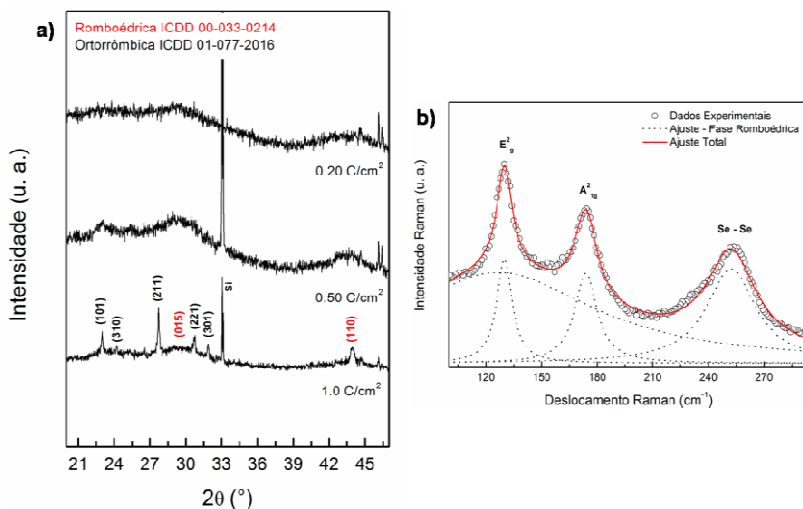


Figura 19: Em a) difratogramas de raios X para os filmes com diferentes espessuras de 135, 270 e 540 nm. Em preto estão indexados os picos da fase ortorrômbica e em vermelho os picos da fase romboédrica. Em b) espectro de Raman para filme com 540 nm na região de 100-290 cm^{-1} .

6.1.6.2 Tratamento Térmico

A obtenção de filmes de Bi_2Se_3 com fase romboédrica é de grande interesse para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e

tecnológicos, como discutido na seção de introdução. Uma forma de obter filmes cristalinos com fase romboédrica a partir de filmes com mistura de fases e estrutura pobre em cristalinidade é a utilização de tratamentos térmicos, que induzem a recristalização do material [62]. Trabalhos anteriores mostram que tratamentos térmicos de 300 °C por 6 horas em filmes de Bi_2Se_3 promovem a completa transição da fase ortorrômbica para a fase romboédrica [59].

Para obter filmes com fase cristalina romboédrica foram utilizados tratamentos térmicos em 300 °C por 3 e 6 horas e em 200 °C por 3 horas, em um forno tubular com pressão ambiente e atmosfera de nitrogênio. Detectou-se que a utilização de tratamentos térmicos com 3 e 6 horas não levam a diferenças significativas nos filmes; logo apenas resultados relacionados com os tratamentos de 3 horas serão discutidos.

Após tratamento térmico modificações expressivas da estrutura cristalográfica foram observadas nas amostras. Do espectro de Raman mostrado na Figura 20 (a) é possível notar uma melhora na cristalinidade causada pelo tratamento térmico a 300 °C por 3 horas, vista pela presença dos picos em 129,9 e 173,9 cm^{-1} , indexados aos modos vibracionais E_g^2 e A_{1g}^2 da fase romboédrica do Bi_2Se_3 que estão mais intensos, bem definidos e em posições muito próximas dos valores para o bulk que em filmes “como depositados”, Figura 17 (a) e Tabela 1. O pico pouco intenso em 157,2 cm^{-1} desaparece e o pico em 252,3 cm^{-1} tem sua intensidade reduzida, o que pode ser atribuído à coalescência de grãos pequenos formando grãos maiores e reduzindo a razão superfície/volume. Outro motivo para o desaparecimento do pico em 157,2 cm^{-1} é a possibilidade deste pico ser um modo vibracional Raman da fase ortorrômbica que desaparece após a recristalização induzida pelo tratamento térmico. No entanto, não foram encontradas informações sobre os modos Raman para a fase ortorrômbica do Bi_2Se_3 , para dar suporte a esta hipótese.

Na Figura 20 (b) são apresentados difratogramas de camadas submetidas a tratamentos térmicos a 300 e 200 °C durante 3 horas; todos os picos de difração presentes (indexados em vermelho segundo o padrão ICDD 00-033-0214) pertencem a fase romboédrica. Ambos os difratogramas possuem os mesmos picos de difração e com intensidades relativas semelhantes. Para ambas temperaturas, os filmes são

policristalinos sem orientação preferencial de crescimento e com picos bem definidos cujas larguras de meia altura (FWHM) são reduzidas, indicando que os filmes apresentam boa qualidade cristalina. O tamanho de grão (da fase romboédrica) é maior que dos filmes “como depositadas”. Os parâmetros de rede calculados através da posição dos picos, para filmes tratados a 300 °C por 3 h, são $a = b = 4.1345 \text{ \AA}$ e $c = 28.7649 \text{ \AA}$, muito próximos dos valores encontrados na literatura de $a = b = 4.1396 \text{ \AA}$ e $c = 28.6360 \text{ \AA}$ [94]. Os resultados mostram que é possível obter filmes com fase romboédrica utilizando tratamentos térmicos com curta duração e sem a necessidade de temperaturas elevadas.

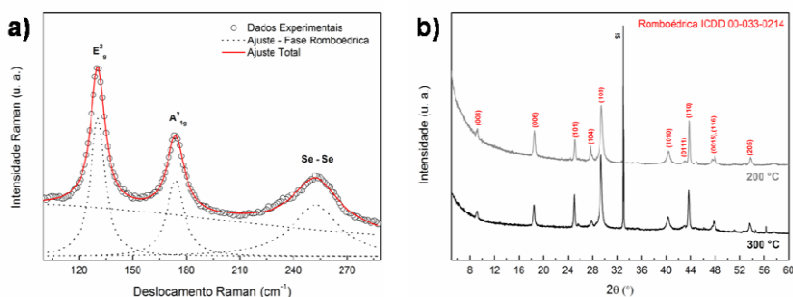


Figura 20: Em a) espectro Raman para um filme com tratamento a 300 °C por 3 horas, na região de 100-290 cm⁻¹. Em b) difratogramas de raios X para os filmes após tratamento térmico de 3 horas a 300 °C (em preto) e a 200 °C (em cinza) com picos da fase romboédrica indexados em vermelho.

Na Figura 21 são apresentadas micrografias de superfície (topo da imagem) e de corte transversal (parte inferior da imagem) de filmes submetidos a tratamento térmico por 3 horas em diferentes temperaturas de 300 e 200 °C, Figura 21 (b) e (c), respectivamente, e de um filme “como depositado” na Figura 21 (a). Os tratamentos térmicos não provocam alterações na superfície dos filmes, entretanto, nos cortes transversais é observada uma mudança na forma dos grãos nas proximidades da interface com o substrato, aparentando um forma colunar, onde antes via-se estruturas granulares. A modificação é sutil

não chegando a provocar alterações significativas na superfície dos filmes. Além disso, não há dependência da morfologia com a temperatura de tratamento térmico.

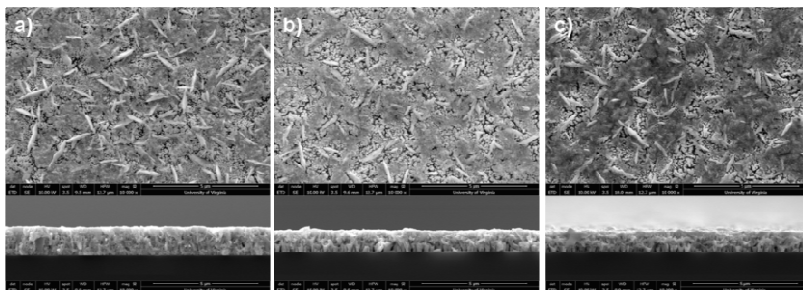


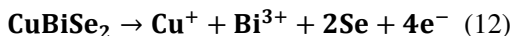
Figura 21: Micrografias de superfície (topo da imagem) e de corte transversal (parte inferior da imagem), de filmes a) “como depositado” e após tratamento térmico de b) 300 °C por 3 horas e, c) 200 °C por 3 horas em atmosfera de nitrogênio.

6.2 Crescimento de Bi₂Se₃ dopado com cobre (Cu)

Neste capítulo são apresentados resultados para filmes crescidos em eletrólitos base com diferentes concentrações de Cu, de 0,03, 0,06, 0,12, 0,25, 0,5, 1,0 mM. O método de deposição adotado é a eletrodeposição potenciostática com eletrólito sob aquecimento de 60 °C e agitação magnética de 10 rpm, com o qual se obtém os filmes mais uniformes e compactos.

6.2.1 Voltamogramas e Deposição dos Filmes

Na Figura 22 (a) são apresentados voltamogramas obtidos utilizando os eletrólitos com diferentes concentrações de Cu. A posição dos picos de redução do Se⁴⁺ e Bi³⁺ no eletrólito base sem Cu estão indicados pelas linhas tracejadas na figura. Para concentrações de até 0,12 mM de Cu as curvas dos voltamogramas não se alteram significativamente, exceto pelo deslocamento gradual para a direita do pico inicialmente em torno de -0,45 V (pico A). Para concentrações maiores que 0,12 mM, o pico A continua a se deslocar para a direita, enquanto que sua intensidade aumenta. O pico de redução do Se⁴⁺ em -0,55 V (Pico B) também é deslocado para potenciais mais positivos. No voltamograma com o eletrólito contendo 1 mM de Cu (em azul) observa-se a presença de um terceiro pico de redução com intensidade reduzida, em torno de -0,71 V, que pode indicar a dissociação de CuBiSe₂ formando Cu⁰, Bi⁰ e Se²⁻ [95] conforme a Equação 12, devido à alta quantidade relativa de Cu no eletrólito. O aumento da concentração de Cu leva a um gradual aumento da área do laço de nucleação, uma possível indicação de que aumentar a quantidade de Cu no eletrólito facilita a nucleação do material sobre o substrato.



Para entender o efeito da concentração do Cu no deslocamento do pico A de redução o voltamograma para um eletrólito contendo somente 1,0 mM de Cu, água DI e HClO₄ é apresentado no *inset* da Figura 22 (a). Neste voltamograma é possível ver apenas um pico catódico, em torno de -0,42 V, devido a redução do Cu²⁺ para Cu⁰ [95]. Os picos de redução do Bi³⁺ e do Cu²⁺ ocorrem em potenciais muito próximos portanto, sobrepondo-se em um mesmo pico. Em pequenas quantidades de Cu no eletrólito o pico de redução do Bi³⁺ é mais intenso ocorrendo em potenciais mais negativos. Com o aumento da quantidade de Cu no

eletrólito a intensidade do pico de redução do Cu^{2+} aumenta também, passando a ser mais intenso que o pico de redução do Bi^{3+} e deslocando o pico A para a direita. Em altas concentrações de Cu, a quantidade de Cu depositado sobre o substrato poderia ser suficiente para reduzir o sobrepotencial do Se, propiciando o deslocamento do pico B, devido ao Se, para potenciais mais positivos.

A Figura 22 (b) apresenta um gráfico da corrente elétrica de deposição em função da quantidade de Cu adicionada ao eletrólito. Cada ponto do gráfico corresponde a uma média dos valores de densidade de corrente ao longo de um transiente de deposição para um grupo de filmes crescidos sob as mesmas condições. No gráfico é possível ver um comportamento de raiz quadrática, com valores de módulo de densidade de corrente variando entre 1 e $1,4 \text{ mA/cm}^2$ com a adição de 1 mM de Cu no eletrólito. O aumento de íons de Cu no eletrólito promove um aumento na taxa de transferência de carga na interface substrato/eletrólito; o comportamento próximo ao linear em concentrações pequenas pode ser considerado como um indicativo de que todo Cu nas proximidades do substrato está sendo consumido, gerando uma depleção de Cu, situação típica de eletrodeposição de metais. Quando a concentração de Cu aumenta significativamente, os valores de corrente tendem a uma saturação indicando que não há mais depleção de Cu, e que o consumo do Cu é limitado pela taxa de reação na superfície do substrato, como em um processo de co-deposição de compostos [96].

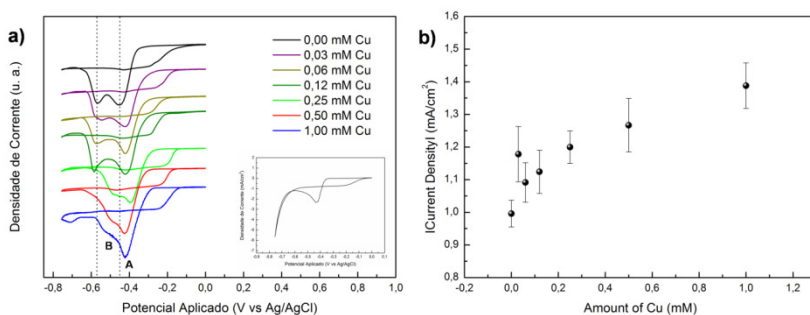


Figura 22: Em a) voltametrias para eletrólitos com diferentes concentrações de Cu sobre substrato de Si e em temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$. As linhas tracejadas indicam a posição dos picos de redução do Bi^{3+} e Se^{4+} em eletrólito sem Cu. No

inset voltamograma para eletrólito 1 mM Cu + água DI + HClO₄ sobre substrato de Si. Em b) densidade de corrente de deposição em função da concentração de Cu no eletrólito.

6.2.2 Composição Química das Amostras

Figura 23 (a) apresenta a concentração porcentual atômica de Bi, Se e Cu obtido pela técnica de EDS, em função da concentração de Cu no eletrólito. Estes resultados estão sumarizados na Tabela 2. Para maior precisão foram medidos pelo menos três pontos diferentes em cada filme. A quantidade de Cu no interior dos filmes aumenta linearmente com a quantidade de cobre no eletrólito.

Analisando a Tabela 2 encontra-se que, para eletrólitos com concentração de Cu entre 0 a 0,12 mM a razão Se/Bi nos filmes finos aumenta gradualmente de 1,48 até 2,0. Neste intervalo a quantidade de Se permanece praticamente inalterada, enquanto a quantidade de Bi presente nos filmes está diminuindo, indicando que o Cu pode estar ocupando sítios de Bi na rede cristalina atuando como dopante substitucional. O Cu pode atuar como substitucional ou intersticial, substituindo os átomos de Bi na rede ou se alojando entre as camadas quintuplas consecutivas, dependendo do método de preparação do filme [74]. Para concentrações maiores de cobre, entre 0,12 a 1 mM - região em amarelo na Figura 23 - a quantidade de Se e Bi reduz-se significativamente, no entanto, a razão Se/Bi permanece inalterada.

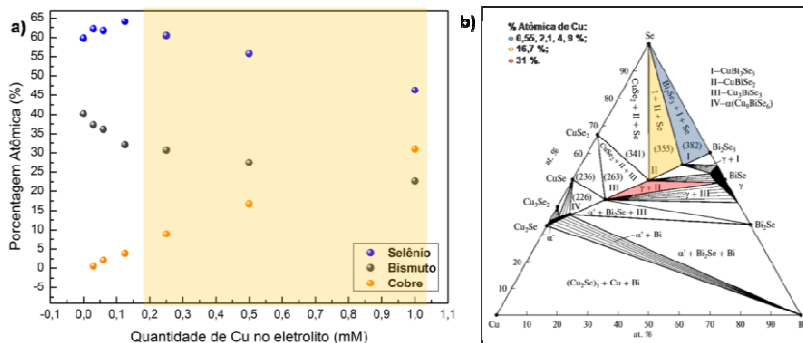


Figura 23: Em a) gráfico da concentração atômica de Bi, Se e Cu em função da quantidade de Cu no eletrólito. Hachurado em amarelo região de altas concentrações de Cu. Em b) diagrama de fases de Cu-Se-Bi a 300 K adaptado de [97] onde, α' corresponde ao Cu_3Se e γ ao BiSe . Região em azul destaca compostos que podem se formar em filmes com 0,55, 2,1, 4 e 9 % de Cu, região em amarelo os que podem se formar para filmes com 16,7 % de Cu e, região em vermelho os que podem se formar para amostras com 31 % de Cu.

Quantidade de Cu (mM)	Bi	Se	Cu	Se/Bi	Bi/Cu
0,00	40,18	59,82	-	1,48	-
0,03	37,26	62,19	0,55	1,67	67,74
0,06	36,14	61,72	2,14	1,7	16,88
0,12	32,03	64,07	3,9	2,00	8,21
0,25	30,7	60,5	8,9	1,97	3,44
0,50	27,46	55,78	16,75	2,03	1,63
1,00	22,71	46,31	30,97	2,03	0,73

Tabela 2: Composição atômica (Bi, Se e Cu) e razões estequiométricas dos filmes em função da concentração de Cu no eletrólito.

Sabendo a porcentagem atômica de cada elemento presente no filme é possível, através de um diagrama de fases, ter uma idéia dos compostos que podem se formar e suas estequiometrias. Definir estes compostos auxilia na interpretação de dados obtidos por diferentes técnicas tais como difratometria de raios X (DRX). Um diagrama de fases para Cu-Se-Bi a 300 K é apresentado na Figura 23 (b) [97], no qual três regiões foram destacadas: uma em azul, outra em amarelo e a última em vermelho. Estas regiões abrangem todas as situações dos filmes deste trabalho. Isotermas asseguram que até 400 K este diagrama de fases não se altera [97]. Segundo o diagrama, filmes depositados com até 0,25 mM de Cu no eletrólito podem apresentar uma ou mais das fases Bi_2Se_3 , CuBi_3Se_5 e Se (região em azul). Indo para concentrações maiores de Cu o que se vê são compostos mais ricos em Cu e a completa ausência do Bi_2Se_3 . Filmes depositados com 0,5 mM de Cu no eletrólito podem conter fases tais como CuBiSe_2 , CuBi_3Se_5 e/ou Se (região em amarelo). Para 1 mM de Cu a alteração é mais drástica, levando a obtenção de filmes com BiSe (representado por γ) e/ou CuBiSe_2 (região em vermelho).

6.2.3 Análise da Morfologia dos Filmes

6.2.3.1 Filmes como-depositados

A morfologia dos filmes crescidos em eletrólitos com diferentes concentrações de cobre é mostrada nas micrografias da Figura 24. Na superfície é possível ver que filmes com menos concentração de Cu, na Figura 24 (a) e (b), apresentam aspecto fechado e pouco rugoso, similar aos filmes sem dopagem. A partir de 0,12 mM, a morfologia passa a sofrer alterações significativas, de 0,12 a 0,25 mM, os grãos tipo “espículas” desaparecem, restando uma superfície plana como mostrado na Figura 24 (c) e (d). Para concentrações mais altas, de 0,5 a 1 mM, os filmes possuem aspecto compacto e homogêneo com grãos de formato arredondado, como na Figura 24 (e) e (f). Ainda nas figuras estão imagens de corte transversal dos filmes, onde fica clara a diminuição da porosidade e a compactação causada pelas altas concentrações de cobre no eletrólito.

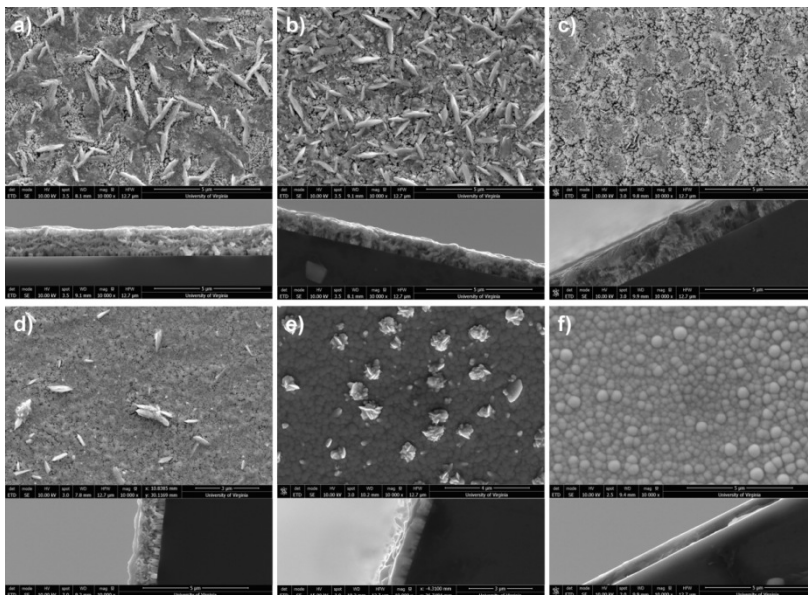


Figura 24: Micrografias de superfície e de corte transversal para filmes depositados com diferentes concentrações de Cu no eletrólito de a) 0,03 mM; b) 0,06 mM; c) 0,12 mM; d) 0,25 mM; e) 0,5 mM e f) 1,00 mM.

6.2.3.2 Filmes com tratamento térmico

Na Figura 25 são apresentadas as micrografias de filmes com diferentes concentrações de cobre e submetidos a um tratamento térmico em 300 °C por 3 horas, em atmosfera de nitrogênio. Quando comparadas com filmes como-depositados, a superfície dos filmes depositados com menos de 0,12 mM de Cu no eletrólito, Figura 25 (a) a (c), apresentam mudanças no aspecto dos grãos. Os grãos espículas aderem ao corpo do filme, fazendo com que o filme apresente aspecto mais homogêneo. Para concentrações mais altas de cobre, nas Figuras 25 (d) a (f) as alterações na morfologia são mínimas. Das micrografias de corte transversal não foram notadas alterações relevantes, exceto por uma sutil melhora na compactação dos filmes.

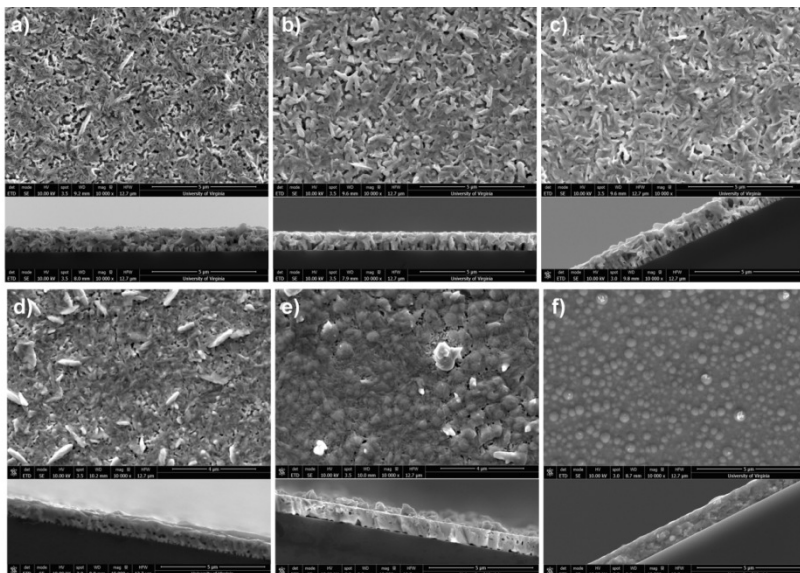


Figura 25: Micrografias de superfície e de corte transversal para filmes depositados com a) 0,03 mM; b) 0,06 mM; c) 0,12 mM; d) 0,25 mM; e) 0,5 mM e f) 1,00 mM de Cu no eletrólito e após tratamento térmico de 300 °C por 3 horas em atmosfera de nitrogênio.

6.2.4 Análise Estrutural dos Filmes

6.2.4.1 Filmes como-depositados

A Figura 26 apresenta difratogramas de raios X para filmes depositados com diferentes concentrações de Cu. Indexados em preto os picos de difração dos planos cristalinos da fase ortorrômbica segundo o padrão do pó ICDD 01-077-2016 e em cinza, com linhas tracejadas, estão indexados os planos cristalinos da fase romboédrica segundo o padrão ICDD 00-033-0214. Para concentrações de até 0,06 mM de Cu no eletrólito, não ocorreram alterações significativas na estrutura cristalina dos filmes, que apresentam uma mistura de fases, ortorrômbica e romboédrica. Em concentrações maiores - até 0,25 mM - restam alguns dos picos da fase ortorrômbica com intensidade reduzida. Para 0,5 mM restam apenas os picos largos da fase romboédrica

ocorrendo a completa supressão dos picos da fase ortorrômbica. Para 1 mM de Cu a intensidade dos picos da fase romboédrica diminui ainda mais, restando apenas dois ombros em torno de 23 ° e 29 °. Mesmo em filmes com alta concentração de cobre, até 30 %, não foram encontrados picos de difração devido a fases com Cu [97].

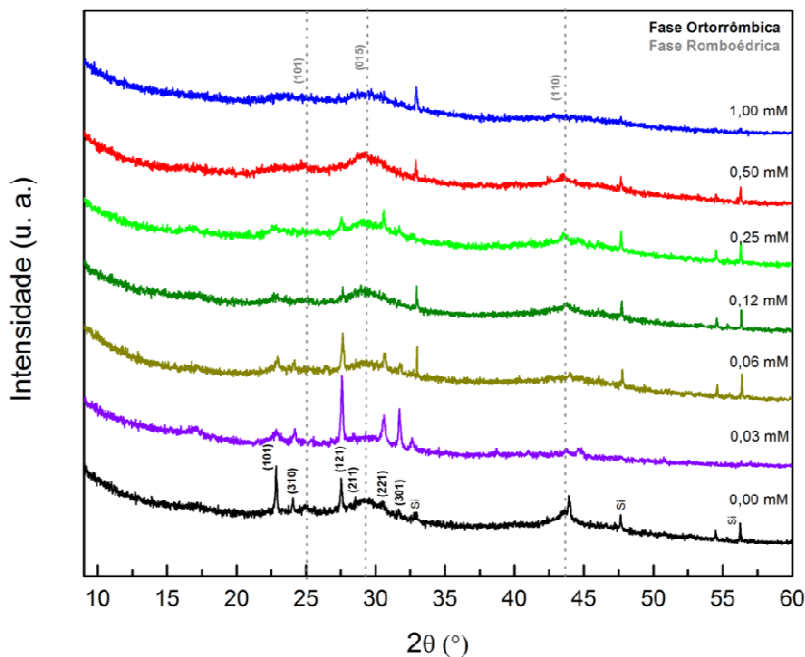


Figura 26: Difratogramas de raios X para filmes com diferentes quantidades de cobre.

Outra forma de detectar a presença de compostos de Cu nos filmes é realizar medidas de raios X na configuração de incidência rasante (GIXRD). Conhecida por ser sensível à superfície do material, esta técnica permite intensificar o sinal do filme e evitar o sinal intenso advindo do substrato. A Figura 27 (a) apresenta difratogramas para um

filme com a maior quantidade de Cu (1 mM no eletrólito) nas configurações θ -2 θ e GIXRD. A medida no modo GIXRD não apresenta diferença significativa, exceto pelo pico isolado e pouco intenso em torno de 51°. Este pico não pode ser indexado às fases ortorrômbica ou romboédrica do Bi_2Se_3 , sendo portanto evidência da presença de alguma fase com Cu.

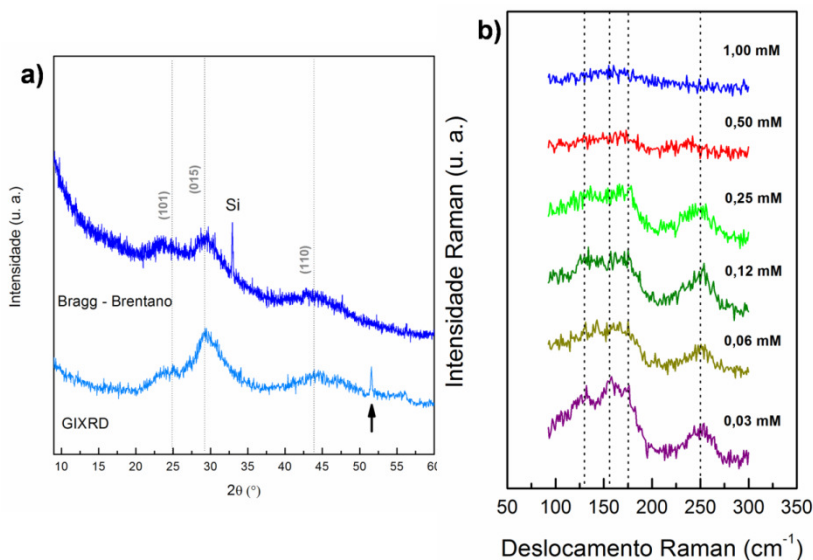


Figura 27: Em a) difratogramas de raios X para um filme depositado com 1 mM de Cu no eletrólito nas configurações *Bragg-Brentano* (θ -2 θ) e GIXRD. Em b) espectros Raman para filmes com diferentes concentrações de Cu na região de 100 – 290 cm^{-1} . A linha pontilhada em (b) indica as posições dos picos dos modos vibracionais E_g^2 , A_1^3 e A_{1g}^2 e 2D - H.

Os espectros Raman apresentados na Figura 27 (b) mostram que existe uma variação na área dos picos associados aos modos vibracionais relacionados à fase romboédrica em filmes produzidos com diferentes concentrações de cobre. Para 0,03 a 0,25 mM a presença dos três modos vibracionais E_g^2 , A_1^3 e A_{1g}^2 entre 120 e 175 cm^{-1} , é fracamente detectada. Observa-se que a área destes modos vibracionais diminuem com o aumento da concentração de cobre. O pico atribuído ao

modo de alongamento 2D - H dos átomos de Se pode ser visualizado sem dificuldade em 250 cm^{-1} . Para maiores concentrações de Cu, 0,5 e 1,0 mM, todos modos vibracionais do Bi_2Se_3 estão ausentes, de acordo com os difratogramas da Figura 26.

6.2.4.2 Filmes com tratamento térmico

As alterações estruturais induzidas nos filmes pelo tratamento térmico podem ser vistas nos difratogramas da Figura 28. As linhas tracejadas indicam a posição dos picos de difração da fase romboédrica do Bi_2Se_3 . Dos difratogramas vê-se que até 0,25 mM ainda são detectados picos da fase romboédrica do Bi_2Se_3 , de bom acordo com o diagrama de fases da Figura 23 (b). Dentre estes filmes destacam-se os depositados com 0,03 mM de Cu por possuírem picos de difração exclusivamente da fase romboédrica do Bi_2Se_3 , considerados portanto dopados. Para todas concentrações acima de 0,03 mM de Cu vê-se a presença de picos adicionais, que não correspondem a nenhuma fase do Bi_2Se_3 , podendo estar relacionados à outras estequiometrias e/ou compostos de Cu-Se-Bi. Para auxiliar na indexação destes picos é usado como base o diagrama de fases apresentado na Figura 23 (b). Filmes depositados com 0,06 e 0,12 mM de Cu no eletrólito ainda apresentam majoritariamente a fase romboédrica do Bi_2Se_3 mas com a presença de alguns picos pouco intensos, indexados ao Se e ao $\text{Cu}_{1,6}\text{Bi}_{4,8}\text{Se}_8$ de estrutura triclinica (ICDD 01-080-1592) e indicados na figura. Para 0,25 mM de Cu, a intensidade dos picos do Se e $\text{Cu}_{1,6}\text{Bi}_{4,8}\text{Se}_8$ aumenta e há a clara redução da fase romboédrica do Bi_2Se_3 , quase não detectada. Para 0,5 mM de Cu, não existe a presença de quaisquer dos picos da fase romboédrica do Bi_2Se_3 . O que se vê é o aumento do número de picos indexados ao $\text{Cu}_{1,6}\text{Bi}_{4,8}\text{Se}_8$ e ao Se, reflexo da redução do bismuto nos filmes, como discutido pela análise de EDS. Para 1 mM de Cu além dos picos do $\text{Cu}_{1,6}\text{Bi}_{4,8}\text{Se}_8$ é possível visualizar alguns picos intensos relacionados ao BiSe de estrutura hexagonal (ICDD 00-029-0246), indicado uma possível coexistência de fases.

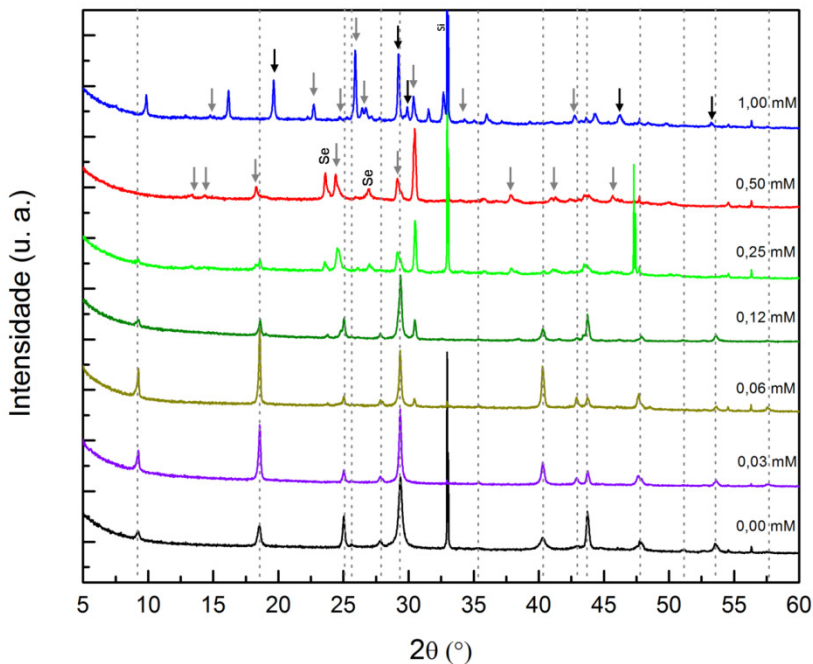


Figura 28: Difratogramas de raios X para filmes depositados com diferentes concentrações de Cu e com tratamento térmico em 300 °C por 3 horas. As linhas tracejadas indicam a posição dos picos de difração da fase romboédrica do Bi_2Se_3 segundo o padrão cristalográfico ICDD 00-033-0214. As setas em preto indicam picos de BiSe e as setas em cinza picos de $\text{Cu}_{1,6}\text{Bi}_{4,8}\text{Se}_8$.

Utilizando os difratogramas é possível calcular os valores dos parâmetros de rede a e c da célula unitária hexagonal do Bi_2Se_3 em filmes que apresentam claramente esta fase, isto é, filmes com até 0,12 mM de Cu. Os valores foram calculados através da largura de meia altura (FWHM) dos picos e são apresentados na Figura 29 (a). Para amostras dopadas - 0,03 mM de Cu - o valor de c diminui enquanto que o valor de a aumenta. A alteração mais significativa ocorre no parâmetro c , reduzindo cerca de 0,38 %. Esta redução geralmente ocorre quando o cobre atua como dopante substitucional [74], tomando o lugar de átomos de Bi na rede do Bi_2Se_3 . Como o átomo de Cu é menor que o

átomo de Bi, um encolhimento ao longo do eixo *c* é esperado. Para filmes com concentrações maiores de Cu, a partir de 0,06 mM, os valores de *a* e *c* tendem a se aproximar dos valores esperados de *a* e *c* para o Bi₂Se₃ intrínseco. Isto porque o Cu não entra na rede do Bi₂Se₃ e, portanto não causa deformações nos parâmetros de rede do filme. O que ocorre, no entanto, é a formação de duas fases distintas no interior do filme, BiSe e Cu_{1,6}Bi_{4,8}Se₈.

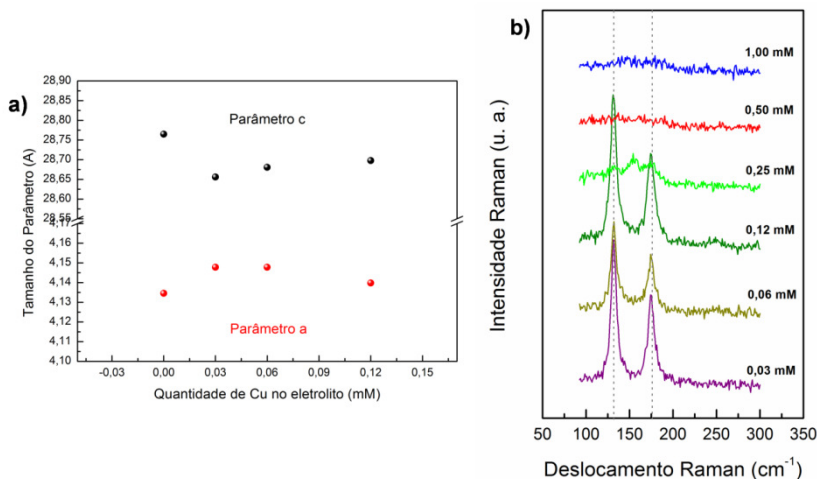


Figura 29: Para filmes tratados termicamente a) gráfico dos valores dos parâmetros de rede *a* e *c* em função da quantidade de Cu no eletrólito, em b) espectros Raman para filmes com diferentes concentrações de Cu na região de 100-290 cm⁻¹. As linhas tracejadas indicam a posição dos picos dos modos vibracionais E_g² e A_{1g}² da fase R_{3M} do Bi₂Se₃.

Na Figura 29 (b) são exibidos os espectros Raman dos filmes com diferentes concentrações de cobre após tratamento térmico, que permitem uma análise complementar das mudanças estruturais. Até 0,12 mM de Cu dois picos intensos podem ser visualizados, em 131,59 e 174,3 cm⁻¹, e indexados aos modos vibracionais E_g² e A_{1g}² da fase romboédrica do Bi₂Se₃. Suas posições são muito próximas dos valores encontrados na literatura (ver Tabela 1), o que indica um filme cristalino e de estrutura bem definida. Para maiores concentrações de cobre ocorre

a atenuação destes modos vibracionais, como esperado dos difratogramas, que indicam uma redução significativa da presença da fase romboédrica nas amostras. Para 0,25 mM de Cu, além da queda drástica de intensidade dos picos E_g^2 e A_{1g}^2 um pico extra de baixa intensidade surge em torno de 155 cm^{-1} . Para 0,5 e 1 mM de Cu não há a presença de quaisquer dos modos vibracionais da fase romboédrica.

Para auxiliar na interpretação da estrutura cristalina dos filmes com altas concentrações de cobre em sua composição química (1 mM), foi usada a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) nos modos de aquisição de campo claro (BF), alta resolução (HR-TEM) e a técnica de difração de elétrons de área selecionada (SAED). A Figura 30 (a) apresenta uma imagem de BF de um filme depositado com 1 mM de Cu tratado termicamente a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h com aproximadamente 1100 nm de espessura. É possível observar três regiões distintas identificadas na imagem, onde o filme apresenta-se descolado do substrato e com espessura de 1170 nm. O padrão de difração de elétrons é apresentado na Figura 30 (b), obtido na região do filme próximo ao substrato (indicado na imagem por **dif04**). Observa-se *spots* de difração bem definidos no padrão indicando boa cristalinidade do filme produzido. O mesmo padrão de difração é obtido para a estrutura triclínica do $\text{Cu}_7\text{Bi}_4\text{Se}_8$ através de simulação computacional utilizando o software JEMS, apresentada na Figura 30 (c). Os *spots* correspondem às famílias de planos (131), (001) e (-1-31) presentes na estrutura triclínica do $\text{Cu}_7\text{Bi}_4\text{Se}_8$. O padrão de difração apresentado foi observado em outras regiões do filme. Apesar da estequiometria determinada aqui não ser a mesma esperada pelos resultados adquiridos pela técnica XRD (veja Figura 28), a estrutura cristalina é a mesma. Isto ocorre pois para gerar o padrão de difração simulado consideramos que esta estrutura triclínica do composto possui a maior quantidade possível de cobre inserido substitucionalmente.

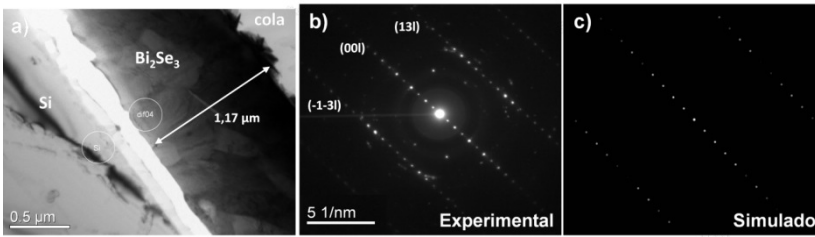


Figura 30: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de um filme tratado termicamente. Em a) imagem em baixa resolução de uma região da amostra. Em b) Padrão de Difração de Elétrons da região dif04 (círculo indicado em a)). Em (c) Padrão de Difração de Elétrons simulado para o $\text{Cu}_7\text{Bi}_4\text{Se}_8$ com estrutura triclínica.

Na Figura 31 (a) é apresentada uma imagem de HR-TEM obtida na mesma região do filme caracterizado pela técnica SAED. As linhas periódicas dos planos atômicos estão separadas por uma distância de $6,67 \text{ \AA}$. Este valor é esperado para a distância entre dois planos consecutivos do composto $\text{Cu}_7\text{Bi}_4\text{Se}_8$. A Transformada Rápida de Fourier (FFT) foi obtida a partir da imagem de HR-TEM (Figura 31 (b)), e mostra o mesmo padrão de *spots* observados na Figura 30 (b).

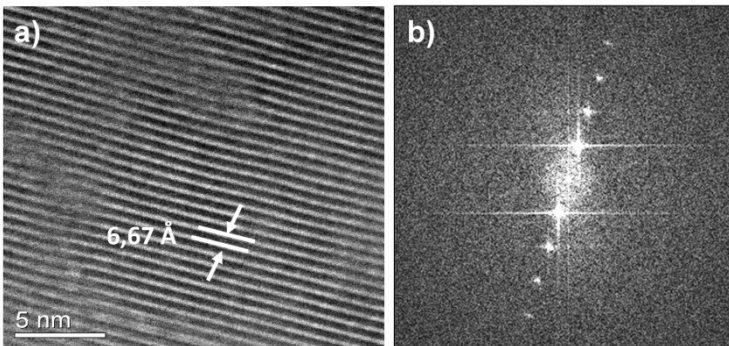


Figura 31: Em (a) imagem de alta resolução do filme com Transformada de Fourier em (b).

Filmes com 0,06 mM de Cu no eletrólito

Para tentar obter filmes com concentrações maiores de Cu com fase romboédrica e sem formação de outras fases, foram considerados tratamentos térmicos com temperaturas menores em filmes crescidos em eletrólito contendo concentrações maiores que 0,03 mM de Cu. Micrografias de superfície e de corte transversal de um filme depositado com 0,06 mM de Cu no eletrólito com tratamento térmico em temperatura de 200 °C por 3 horas são apresentadas na Figura 32 (a). Comparando com filmes tratados termicamente a 300 °C, na Figura 32 (b), a redução na temperatura de tratamento térmico não provoca alterações significativas no aspecto dos grãos. Micrografias de corte transversal mostram que a porosidade também não sofre alterações. Difratogramas de filmes com tratamento térmico a 200 e 300 °C são apresentados na Figura 32 (c). Filmes tratados a 200 °C apresentam excelente qualidade cristalina, com picos bem definidos da fase romboédrica do Bi_2Se_3 , sem alterações significativas quanto a orientação preferencial e principalmente, sem a presença dos picos de fases de Cu vistos em filmes tratados a 300 °C (indicados no gráfico).

Tratamento térmico com temperaturas mais baixas fornecem menor energia ao sistema, dificultando a quebra e formação de novas ligações entre átomos de Cu, Bi e Se, mas permitindo a recristalização para a fase romboédrica. Para definir uma temperatura ótima para o tratamento foi mapeada *in-situ* a evolução estrutural dos filmes durante o tratamento térmico, utilizando espectroscopia Raman. A Figura 32 (d) apresenta espectros Raman em diferentes temperaturas de um filme depositado com 0,06 mM de Cu, durante todo o processo de 3 horas de tratamento térmico, indo da temperatura ambiente (TA) até 300 °C. A partir de 83 °C já é possível visualizar os picos dos modos vibracionais E_g^2 e A_{1g}^2 da fase romboédrica. No entanto, o pico em torno de 159 cm^{-1} que pode estar vinculado a presença da fase ortorrômbica, está presente nos espectros até cerca de 173 °C. A partir de 200 °C este pico se torna imperceptível até ser completamente eliminado em maiores temperaturas. Esta análise indica que a temperatura ideal de tratamento térmico para os filmes dopados com 0,06 mM de Cu é de 200 °C.

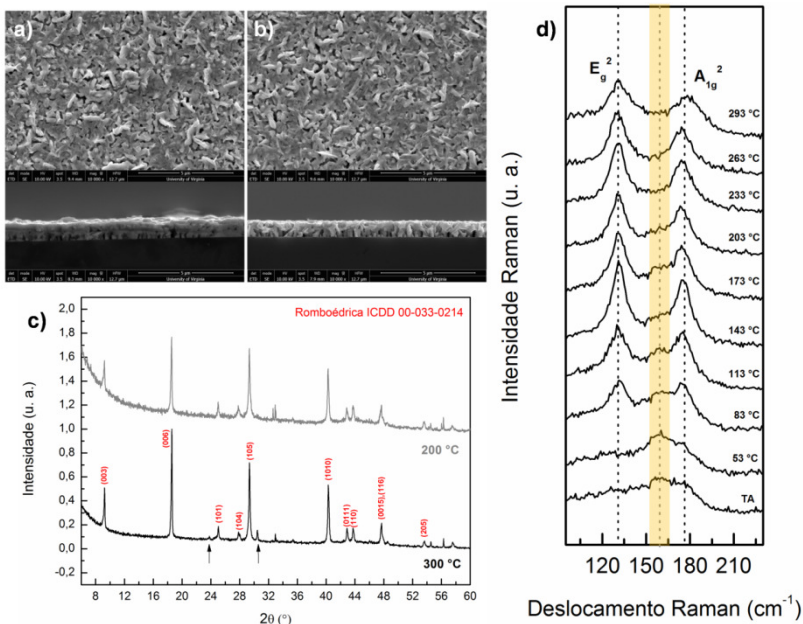


Figura 32: Micrografias de superfície e de corte transversal para filmes depositados com 0,06 mM de Cu no eletrólito com tratamento a a) 300°C e, b) 200°C por 3 horas. Em c) difratogramas de raios X para os mesmos filmes de a) e b). As linhas tracejadas indicam a posição dos picos de difração do Bi puro e de CuSe. Em vermelho estão indicados os planos da fase romboédrica segundo o padrão cristalográfico ICDD 00-033-0214. Em d) espectros Raman para um filme com 0,06 mM de Cu em diferentes temperaturas. Em amarelo a região do pico que pode ser do modo vibracional da fase ortorrômbica do Bi₂Se₃.

6.3 Propriedades Fotoeletroquímicas e Elétricas

Neste capítulo serão discutidos os resultados das caracterizações elétricas e fotoeletroquímicas dos filmes de Bi_2Se_3 e $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. A primeira seção é dedicada às caracterizações fotoeletroquímicas de filmes com diferentes espessuras e submetidos ou não a tratamento térmico. Ainda nesta seção é apresentada a caracterização fotoeletroquímica para filmes dopados com cobre sem tratamento térmico. Posteriormente, a segunda seção trata das caracterizações elétricas de filmes com e sem cobre, uma primeira parte dedicada à filmes sem tratamento térmico e uma segunda à filmes com tratamento térmico.

6.3.1 Medidas de fotocorrente

6.3.1.1 Bi_2Se_3

Cada medida de fotocorrente deste trabalho foi repetida de forma sistemática pelo menos duas vezes afim de garantir a confiabilidade.

Uma medida de fotocorrente é apresentada na Figura 33 (a) para um filme de Bi_2Se_3 com espessura de 1080 nm e sem tratamento térmico. O potencial foi varrido desde 0,4 V até 2,2 V vs EHS, região onde a hidrólise da molécula de H_2O ocorre, com taxa de varredura de 10 mV/s e duração de iluminação/escuro de 5 segundos. Quando a luz incide sobre o filme a corrente elétrica é positiva indicando comportamento elétrico tipo “n” do filme, como esperado para o Bi_2Se_3 . Além disso, a corrente elétrica aumenta levemente em potenciais baixos e, conforme o potencial aumenta, a corrente no estado *On* também aumenta consideravelmente, chegando a valores de 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ em potenciais de 2,2 V vs EHS. Este aumento possui comportamento exponencial, como previsto pela teoria de Gartner [82]. No gráfico é possível ver que o filme apresenta resposta *On/Off* na ordem de centenas de $\mu\text{Amperes}$, estes valores são superiores aos encontrados em outros trabalhos já publicados [48, 98]. No entanto, a medida apresenta comportamento instável, ou seja, presença de flutuação durante a medida. Isto pode estar associado à reação dos portadores fotogerados com o material do filme causando sua deterioração, conhecida como “corrosão fotoeletroquímica”. Esta corrosão, entretanto, não foi detectada por caracterizações sensíveis a mudanças na superfície tais

como espectroscopia Raman, como pode ser visto através do *inset* da Figura 33 (a).

A Figura 33 (b) apresenta medidas de fotocorrente para filmes de Bi_2Se_3 com diferentes espessuras e sem tratamento térmico. Nas medidas a fotocorrente aumenta consideravelmente para filmes de menor espessura (540 nm). Além disso, há uma melhora expressiva na estabilidade da medida. É plausível supor que, camadas menos espessas que apresentam aspecto mais compacto (ver imagem FE-SEM da Figura 18 (c)) devem possuir menor porosidade e portanto menor área superficial exposta ao eletrólito, sendo assim menos suscetíveis à deterioração durante as medidas, o que explicaria a melhora na estabilidade da medida. Uma explicação para o aumento dos valores de fotocorrente pode ser o aumento da largura da camada de depleção do filme, pois diminuindo a espessura há uma redução da resistência elétrica da camada, enquanto que a quantidade de luz incidente no filme não se altera significativamente, o que permite que o dobro de fótons façam parte da camada de depleção do filme. Outra explicação seria a redução na dispersão dos fótons de luz que incidem no material, e portanto, aumento do coeficiente de absorção que filmes menos porosos (com 540 nm) podem apresentar [82].

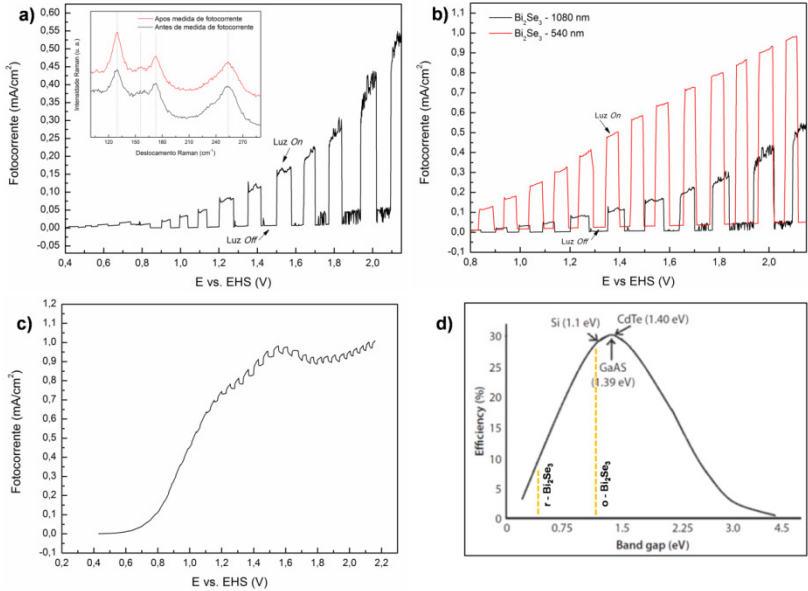


Figura 33: Em a) fotocorrente para um filme de Bi₂Se₃ com espessura de 1080 nm e sem tratamento térmico. No *inset* da figura espectros Raman da mesma amostra na região de 100-290 cm⁻¹. As linhas tracejadas indicam a posição dos máximos dos picos dos espectros. Em b) fotocorrente para filmes com diferentes espessuras. Em c) fotocorrente para um filme de Bi₂Se₃ com espessura de 1080 nm, após tratamento térmico de 300 °C por 3 horas. Em d) diagrama de eficiência máxima (reproduzido de [82]).

A Figura 33 (c) apresenta uma medida de fotocorrente realizada em um filme de Bi₂Se₃ com espessura de 1080 nm e com tratamento térmico a 300 °C por 3 horas. Este filme apresenta resposta *On/Off* apenas em potenciais maiores que 1,1 V e com amplitudes *On/Off* extremamente baixas. Aumentando o potencial elétrico aplicado no eletrodo, a partir de 0,4 V um aumento exponencial da corrente escura (sem iluminação) é observado, que é associada ao nivelamento dos níveis de Fermi do material com o do eletrólito. Segundo Gartner a corrente escura também deve apresentar comportamento exponencial, assim como a fotocorrente, o que também é visto nesta medida [82].

Valores altos de corrente escura estão diretamente relacionados com materiais condutores. Estes filmes submetidos a tratamentos térmicos apresentam fase romboédrica, que possui valor para o *gap* de energia na ordem de 0,3 eV e comportamento elétrico semimetálico corroborando com as observações experimentais. Um gráfico da eficiência máxima teórica estimada para células solares em função do *gap* das bandas do material absorvedor é apresentado na Figura 33 (d) [82]. Este gráfico mostra que materiais com pequenos *gap* de energia devem apresentar baixa eficiência, pois absorvem uma fração muito pequena da radiação solar. O gráfico também mostra que a eficiência máxima para uma célula solar é atingida para *gap* de energia em torno de 1,4 eV, onde o máximo do espectro solar é absorvido, valor este próximo ao *gap* de energia do Bi_2Se_3 em fase ortorrômbica. Essa análise mostra que o $\text{o-Bi}_2\text{Se}_3$ pode ser um importante composto para aplicações em dispositivos de absorção de radiação solar.

6.3.1.2 Bi_2Se_3 dopado com cobre

Na discussão anterior foi mostrado que não há interesse em utilizar filmes com fase romboédrica para estudos fotoeletroquímicos devido ao baixo valor de *gap* de energia. Desta forma, apenas filmes de Bi_2Se_3 dopadas com Cu sem tratamento térmico serão estudados neste trabalho.

Filmes de Bi_2Se_3 foram dopados com a menor concentração possível de Cu, isto é, 0,03 mM de CuCl_2 adicionado ao eletrólito. Na Figura 34 (a) pode ser visto no gráfico as medidas de fotocorrente em filme sem dopagem com Cu e outro dopado com 0,5 % de Cu, ambos com espessura de 1080 nm. O potencial foi varrido desde 0,4 V até 2,2 V vs EHS, com taxa de varredura de 10 mV/s e duração de iluminação/escuro de 5 segundos. Os valores de resposta *On/Off* do filme dopado com cobre são levemente maiores que os valores do filme sem cobre. Para o filme dopado com cobre ocorre também uma melhora no aspecto da curva de fotocorrente, apresentando comportamento mais estável sem a presença de flutuações. Entretanto, a corrente escura aumenta, provavelmente devido ao fato da dopagem com cobre tornar os filmes mais condutores.

As melhoras observadas no comportamento da fotocorrente com a adição de cobre podem ser mais bem entendidas analisando as

propriedades elétricas destes filmes. A distância que os portadores fotogerados (excitons) podem viajar no interior do material antes de serem recombinados é conhecido como “comprimento de difusão”. O comprimento de difusão dos portadores fotogerados é um fator importante para a performance de uma célula fotoeletroquímica e depende diretamente da mobilidade dos portadores no interior do material (μ) e do tempo de vida dos portadores (τ). O τ é definido como o tempo médio de existência dos portadores fotogerados desde sua criação até a recombinação. Em um processo puramente difusivo estas duas grandezas são diretamente conectadas, de forma que se o tempo de vida aumenta, a mobilidade de portadores também aumentará. Sabe-se que a dopagem de Bi_2Se_3 com Cu pode aumentar a mobilidade dos portadores de carga [74]. O aumento da mobilidade leva a um aumento do comprimento de difusão e conseqüentemente uma maior concentração de portadores na interface com o eletrólito gerando uma maior fotocorrente.

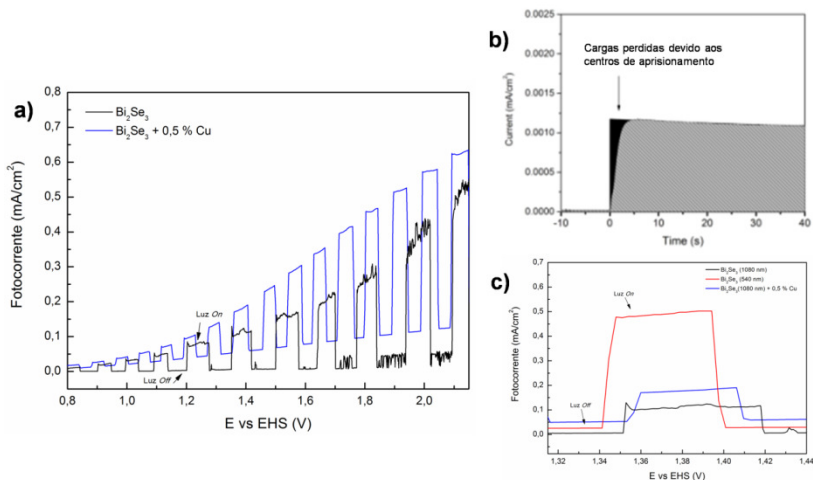


Figura 34: Em a) fotocorrente para um filme de Bi_2Se_3 com espessura de 1080 nm. Em b) figura adaptada de [99] mostrando o comportamento da fotocorrente com e sem a perda por centros de aprisionamento. Em c) ampliação das medidas de fotocorrente na região entre 1,32 e 1,44 V (vs EHS) para filmes com e sem cobre.

Para análise, na Figura 34 (b) é apresentada imagem adaptada de [99] mostrando o comportamento da fotocorrente com e sem a perda por centros de aprisionamento. Os centros de aprisionamento retêm temporariamente os portadores fotogerados e eventualmente os liberam, como consequência o que se vê é uma fotoresposta lenta. Na Figura 34 (c) é apresentada uma ampliação das medidas de fotocorrente no intervalo de potencial de 1,32 V a 1,4 V, para filmes com e sem cobre. No gráfico é observada uma resposta rápida da fotocorrente, tanto para momentos em que há luz incidindo no filme (luz *On*) quanto para momentos nos quais a luz é retirada (luz *Off*). Este tipo de comportamento indica a presença de poucos centros de aprisionamento nos filmes (ver Figura 34 (b)). Sabe-se que vacâncias de Se e antisítios de Se e Bi são defeitos muito comuns em filmes de Bi_2Se_3 e podem funcionar como centros de aprisionamento [100], no entanto, se existirem em baixas concentrações não devem prejudicar a performance das amostras.

6.3.2 Caracterização Elétrica

6.3.2.1 Bi_2Se_3 sem tratamento térmico

Como visto na seção anterior, a fase ortorrômbica do Bi_2Se_3 apresenta potencial para aplicações em células fotoeletroquímicas, sendo portanto importante analisar as alterações nas propriedades elétricas induzidas pela adição de cobre. No gráfico da Figura 35 (a) são mostradas medidas $I \times V$ realizadas a temperatura ambiente em filmes de Bi_2Se_3 sem cobre e dopados com 2 % de Cu, sem qualquer tratamento térmico. As medidas apresentam comportamento ôhmico e sem flutuações. A resistividade elétrica dos filmes foi calculada através da inclinação da curva $I \times V$, e os valores obtidos foram 18 $\Omega \cdot \text{cm}$ para filmes em Cu e 40 $\Omega \cdot \text{cm}$ para o filme com 2 % de Cu. O aumento da resistividade pode ser devido a compensação dos portadores e ainda está sendo estudado de forma mais aprofundada.

6.3.2.2 Bi_2Se_3 após tratamento térmico

Os filmes utilizados neste estudo foram submetidos a tratamentos térmicos de 200 °C por 3 horas e, apresentam apenas a fase romboédrica.

Utilizando o tratamento térmico adequado é possível trabalhar com filmes dopados com até 2 % de cobre, sem a presença de fases com

Cu. É de interesse deste trabalho utilizar filmes que contenham a maior quantidade possível de cobre, alterando suas propriedades elétricas sem alterar suas propriedades estruturais. O gráfico da Figura 35 (b) apresenta medidas de resistividade elétrica em função da temperatura para filmes de Bi_2Se_3 sem cobre e dopados com 2 % de Cu. Ambos filmes apresentam redução da resistividade com o aumento da temperatura, em concordância com trabalhos anteriores [74]. A resistividade elétrica do filme não dopado cai de 220 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ para 150 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ com o aumento da temperatura de 300 K a 400 K. Enquanto que, o filme dopado com 2 % de Cu mostra uma mudança na resistividade elétrica de 58 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ para 37 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ no mesmo intervalo de temperatura. A dopagem faz com que a resistividade elétrica reduza de 220 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ para 58 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$, a temperatura ambiente. Esta redução da resistividade é reflexo de comportamento semicondutor não degenerado e pode ser atribuída a um aumento da mobilidade ou do número de portadores de carga no filme.

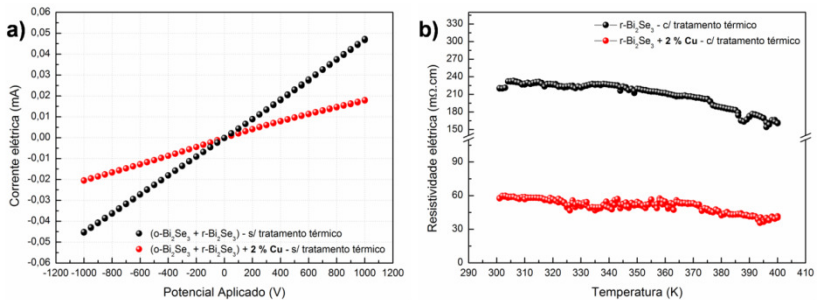


Figura 35: Em a) medidas $I \times V$ a temperatura ambiente no intervalo de -1 V a 1 V para filmes de Bi_2Se_3 sem Cu em preto e, Bi_2Se_3 com 2 % de Cu no eletrólito em vermelho. Os filmes não foram submetidos a qualquer tratamento térmico. Em b) medidas de resistividade elétrica, entre 300 K e 400 K, de filmes de Bi_2Se_3 tratados termicamente, sem Cu em preto e com 2 % de Cu em vermelho.

7. CONCLUSÕES

Na busca da morfologia adequada para aplicação em dispositivos eletrônicos, estudos realizados neste trabalho mostraram que, combinar aquecimento a 60 °C e agitação do eletrólito durante o processo de deposição permite crescer filmes de aspecto compacto, fechado e pouco rugosos, em camadas de 500 até aproximadamente 1000 nm. As camadas podem ser completamente recristalizadas para a fase romboédrica através de tratamento térmico de 3 h a 200 °C.

Este trabalho mostrou que é possível dopar filmes de Bi₂Se₃ com cobre através da inserção de até 0,06 mM de CuCl₂ no eletrólito de deposição. Os átomos de cobre agem como dopante substitucional tomando o lugar de átomos de bismuto na rede. Os filmes produzidos mantêm a morfologia e estrutura de filmes não dopados e, podem ser completamente recristalizados para a fase romboédrica através de tratamento térmico de 3 h a 200 °C.

Quanto as propriedades de fotohidrólise, filmes tratados termicamente não apresentam fotorresposta significativa devido ao seu comportamento condutor restringindo o estudo aos filmes como-depositados. Os filmes de 1000 nm como-depositados apresentaram valores de fotocorrente de 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, valor muito superior a trabalhos anteriores, que relatam valores máximos de fotocorrente em torno de 3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Estes filmes apresentaram leve fotocorrosão da superfície, ausente quando utilizados filmes de menor espessura. As medidas sugerem pouca ou nenhuma presença de centros de aprisionamento nos filmes.

Filmes de 1000 nm dopados com cobre apresentam valores de fotocorrente levemente maiores que filmes não dopados e sem presença de fotocorrosão da superfície. Além disso, das medidas realizadas vemos pouca ou nenhuma presença de centros de aprisionamento. Tais melhoras são explicadas pelo aumento da mobilidade de portadores de carga e consequentemente pelo aumento do tempo de vida dos portadores no interior do material, que ocorre quando há redução da resistividade do material com a adição do dopante, evidenciado pela curvas de medidas elétricas apresentadas no trabalho.

APÊNDICE A

Este apêndice tem como objetivo citar artigo já publicado correspondente à primeira metade da pesquisa apresentada nesta Tese:

Paloma B. Souza, Milton A. Tumelero, Giovanni Zangari and André A. Pasa, "Tuning Electrodeposition Conditions towards the Formation of Smooth Bi₂Se₃ Thin Films." *Journal of The Electrochemical Society* 164.7 (2017): D401-D405.
[doi:10.1149/2.0531707jes]

REFERÊNCIAS

1. Meadows, D.H., D.L. Meadows, and J. Randers, *Limites do crescimento: um relatório para o projeto Clube de Roma sobre o dilema da humanidade*, in *Limites do crescimento: um relatório para o projeto Clube de Roma sobre o dilema da humanidade*. 1972, Perspectiva.
2. Commission, B., *Our common future: Report of the World Commission on Environment and Development*. UN Documents Gathering Body of Global Agreements, 1987.
3. Lacasta, N.S. and P.M. Barata, *O protocolo de quioto sobre alterações climáticas: análise e perspectivas*. Programa: Clima e Eficiência Energética, 1999: p. 1-23.
4. Klug, P. and E. Alexander, *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and Amorphous Materials*, 1974.
5. Lewis, N.S. and D.G. Nocera, *Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006. **103**(43): p. 15729-15735.
6. Delucchi, M.A. and M.Z. Jacobson, *Providing all global energy with wind, water, and solar power, Part II: Reliability, system and transmission costs, and policies*. Energy policy, 2011. **39**(3): p. 1170-1190.
7. Lewis, N.S. and G. Crabtree, *Basic research needs for solar energy utilization: report of the basic energy sciences workshop on solar energy utilization, April 18-21, 2005*. 2005, US Department of Energy, Office of Basic Energy Science.
8. Rowe, D.M., *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. 2005: CRC press.
9. Rosi, F., *Thermoelectricity and thermoelectric power generation*. Solid-State Electronics, 1968. **11**(9): p. 833IN1849-848IN2868.
10. Chasmar, R. and R. Stratton, *The thermoelectric figure of merit and its relation to thermoelectric generators*. International Journal of Electronics, 1959. **7**(1): p. 52-72.
11. Fleurial, J.-P., *Thermoelectric power generation materials: Technology and application opportunities*. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 2009. **61**(4): p. 79-85.
12. Rowe, D. and G. Min, *Evaluation of thermoelectric modules for power generation*. Journal of Power Sources, 1998. **73**(2): p. 193-198.
13. Ismail, B.I. and W.H. Ahmed, *Thermoelectric power generation using waste-heat energy as an alternative green technology*. Recent

Patents on Electrical & Electronic Engineering (Formerly Recent Patents on Electrical Engineering), 2009. **2**(1): p. 27-39.

14. Gayner, C. and K.K. Kar, *Recent advances in thermoelectric materials*. Progress in Materials Science, 2016. **83**: p. 330-382.

15. Manzano, C.V., et al., *Thermoelectric properties of Bi₂Te₃ films by constant and pulsed electrodeposition*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2013. **17**(7): p. 2071-2078.

16. May, A.F., J.-P. Fleurial, and G.J. Snyder, *Thermoelectric performance of lanthanum telluride produced via mechanical alloying*. Physical Review B, 2008. **78**(12): p. 125205.

17. Yang, L., et al., *High-performance thermoelectric Cu₂Se nanoplates through nanostructure engineering*. Nano Energy, 2015. **16**: p. 367-374.

18. Xu, B., et al., *n-Si-p-Si 1-xGe_x nanowire arrays for thermoelectric power generation*. Solid-State Electronics, 2013. **83**: p. 107-112.

19. Kaur, K. and J. Kaur, *Exploration of thermoelectricity in ScRhTe and ZrPtPb Half Heusler compounds: A first principle study*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **715**: p. 297-303.

20. Yoo, I.-J., et al., *Thermoelectric characteristics of Sb₂Te₃ thin films formed via surfactant-assisted electrodeposition*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(17): p. 5430-5435.

21. Kim, D., et al., *Ambipolar surface state thermoelectric power of topological insulator Bi₂Se₃*. Nano letters, 2014. **14**(4): p. 1701-1706.

22. Slack, G.A. and V.G. Tsoukala, *Some properties of semiconducting IrSb₃*. Journal of Applied Physics, 1994. **76**(3): p. 1665-1671.

23. Heremans, J.P., et al., *Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states*. Science, 2008. **321**(5888): p. 554-557.

24. Pei, Y., et al., *Stabilizing the optimal carrier concentration for high thermoelectric efficiency*. Advanced materials, 2011. **23**(47): p. 5674-5678.

25. Pei, Y., et al., *Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics*. Nature, 2011. **473**(7345): p. 66-69.

26. Pei, Y., et al., *Thermopower enhancement in Pb_{1-x}Mn_xTe alloys and its effect on thermoelectric efficiency*. NPG Asia Materials, 2012. **4**(9): p. e28.

27. Paul, B., P. Rawat, and P. Banerji, *Dramatic enhancement of thermoelectric power factor in PbTe: Cr co-doped with iodine*. Applied Physics Letters, 2011. **98**(26): p. 262101.
28. Hsu, K.F., et al., *Cubic AgPbmSbTe_{2+m}: bulk thermoelectric materials with high figure of merit*. Science, 2004. **303**(5659): p. 818-821.
29. Mi, J., et al., *Nanostructuring and thermoelectric properties of bulk skutterudite compound Co₃Sb₃*. Journal of Applied Physics, 2007. **101**(5): p. 054314.
30. Toprak, M.S., et al., *The impact of nanostructuring on the thermal conductivity of thermoelectric CoSb₃*. Advanced Functional Materials, 2004. **14**(12): p. 1189-1196.
31. Hicks, L. and M. Dresselhaus, *Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit*. Physical Review B, 1993. **47**(19): p. 12727.
32. Heremans, J., *Nanometer-scale thermoelectric materials*, in *Springer Handbook of Nanotechnology*. 2007, Springer. p. 345-374.
33. Makala, R.S., K. Jagannadham, and B.C. Sales, *Pulsed laser deposition of Bi₂Te₃-based thermoelectric thin films*. Journal of Applied physics, 2003. **94**(6): p. 3907-3918.
34. Harman, T., et al., *Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices*. science, 2002. **297**(5590): p. 2229-2232.
35. Liu, M. and X. Qin, *Enhanced thermoelectric performance through energy-filtering effects in nanocomposites dispersed with metallic particles*. Applied Physics Letters, 2012. **101**(13): p. 132103.
36. Nolas, G., D. Morelli, and T.M. Tritt, *Skutterudites: A phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications*. Annual Review of Materials Science, 1999. **29**(1): p. 89-116.
37. Sootsman, J.R., D.Y. Chung, and M.G. Kanatzidis, *New and old concepts in thermoelectric materials*. Angewandte Chemie International Edition, 2009. **48**(46): p. 8616-8639.
38. Melikoglu, M., *Pumped hydroelectric energy storage: Analysing global development and assessing potential applications in Turkey based on Vision 2023 hydroelectricity wind and solar energy targets*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **72**: p. 146-153.
39. Fujishima, A., *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. nature, 1972. **238**: p. 37-38.

40. Minegishi, T., et al., *Photoelectrochemical properties of LaTiO₂N electrodes prepared by particle transfer for sunlight-driven water splitting*. Chemical Science, 2013. **4**(3): p. 1120-1124.
41. Higashi, M., K. Domen, and R. Abe, *Fabrication of efficient TaON and Ta₃N₅ photoanodes for water splitting under visible light irradiation*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(10): p. 4138-4147.
42. Ma, G., et al., *Photoelectrochemical hydrogen production on Cu₂ZnSnS₄/Mo-mesh thin-film electrodes prepared by electroplating*. Chemical Physics Letters, 2011. **501**(4): p. 619-622.
43. Chun, W.-J., et al., *Conduction and valence band positions of Ta₂O₅, TaON, and Ta₃N₅ by UPS and electrochemical methods*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(8): p. 1798-1803.
44. Moriya, M., et al., *Stable hydrogen evolution from CdS-modified CuGaSe₂ photoelectrode under visible-light irradiation*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(10): p. 3733-3735.
45. Singh, P., et al., *Simulated solar cell device of CuGaSe₂ by using CdS, ZnS and ZnSe buffer layers*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2016. **42**: p. 288-302.
46. Saad, M. and A. Kassis, *Thermally and light-activated current in ZnO/CdS/CuGaSe₂ single crystal solar cells*. Renewable Energy, 2008. **33**(5): p. 974-978.
47. Kharade, S.D., et al., *Room temperature deposition of nanostructured Bi₂Se₃ thin films for photoelectrochemical application: effect of chelating agents*. New Journal of Chemistry, 2013. **37**(9): p. 2821-2828.
48. Zang, C., et al., *Photoresponse properties of ultrathin Bi₂Se₃ nanosheets synthesized by hydrothermal intercalation and exfoliation route*. Applied Surface Science, 2014. **316**: p. 341-347.
49. Sharma, A., et al., *High performance broadband photodetector using fabricated nanowires of bismuth selenide*. Scientific reports, 2016. **6**: p. 19138.
50. Lim, J.R., et al., *Fabrication method for thermoelectric nanodevices*. Advanced materials, 2005. **17**(12): p. 1488-1492.
51. Boulanger, C., *Thermoelectric material electroplating: a historical review*. Journal of Electronic Materials, 2010. **39**(9): p. 1818-1827.

52. Yang, J., et al., *Electrochemical aspects of the formation of Bi₂Te₃ thin film via the route of ECALE*. Journal of electroanalytical chemistry, 2005. **577**(1): p. 117-123.
53. Heo, P., et al., *Electrodeposition and thermoelectric characterization of Bi₂Te₃*. Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(4): p. C213-C217.
54. Zhou, J., et al., *Seebeck coefficient of nanostructured phosphorus-alloyed bismuth telluride thick films*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **471**(1): p. 278-281.
55. Hor, Y.S., et al., *Sp³-type Bi₂Se₃ for topological insulator and low-temperature thermoelectric applications*. Physical Review B, 2009. **79**(19): p. 195208.
56. Horak, J., et al., *Vapour-solid phase equilibrium of Bi₂(Se_{1-x}S_x)₃ ternary crystals*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1987. **48**(12): p. 1227-1233.
57. Xia, Y., et al., *Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface*. Nature Physics, 2009. **5**(6): p. 398-402.
58. Zhang, H., et al., *Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface*. Nature physics, 2009. **5**(6): p. 438-442.
59. Tumelero, M.A., et al., *Electrodeposition and ab Initio Studies of Metastable Orthorhombic Bi₂Se₃: A Novel Semiconductor with Bandgap for Photovoltaic Applications*. The Journal of Physical Chemistry C, 2016. **120**(22): p. 11797-11806.
60. Le, P.H., et al., *Thermoelectric properties of bismuth-selenide films with controlled morphology and texture grown using pulsed laser deposition*. Applied Surface Science, 2013. **285**: p. 657-663.
61. Filip, M.R., C.E. Patrick, and F. Giustino, *G W quasiparticle band structures of stibnite, antimonelite, bismuthinite, and guanajuatite*. Physical Review B, 2013. **87**(20): p. 205125.
62. Meng, L., et al., *Growth and characterization of Bi₂Se₃ thin films by pulsed laser deposition using alloy target*. Thin Solid Films, 2011. **519**(22): p. 7627-7631.
63. Torane, A., et al., *Preparation and characterization of electrodeposited Bi₂Se₃ thin films*. Materials chemistry and physics, 1998. **55**(1): p. 51-54.

64. Zhou, Y., et al., *Thin-film Sb₂Se₃ photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries*. Nature Photonics, 2015. **9**(6): p. 409-415.
65. Li, J., et al., *Structural and Optical Properties of Electrodeposited Bi_{2-x}Sb_xSe₃ Thin Films*. ECS Solid State Letters, 2012. **1**(3): p. Q29-Q31.
66. Şişman, İ. and M. Biçer, *Structural, morphological and optical properties of Bi_{2-x}Sb_xSe₃ thin films grown by electrodeposition*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(5): p. 1538-1543.
67. Bansal, N., et al., *Epitaxial growth of topological insulator Bi₂Se₃ film on Si (111) with atomically sharp interface*. Thin Solid Films, 2011. **520**(1): p. 224-229.
68. Xiao, C., et al., *Electrodeposition and characterization of Bi₂Se₃ thin films by electrochemical atomic layer epitaxy (ECALE)*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(27): p. 6821-6826.
69. Song, Y., et al., *Electrodeposition of thermoelectric Bi₂Te₃ thin films with added surfactant*. Current Applied Physics, 2015. **15**(3): p. 261-264.
70. Xiaolong, L. and X. Zhen, *The effect of electrochemical conditions on morphology and properties of Bi₂Se₃ thick films by electrodeposition*. Materials Letters, 2014. **129**: p. 1-4.
71. Klein, C., et al., *Strain state, film and surface morphology of epitaxial topological insulator Bi₂Se₃ films on Si (111)*. Thin Solid Films, 2014. **564**: p. 241-245.
72. Choi, J., et al., *Magnetic and transport properties of Mn-doped Bi₂Se₃ and Sb₂Se₃*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006. **304**(1): p. e164-e166.
73. Ruleova, P., et al., *Tuning the free electron concentration in Sr-doped Bi₂Se₃*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2013. **74**(5): p. 746-750.
74. Sun, G., et al., *Enhanced thermoelectric performance of n-type Bi₂Se₃ doped with Cu*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **639**: p. 9-14.
75. Munford, M.L., *André Avelino Pasa*. 2006.
76. Baggio, B.F., *Síntese eletroquímica de azul da Prússia por varredura cíclica de potencial: Bruna Fernanda Baggio; orientador, André Avelino Pasa, co-orientador, Vinícius C. Zoldan*. 2014.

77. Torane, A. and C.H. Bhosale, *Preparation and characterization of electrodeposited Bi₂Se₃ thin films from nonaqueous medium*. Materials research bulletin, 2001. **36**(11): p. 1915-1924.
78. Jana, A. and J. Datta, *Enhancement of photo-characteristics of Bi₂Se₃ thin films by post heat treatment at optimal temperature range*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013. **689**: p. 31-41.
79. de Almeida, M.R.H., et al., *Electrodeposition of CuZn films from free-of-cyanide alkaline baths containing edta as complexing agent*. Surface and Coatings Technology, 2016. **287**: p. 103-112.
80. Klabunde, K.J. and R. Richards, *Nanoscale materials in chemistry*. Vol. 1035. 2001: Wiley Online Library.
81. Naylor, A.J., et al., *Surfactant-mediated electrodeposition of bismuth telluride films and its effect on microstructural properties*. Langmuir, 2012. **28**(22): p. 8296-8299.
82. Sharon, M., *An Introduction to the Physics and Electrochemistry of Semiconductors: Fundamentals and Applications*. 2016: John Wiley & Sons.
83. El Guibaly, F. and K. Colbow, *Theory of photocurrent in semiconductor-electrolyte junction solar cells*. Journal of Applied Physics, 1982. **53**(3): p. 1737-1740.
84. Tumelero, M.A., *Bi₂Se₃: eletrodeposição de filmes finos e cálculos Ab initio de defeitos pontuais*. 2014.
85. Schumacher, C., et al., *Optimization of Electrodeposited p-Doped Sb₂Te₃ Thermoelectric Films by Millisecond Potentiostatic Pulses*. Advanced Energy Materials, 2012. **2**(3): p. 345-352.
86. Miccoli, I., et al., *The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2015. **27**(22): p. 223201.
87. Mittal, K.L. and R. Jaiswal, *Particle adhesion and removal*. 2015: John Wiley & Sons.
88. Diliberto, S., et al., *Influence of pulsed electrodeposition on stoichiometry and thermoelectric properties of bismuth telluride films*. physica status solidi (a), 2008. **205**(10): p. 2340-2344.
89. Schlesinger, M. and M. Paunovic, *Modern electroplating*. Vol. 55. 2011: John Wiley & Sons.
90. Shahil, K.M.F., et al., *Micro-Raman spectroscopy of mechanically exfoliated few-quintuple layers of Bi₂Te₃, Bi₂Se₃, and Sb₂Te₃ materials*. Journal of Applied Physics, 2012. **111**(5): p. 054305.

91. Kung, H.-H., et al., *Surface vibrational modes of the topological insulator Bi₂Se₃ observed by Raman spectroscopy*. arXiv preprint arXiv:1611.05926, 2016.
92. Yuri, D.G., et al., *Thickness tunable quantum interference between surface phonon and Dirac plasmon states in thin films of the topological insulator Bi₂Se₃*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2015. **27**(5): p. 052203.
93. Wang, Y., T. Nakaoka, and K. Murase, *Dynamics of Ge-Se glasses at stiffness transition*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2001. **3**(3): p. 721-734.
94. Wei, Z., et al., *First-principles studies of the three-dimensional strong topological insulators Bi₂Te₃, Bi₂Se₃ and Sb₂Te₃*. New Journal of Physics, 2010. **12**(6): p. 065013.
95. Li, J., et al., *Electrodeposition and characterization of copper bismuth selenide semiconductor thin films*. Electrochimica Acta, 2013. **87**: p. 153-157.
96. Carbonnelle, P. and L. Lamberts, *A voltammetric study of the electrodeposition chemistry of the Cu+ Se system*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992. **340**(1-2): p. 53-71.
97. Babanly, N.B., et al., *Phase equilibria in the Cu-Bi-Se system and thermodynamic properties of copper selenobismuthates*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2010. **55**(9): p. 1471-1481.
98. Sharma, A., et al., *High performance broadband photodetector using fabricated nanowires of bismuth selenide*. Scientific reports, 2016. **6**.
99. Tsui, L.-k., T. Homma, and G. Zangari, *Photocurrent conversion in anodized TiO₂ nanotube arrays: effect of the water content in anodizing solutions*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(14): p. 6979-6989.
100. Yan, B., D. Zhang, and C. Felser, *Topological surface states of Bi₂Se₃ coexisting with Se vacancies*. physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters, 2013. **7**(1-2): p. 148-150.