

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Milton André Tumelero

Bi₂Se₃: Eletrodeposição de Filmes Finos e Cálculos Ab Initio de Defeitos Pontuais

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

Florianópolis
2014

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

Tumelero, Milton Andre

Bi2Se3: Eletrodeposição de Filmes Finos e Cálculos Ab
Initio de Defeitos Pontuais / Milton Andre Tumelero ;
orientador, Andre Avelino Pasa - Florianópolis, SC, 2014.
280 p.

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

Inclui referências

1. Física. 2. Física da Matéria Condensada. 3. Bi2Se3. 4.
Eletrodeposição. 5. Calculos de Primeiros Princípios. I.
Pasa, Andre Avelino. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

**Bi₂Se₃: Eletrodeposição de Filmes
Finos e Cálculos Ab Initio de
Defeitos Pontuais**

Milton Andre Tumelero

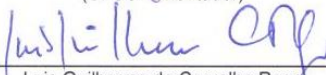
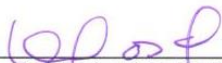
Bi2Se3: Eletrodeposição de Filmes Finos e Cálculos Ab initio de Defeitos Pontuais

Milton Andre Tumelero

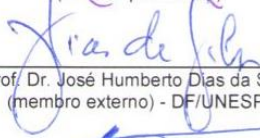
Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de **DOCTOR EM FÍSICA**, na área de concentração **Física da Matéria Condensada** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.



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


Luis Guilherme de Carvalho Rego
(FSC/UFSC - Coordenador do Programa)

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



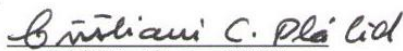
Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva
(membro externo) - DF/UNESP



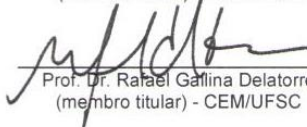
Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa
(membro externo) - CCET/UFU



Prof. Dr. Wagner Figueiredo
(membro titular) - FSC/UFSC



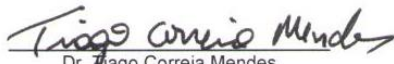
Drª Cristiani Campos Plá Cid
(membro titular) - FSC/UFSC



Prof. Dr. Rafael Gallina Delatorre
(membro titular) - CEM/UFSC



Prof. Dr. Alexandre da Cas Viegas
(membro suplente) - FSC/UFSC



Dr. Tiago Correia Mendes
(membro suplente) - FSC/UFSC

Dedico este trabalho a minha esposa, pais, irmão, familiares, amigos e a todos que ajudaram diretamente ou indiretamente na realização deste trabalho.

Agradecimentos

Agradeço ao governo federal do Brasil, que através dos órgãos CNPq e CAPES forneceram o auxílio financeiro necessário para a realização deste trabalho de doutorado.

Agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina e ao programa de pós-graduação em Física pela possibilidade de realizar um curso de pós-graduação de qualidade e gratuito.

Agradeço ao prof. André A. Pasa, que mais que orientador, foi um amigo e mestre, sempre me guiando pelo melhor, mais correto e ético caminho.

Agradeço a minha esposa Luana, que eu amo mais que nunca e que sempre me ajudou e apoiou nestes longos quatro anos.

Agradeço aos meus pais Milton e Dovane que também sempre estiveram por perto, me apoiando com palavras doces e motivadoras e ao meu irmão Eduardo.

Agradeço aos laboratórios LCME e LDRX por disponibilizar seus equipamentos para a realização deste trabalho.

Agradeço ao professor Ricardo Faccio pela ajuda e ensinamentos em minha curta estadia em Montevidéu.

Agradeço a todos os colegas e amigos de laboratório, Iuri, Jeison, Jhoni, Vinicius, Cristian, Khalid, Alexandre, Kenia, Bruna, Daisy, Mariana, Mauro, Javier, Kleber, Sabrina, Tiago e muitos outros, pelas conversas, conselhos, ajuda e colaborações nestes longos anos de convivência.

Agradeço as minhas colegas e amigas Paloma e Luana, e também ao colega e amigo Eduardo Isoppo que ajudaram na realização dos experimentos utilizados neste trabalho.

Agradeço a toda minha família e amigos que de alguma forma ajudaram diretamente ou indiretamente a realização deste trabalho.

Resumo

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

Bi₂Se₃: Eletrodeposição de Filmes Finos e Cálculos Ab Initio de Defeitos Pontuais

Milton Andre Tumelero

Outubro / 2014

Orientador: *André Avelino Pasa*

Área de Concentração: *Física da Matéria Condensada*

Palavras-Chaves: *Bi₂Se₃, Eletrodeposição, Filmes Finos, Caracterização Elétrica, DFT, Defeitos Pontuais.*

Neste trabalho foi realizado um estudo sistemático sobre a eletrodeposição do composto seleneto de bismuto (Bi₂Se₃) em substrato de Si(100). Em paralelo, foram realizados cálculos de primeiros princípios com o objetivo de encontrar as energias de formação e de transição para diferentes defeitos pontuais existentes em Bi₂Se₃. O trabalho foi dividido em duas partes, a primeira com resultados experimentais e a segunda com resultados teóricos. Na primeira parte é mostrado que as amostras obtidas com eletrodeposição em Si(100) apresentam majoritariamente a fase cristalina ortorrômbica. O crescimento dos filmes finos sobre substrato de Si(100) ocorre em duas etapas de nucleação, onde a segunda etapa gera filmes finos cristalinos e com crescimento preferencial dos planos (020). O *gap* de energia obtido para a fase ortorrômbica do Bi₂Se₃ foi 1,25 eV, que é maior que os valores previstos teoricamente. Filmes de Bi₂Se₃ puramente na fase hexagonal foram obtidos através de tratamentos térmicos. Foi mostrado que há um forte alinhamento do eixo basal da estrutura cristalina hexagonal com o eixo perpendicular ao plano do substrato. Amostras obtidas em diferentes substratos indicam que o crescimento não é epitaxial. A caracterização elétrica indica um comportamento condutivo ativado termicamente para as amostras de Bi₂Se₃ na fase ortorrômbica e comportamento elétrico degenerado para amostras em fase hexagonal. Os valores medidos de resistividade elétrica e coeficiente Seebeck estão de acordo com valores prévios relatados e confirmam a qualidade das amostras eletrodepositadas. Na segunda parte do trabalho foram

realizados cálculos teóricos com DFT, que mostram que os defeitos mais estáveis na fase hexagonal do Bi_2Se_3 são as vacâncias de Se1 e os Bi intersticiais. Para a fase ortorrômbica os mais estáveis são as vacâncias de Se e os antisítios de Bi e de Se, explicando o comportamento elétrico tipo-n.

Abstract

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

Bi₂Se₃: Thin Films Electrodeposition and Ab Initio Calculation of Native Point Defects

Milton Andre Tumelero

October / 2014

Adviser: *André Avelino Pasa*

Area of Concentration: *Physics of Condensed Matter*

Keywords: *Bi₂Se₃, Electrodeposition, Thin Films, Electrical Characterization, DFT, Point Defects.*

We present a study of electrodeposition of Bismuth Selenide (Bi₂Se₃) on Si(100) substrate. At same time, first principles calculation was performed in order to find the formations and transitions energies of some possible native point defects in Bi₂Se₃. The work was separated in two parts, the experimental one and the theoretical one. In the first part, we show that samples obtained by electrodeposition on Si(100) substrate present predominance of orthorhombic crystalline phase. The growth of thin films occurs in two nucleation steps and with preferential growth of (020) plane. The measured bandgap of 1.25 eV is larger than values expected from theoretical predictions. Thin films of hexagonal crystalline phase were obtained by thermal annealing of the samples. The electrical characterization of orthorhombic phase samples shows thermal activated behavior, with two activation energies. The hexagonal phase samples show degenerated semiconductive behavior. The measured electrical resistivity and Seebeck coefficient are in accordance with previous studies and confirm the quality of our samples. In the second part of the work, we perform DFT calculation that shows that the most stable defects of hexagonal Bi₂Se₃ are the selenium vacancies and bismuth interstitials. In the case of orthorhombic Bi₂Se₃ the most stable defects are the selenium vacancies and the Se and Bi antisites. These defects are enough to explain the n-type conduction found in both phases of Bi₂Se₃.

Índice de Figuras

CAPÍTULO 1

Figura 1: (a) Gráfico de um voltamograma, indicando o pico de redução e o laço de nucleação (adaptado¹³). Em (b) e (c) o diagrama de bandas entre os eletrodos de trabalho e contra, para situação de um potencial elétrico nulo e um potencial elétrico diferente de zero, respectivamente. Em (d) o esquema do processo de nucleação (adaptado¹³).....48

Figura 2: Em (a) são mostrados esquemas de níveis de energia para metais, semicondutores e isolantes. Em (b) é mostrada uma ilustração da dopagem de silício com fósforo e um esquema das bandas com a indução de um nível doador logo abaixo da banda de condução. Imagens adaptadas¹⁸51

Figura 3: Em (a) é mostrado um desenho da densidade de estados para dois casos de semicondutores não-degenerados e degenerados. Em (b) é mostrado um gráfico da densidade de portadores elétricos (elétrons) em função da temperatura para os dois casos de semicondutores. Figuras adaptadas¹⁵52

Figura 4: Em (a) esquema da estrutura cristalina do Bi_2Se_3 em fase hexagonal (figura adaptada³²) e em (b) esquema da estrutura cristalino de Bi_2Se_3 em fase ortorrômbica (figura adaptada²⁶).....54

CAPÍTULO 2

Figura 5: Em (a) é mostrado o difratograma de uma amostra de filme fino de Bi_2Se_3 obtida por MBE, evidenciando o crescimento orientado ao longa da família de planos (003) e mostrando também o cálculo da distância entre CQ (figura adaptada da referência 53⁵³). Em (b) imagem de AFM de uma amostra de Bi_2Se_3 obtida por MBE (figura adaptada⁵⁴). Em (c) imagem de HR-TEM de uma amostra de Bi_2Se_3 crescida sobre uma camada amorfa de Bi-Se (figura adaptada⁵⁷). Em (d) imagem de ARPES de uma amostra de Bi_2Se_3 crescida com MBE onde são evidenciadas as bandas superficiais (figura adaptada⁴¹).....59

Figura 6: (a) Imagem de HAADF-TEM de uma amostra de Bi_2Se_3 crescida sobre InP(111) por MBE, indicando o *twinning* do tipo lamelar

Índice de Figuras

(figura adaptada⁴³). Em (b) um esquema da formação de um contorno de grão do tipo *twinning* (figura adaptada⁴³). Em (c) difratograma de amostras crescidas com evaporação térmica em substratos com diferentes temperaturas (figura adaptada³⁹) e em (d) imagem de HR-TEM mostrando os grãos de uma amostra de Bi_2Se_3 crescida com HPCVD, pequenos grãos com diferentes orientações cristalinas podem ser vistos e com presença de *twinnings* (figura adaptada⁵²). 61

Figura 7: Em (a) são mostrados voltamogramas com diferentes janelas de potencial, de um eletrólito contendo $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ e SeO_2 sobre um substrato de $\text{Au}(111)$, (figura adaptada⁶⁵). Em (b) uma imagem de microscopia eletrônica de um filme fino de Bi_2Se_3 obtido por eletrodeposição em substrato de ITO, (figura adaptada⁶⁹). Em (c) uma imagem de microscopia eletrônica de um filme fino de Bi_2Se_3 dopado com Sb obtido por eletrodeposição em substrato de $\text{Au}(111)$ (figura adaptada⁶⁵). Em (d) é mostrado um difratograma de XRD para uma amostra de Bi_2Se_3 obtida por eletrodeposição (figura adaptada⁶⁹). 63

Figura 8: (a) esquema ilustrativo de um transistor de efeito de campo baseado em Bi_2Se_3 (adaptado⁷²) e em (b) esquema ilustrativo de um μTEG vertical (adaptado²¹). Em (c) gráfico da eficiência ideal teórica de uma célula solar nanoestruturada em função do *gap* de energia do semiconductor utilizado, e mostrando a posição dos materiais da família do Bi_2S_3 (adaptado³⁴). 65

Figura 9: Em (a) voltametria cíclica em substrato de $\text{Si}(100)$ com eletrólito composto de 1,0 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ e 1,5 mM SeO_2 . Curvas tracejadas mostram ajustes para encontrar os potenciais de redução. Em (b) voltametria cíclica em substrato de $\text{Si}(100)$, com eletrólitos independentes de 1,0 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (curva contínua) e 1,5 mM SeO_2 (curva tracejada). No gráfico inserido é mostrado uma ampliação da curva tracejada, com indicações das possíveis reações de redução. Em (c) voltametria cíclica em substrato de $\text{Si}(100)$ recoberto com fina camada de selênio, $\text{Se}/\text{Si}(100)$, utilizando eletrólitos independentes de 1,0 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (curva contínua) e 1,5 mM SeO_2 (curva tracejada). Em (d) voltametria cíclica em substrato de $\text{Si}(100)$ recoberto com camada fina de bismuto, $\text{Bi}/\text{Si}(100)$ utilizando eletrólitos independentes de 1,0 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (curva contínua) e 1,5 mM SeO_2 (curva tracejada). 72

- Figura 10:** Micrografias de amostras obtidas com diferentes potenciais de deposição, (a) -0,30 V vs. ECS; (b) -0,40 V vs. ECS; (c) -0,50 V vs. ECS; (d) -0,60 V vs. ECS e (e) -0,70 V vs. ECS. Todas as amostras foram crescidas com mesma quantidade de carga elétrica, aproximadamente 500 mC.74
- Figura 11:** Em (a) são mostrados os espectros de raios-x característico para amostras produzidas utilizando diferentes potenciais de deposição. Em (b) é mostrado o gráfico da composição atômica percentual em função do potencial de deposição, composição obtida das quantificações dos espectros obtidos com a técnica de EDS e mostrados em (a). Linhas pontilhadas indicam a proporção ideal para Bi_2Se_375
- Figura 12:** Imagem de microscopia eletrônica de uma amostra crescida em -0.60 V vs. ECS, em (a) imagem de elétrons e em (b) e (c) imagens de raios-x em bandas características de selênio e bismuto, respectivamente.76
- Figura 13:** Difratometrias de raios-x de filmes finos eletrodepositados com diferentes potenciais elétricos. Em (a) medida as medidas em amostras cujo os potenciais de deposição são -0,30 V; -0,40 V; -0,50 V e -0,60V vs. ECS, os pontos vermelhos indicam a posição dos picos de difração esperados para a fase ortorrômbica. Em (b) difração de raios-x para amostra com 500mC, crescida em -0,4V nas configurações de incidência rasante (curva preta) e na configuração de Bragg-Brentano (curva azul).77
- Figura 14:** Gráfico da absorção óptica em função do comprimento de onda da luz incidente para amostras obtidas com diferentes potenciais de eletrodeposição79
- Figura 15:** Em (a) Diagramas de Tauc para obtenção do *gap* de energia para amostras obtidas com diferentes potenciais de eletrodeposição. O *gap* é obtido extrapolando a região linear até o eixo x. Em (b) é mostrado o gráfico do *gap* de energia em função do potencial de eletrodeposição.80
- Figura 16:** Micrografias de amostras obtidas com diferentes quantidades de carga eletrodepositada. Em (a) 100 mC, (b) 300mC, (c) 400 mC e (d) 500mC. Para cada amostra são mostradas duas imagens, uma da

Índice de Figuras

superfície (esquerda) e outra da secção transversal do filme fino (direita). 82

Figura 17: Micrografias de amostras obtidas com diferentes quantidades de carga eletrodepositada. Em (a) 750 mC, (b) 1000mC, (c) 3000 mC. Para cada amostra são mostradas duas imagens, uma da superfície (esquerda) e outra da secção transversal do filme fino (direita). 84

Figura 18: Em (a) micrografia de uma amostra obtida com carga de 10mC. Em (a) e (b) imagens de AFM em modo contato para amostras com quantidades de carga eletrodepositada iguais a: (b) 10 mC, (c) 500 mC. 85

Figura 19: Em (a) micrografia da secção transversal de uma amostra com 1000 mC de carga eletrodepositada. (b) É mostrada uma micrografia de uma amostra com 500 mC em uma região danificada mecanicamente onde pode ser vista a base do filme fino. 86

Figura 20: Em (a) gráfico do perfil de um filme finos com 1000 mC, a trincheira é gerada através de um risco na amostra. Em (b) o gráfico da espessura medida (via perfilometria de contato) em função da carga eletrodepositada, o coeficiente angular da curva indica a taxa de crescimento. 87

Figura 21: Difractometria de raios-X de amostras com diferentes espessuras. Indicadores vermelhos mostram as posições angular dos picos de difração esperados para planos da fase ortorrômbica do composto Bi_2Se_3 . Os índices mostrados para os picos também correspondem à fase ortorrômbica. 89

Figura 22: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Em (a) imagem em baixa resolução da região da amostra preparada para análise e em (b) imagem de alta resolução de uma ponta com um aumento de uma região a fim de evidenciar os planos atômicos (indicada pelo quadrado vermelho em (a)). Em (c) imagem de HR-TEM de uma região próxima a interface (histograma das distâncias entre linhas) e em (d) imagem de HR-TEM da interface entre o substrato e o filme fino (com uma ampliação evidenciando os planos atômicos). 91

- Figura 23:** Imagens de Difração de Elétrons. Em (a) difração de área selecionada em uma ponta da superfície do filme fino, a imagem menor mostra a simulação do padrão para o mesmo eixo de zona. Em (b) difração de área selecionada em uma região próxima à base (substrato) do filme finos. O gráfico embutido mostra a largura das linhas difusas nos dois casos (a) e (b).93
- Figura 24:** Gráfico de Tauc para a obtenção do gap de energia.94
- Figura 25:** Micrografias obtidas com FE-SEM, de amostras antes e depois de serem submetidas a tratamento térmico em 300° e em atmosfera de argônio. Em (a) imagem da superfície de uma amostra como depositada e em (b) secção transversal da mesma amostra sem tratamento. Em (c) imagem da superfície da amostra com tratamento térmico e em (d) secção transversal da mesma amostra.96
- Figura 26:** Em (a) difratogramas de raios-x de amostras submetidas a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. Os indicadores mostram a posição dos picos de difração para as seguintes fases: (▲) hexagonal e (▲) ortorrômbica. Em (b) difratometrias de amostras sujeitas a tratamentos térmicos com temperaturas mais altas, os indicadores mostram os picos de difração esperados para os compostos: (▲) Bi_2Se_3 e (▲) Bi. Os indicadores têm tamanho normalizado pelo fator de estrutura de cada plano.97
- Figura 27:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra tratada termicamente em 300°C: (a) Imagem de baixa resolução da região preparada da amostra e (b) imagem de alta resolução da interface entre o substrato de silício e o filme fino de Bi_2Se_3 . Em (c) o gráfico do espaçamento entre franjas em função da distância da interface, para duas regiões diferentes (vermelha e preta). Em (d) Imagem de alta resolução de um único grão, mostrando o espaçamento entre os planos atômicos. Em (e) imagem de alta resolução da interface entre o substrato de silício e o filme fino de Bi_2Se_3 . No canto inferior está inserida uma imagem de baixa resolução mostrando o contorno de grão.99
- Figura 28:** Em (a) Imagem de alta resolução da interface entre grão com diferentes orientações cristalinas, na imagem inserida é mostrado uma ampliação da região com simetria hexagonal (eixo de zona [001]) e em

Índice de Figuras

(b). Imagem de alta resolução da interface entre grão com diferentes orientações cristalinas evidenciando a existência das camadas quintuplas. Imagem da transformada de Fourier bidimensional. 101

Figura 29: Em (a) padrão de difração de elétrons com área selecionada (SAED) na região indicada em (b). Em (c) simulação do padrão de difração para o eixo de zona [100]..... 101

Figura 30: Difratomias de Raios-x de amostras crescidas em diferentes potenciais de deposição e sujeitas a tratamento térmico em 300 °C por 6 horas, os indicadores (▲) mostram a posição dos picos de difração para a hexagonal de Bi_2Se_3 e (▼) os picos intrínsecos do porta-amostra (equipamento)..... 102

CAPÍTULO 3

Figura 31: Em (a) é mostrado um diagrama do *gap* de energia pelo parâmetro de rede de diferentes substratos (figura adaptada⁴⁷) e em (b) são mostrados voltamogramas em diferentes substratos (figura adaptada³⁰)..... 110

Figura 32: Em (a) voltametria cíclica sobre substrato de Si(111) com eletrólito contendo 1 mM de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 1,5mM de SeO_2 e 0,5 M de HNO_3 . Em (b) difratograma de raios-x de uma amostra obtida com 500 mC de carga eletrodepositada em -0,4 V vs. ECS. Os triângulos vermelhos indicam a posição dos picos para a fase ortorrômbica de Bi_2Se_3 e os pretos a posição dos picos para o substrato de silício..... 115

Figura 33: Imagens de microscopia eletrônica (FE-SEM) de amostras obtidas com mesmo potencial de deposição de -0,4 V vs. ECS em substrato de silício-n(111) com diferentes quantidades de carga elétrica, (a) 100 mC e (b) 500 mC. 115

Figura 34: Voltametrias cíclicas sobre substrato de Au(111)/Cr/Silício(100) com eletrólito contendo 1 mM de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 1,5mM de SeO_2 e 0,5 M de HNO_3 , as curvas com diferentes cores são para intervalos de potenciais distintos. Os indicadores A e B são para marcar possíveis reações eletroquímicas. 116

Figura 35: Imagens de microscopia eletrônica (FE-SEM) de amostras obtidas com potencial de deposição de (a) -0,2 V vs. ECS e (b) 0,05 V

vs. ECS, ambas em substrato de Au(111)/Cr/Si(100) e com 100 mC de carga eletrodepositada. 117

Figura 36: Em (a) voltametrias cíclicas sobre substrato de Ni(111)/Au/Cr/Si(100) com eletrólito contendo 1 mM de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 1,5mM de SeO_2 e 0,5 M de HNO_3 , as curvas com diferentes cores são para intervalos de potenciais distintos. Em (b) é mostrada a composição atômica percentual de bismuto e selênio nas amostras obtidas com diferentes potenciais de deposição, e as linhas tracejadas indicam a composição ideal. No gráfico em (c) é mostrado o difratograma de raios-x de uma amostra obtida com 500 mC de carga eletrodepositada em -0,35 V vs. ECS. 118

Figura 37: Imagens de microscopia eletrônica (FE-SEM) de amostras obtidas com potenciais de deposição de (a) -0,40 V; (b) -0,35 V; (c) -0,30 V e (d) -0,25 V vs. ECS. Todas as amostras foram depositadas em substrato de Ni(111)/Au/Cr/Si(100) e com 1000 mC de carga. 120

CAPÍTULO 4

Figura 38: No gráfico em (a) é mostrada a resistividade elétrica do Bi_2Se_3 em função da temperatura, para amostras com diferentes densidades de portadores de carga e em (b) é mostrada a densidade de portadores em função da temperatura para as mesmas amostras que em (a) (figuras adaptadas¹¹⁸). Em (c) é mostrado o gráfico do coeficiente Seebeck em função da temperatura para amostra com diferentes concentrações de dopantes (Ca) (figura adaptada²⁷). As amostras utilizadas nos gráficos (a) e (b) foram obtidas com diferentes condições de equilíbrio de Selênio e Bismuto durante a síntese. 126

Figura 39: No gráfico em (a) é mostrada a resistividade elétrica do $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ em função da temperatura para diferentes amostras e no gráfico inserido é mostrada a inversão do sinal dos portadores de carga (imagem adaptada⁴²). Em (b) é mostrada a resistividade elétrica em função da temperatura para amostras dopadas com Cu e em diferentes pressões de compressão (imagem adaptada¹²⁷). Em (c) é mostrado o gráfico da contribuição superficial da condutância em função da espessura do filme fino (imagem adaptada⁴⁴). 127

Índice de Figuras

Figura 40: Em (a) ilustração da configuração planar e circuito equivalente. (b) É mostrado a ilustração e circuito equivalente da configuração transversal. Em (c) uma ilustração do sistema composto de substrato e filme fino..... 133

Figura 41: Em (a) é mostrado um gráfico da resistividade efetiva (calculada através da resistência efetiva do sistema) em função da resistividade real do filmes fino. As curvas vermelhas representam a configuração transversal e as azuis a configuração planar. Foram variadas as resistividades do substrato (mostrado no gráfico), e os parâmetros usados nas simulações foram, $t_{FF} = 1\mu m$, $t_S = 1mm$ (espessuras do filme fino e do substrato) e $RC = 1000\Omega.cm^2$. Em (b) gráfico da resistividade efetiva em função da razão entre as espessuras do substrato e do filmes fino, curvas obtidas com diferentes resistividades do filmes fino (mostradas no gráfico). A resistividade elétrica do substrato usada foi $10\Omega.cm$ 135

Figura 42: Gráficos de medidas de resistividade elétrica em filmes finos sobre substratos semicondutores, com erros encontrados em diferentes configurações de medidas: (a) Transversal e (b) Planar. 137

Figura 43: Em (a) curvas $I \times V \times T$ para amostra de Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica. Contatos elétricos nos filmes finos foram obtidos com prata, enquanto que no silício com liga de GaIn. Resistencia elétrica da amostra é obtida através do método de diodo (resistência em série). Em (b) resistividade elétrica em função da temperatura para Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica. 139

Figura 44: Logaritmo da resistividade elétrica em função da temperatura recíproca, gráfico de Arrhenius. (a) Intervalo de temperatura entre 100 K e 200 K (baixas temperaturas) e (b) de 200 K á 260 K (temperaturas altas). 141

Figura 45: Caracterização de transporte AC das amostras de Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica. Em (a) parte real da impedância em função da temperatura para diferentes frequências (tensão aplicada 0,5V e sinal AC de 15 mV). O gráfico inserido mostra a obtenção da energia de ativação. Em (b) capacitância em função da temperatura para diferentes frequências..... 143

- Figura 46:** Em (a) desenho da geometria Hall utilizada para realização das medidas elétricas e foto de uma amostra eletrodepositada em uma peça de Si(100) com 10 mm x 10 mm. Em (b) curvas $I \times V \times T$ para amostra de Bi_2Se_3 na fase hexagonal. Contatos elétricos nos filmes finos foram obtidos com prata. Resistência elétrica das amostras é obtida através do método de 4-pontas. 144
- Figura 47:** Em (a) resistividade elétrica em função da temperatura para Bi_2Se_3 na fase hexagonal. Em (b) resistividade elétrica em função da temperatura de amostras de Bi_2Se_3 na fase hexagonal obtidas com diferentes potenciais elétrico de deposição. 145
- Figura 48:** Gráficos das densidades de portadores (a) e mobilidade eletrônica (b) em função da temperatura para amostras obtidas em dois potenciais elétricos de crescimento distintos. 147
- Figura 49:** Coeficiente Seebeck de Bi_2Se_3 na fase hexagonal em função da temperatura de medida. A medida foi realizada gerando um gradiente de temperatura de aproximadamente 2 °C ao longo da amostra. 148
- Figura 50:** Diagrama de bandas e níveis de energia medidos para o Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica. 150

CAPÍTULO 5

- Figura 51:** Em (a) diagrama de energia de ativação em função da energia de Fermi (adaptado¹⁷⁰) e em (b) diagrama de configuração de coordenação (adaptado¹⁶⁷)..... 160

CAPÍTULO 6

- Figura 52:** Em (a) é mostrado o diagrama de bandas de energias da fase hexagonal do Bi_2Se_3 (figura adaptada³²) e em (b) o diagrama de bandas de energia de uma superfície de Bi_2Se_3 (figura adaptada¹⁸²). Em (c) é mostrado o diagrama de bandas de energias do Bi_2Se_3 em fase ortorrômbica (figura adaptada³⁴)..... 164
- Figura 53:** Energia total de uma célula calculado utilizando diferentes grades de pontos K. 169

- Figura 54:** À esquerda é mostrada a estrutura transversal do Bi_2Se_3 em fase hexagonal, onde é indicada a camada quántupla (CQ). À direita é

Índice de Figuras

mostrada a estrutura do plano basal da estrutura hexagonal. Os três hexágonos são para os três possíveis empilhamentos de átomos. 170

Figura 55: Densidade de estados calculadas com: (a) Pseudopotenciais cujo núcleo (*core electrons*) é fechado e com (curva preta) e sem (curva vermelha) utilização de acoplamento spin-órbita. Em (b) para pseudopotenciais com núcleo é semi-fechado e em (c) com núcleo fechado e parâmetros de rede experimentais. 172

Figura 56: Em (a) é mostrada a densidade de estado parcial para o Bi_2Se_3 e em (b) ampliação da densidade de estados na região próxima do *gap*. Em (c) é mostrado um diagrama da formação das bandas de energia a partir dos orbitais atômicos. 174

Figura 57: Em (a) diagrama de bandas de energia do Bi_2Se_3 nos pontos de simetria $\Gamma - A - L - \Gamma - M$ e em (b) ilustração da primeira zona de Brillouin contendo os pontos de alta simetria (imagem adaptada¹⁹⁰)... 175

Figura 58: Imagens ilustrativas da estrutura cristalina do Bi_2Se_3 em sua fase ortorrômbica. Em (a) célula unitária da estrutura, indicando os selênios e bismutos não equivalentes. Em (b) imagem da face (010) evidenciando a formação de colunas moleculares e a imagem inserida mostra a visão tridimensional da coluna. 176

Figura 59: Densidade de estados para o Bi_2Se_3 com diferentes funcionais (a) e também com adição de acoplamento spin-órbita e funcionais híbridos (b). 178

Figura 60: Em (a) densidade de estados parcial da Bi_2Se_3 em fase ortorrômbica e em (b) ampliação da densidade de estados nas proximidades do *gap* de energia. Em (c) diagrama de orbitais atômicos mostrando a formação das bandas de energia (no ponto Γ). 181

Figura 61: Em (a) diagrama de bandas sem a utilização do acoplamento spin-órbita e calculada com o funcional PBE em todos os pontos de alta simetria da estrutura cristalina. Em (b) diagrama de bandas com a inclusão do acoplamento spin-órbita e calculada com o funcional híbrido HSE em reduzidos pontos de alta simetria. Em (c) esquema dos pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin. 182

Figura 62: Gráfico da energia total em função da tensão linear induzida nos diferentes parâmetros de rede. No gráfico inserido é mostrado a variação do gap de energia em função da tensão linear nos parâmetros de rede. 184

CAPÍTULO 7

Figura 63: Em (a) gráfico da energia de formação em função da energia de Fermi para diferentes tipos de defeitos (imagem adaptada¹²⁰). Em (b) diagrama de fase em função dos potenciais químicos de selênio e dos elétrons (imagem adaptada¹²³). Em (c) Esquema da estrutura de uma vacância localizada na superfície do Bi_2Se_3 e o diagrama de bandas da mesma superfície (imagem adaptada²⁰⁰). Em (d) gráfico da energia de formação em função da energia de Fermi para diferentes tipos de dopantes ferromagnéticos (imagem adaptada¹⁷¹)..... 191

Figura 64: Em (a) imagem de STM da superfície de Bi_2Se_3 (imagem adaptada²⁷), as imagens inseridas mostram (imagem adaptada²⁰⁵), uma região da amostras com outro padrão e outra um esquema ilustrativo de um defeito tipo $\text{Bi}_{\text{Se}1}$. Em (b) imagem de STEM-HAADF da uma amostra de Bi_2Se_3 (imagem adaptada⁵⁵)..... 193

Figura 65: Em (a) é mostrada a energia total por molécula de Bi_2Se_3 em função do número de moléculas (tamanho da supercélula). Em (b) é mostrado a diferença de energia entre as supercélulas com e sem defeitos em função da concentração de defeitos (inverso do tamanho da supercélula)..... 201

Figura 66: Em (a) energia de formação de uma vacância de Se_2 em diferentes estados de carga, calculada em supercélulas relaxadas com (linha contínua) e sem (linha tracejada) a utilização de acoplamento spin-órbita. Em (b) densidade de estados do Bi_2Se_3 na fase hexagonal contendo um defeito $\text{V}_{\text{Se}2}$ obtidos com (vermelho) e sem (preto) utilização de acoplamento spin órbita na relaxação iônica..... 202

Figura 67: Em (a) é mostrada a supercélula sem defeitos, em (b) é mostrada a supercélula com uma vacância de selênio 1, em (c) é mostrada a supercélula com uma vacância de selênio 2 e em (d) é mostrada a supercélula com uma vacância de Bi..... 204

Índice de Figuras

Figura 68: Em (a) é mostrada a supercélula sem defeitos, em (b) é mostrado a supercélula com um antisítio de bismuto na posição de um selênio 1, em (c) é mostrado a supercélula com um antisítio de bismuto na posição de selênio 2 e em (d) é mostrado a supercélula com um antisítio de selênio na posição de bismuto. 206

Figura 69: Em (a) é mostrada a supercélula sem defeitos, em (b) é mostrada a supercélula com um bismuto intersticial entre camadas de selênio 1 na conformação alfa, em (c) é mostrada a supercélula com um bismuto intersticial entre camadas de selênio 1 na configuração beta, em (d) é mostrada a supercélula com um selênio intersticial entre camadas de selênio 1, em (e) é mostrada a supercélula com um selênio intersticial dentro de uma camada de selênio 2. Em (f) são mostradas as diferenças entre as configurações alfa e beta do bismuto intersticial entre camadas Se1. Em (g) é mostrada uma imagem do eixo basal da supercélula contendo um selênio intersticial entre camadas Se1..... 207

Figura 70: Em (a) energia de formação dos defeitos em função da condição de crescimento em cálculos realizados sem a utilização de acoplamento spin-órbita. Em (b) energia de formação obtida em cálculos utilizando o acoplamento spin-órbita. Linhas contínuas são para defeitos tipo vacâncias, linhas tracejadas para defeitos tipo intersticiais e linhas pontilhadas para defeitos tipo antisítio. 209

Figura 71: Energia de formação dos defeitos calculados em diferentes estados de carga em função da energia de Fermi do reservatório de carga. Em (a) para V_{Se1} para $q = -1, 0, 1$ e 2 . Em (b) para V_{Se2} para $q = -1, 0, 1$ e 2 . Em (c) para V_{Bi} para $q = -3, -2, -1, 0$ e 1 . Em (d) para $I_{Bi-Se1\alpha}$ para $q = -1, 0, 1, 2$ e 3 . Em (e) para $I_{Bi-Se1\beta}$ para $q = -1, 0, 1, 2$ e 3 . Em (f) para Se_{Bi} para $q = -2, -1, 0$ e 1 . Em (g) para Bi_{Se1} para $q = -1, 0, 1$ e 2 . Em (h) para Bi_{Se2} para $q = -1, 0$ e 1 . Cores e inclinação indicam o estado de carga do defeito (—) $q = -3$, (—) $q = -2$, (—) $q = -1$, (—) $q = 0$, (—) $q = 1$, (—) $q = 2$, (—) $q = 3$. Condição de equilíbrio na qual as energias de formação foram calculadas foi rico em Bi. Cálculos realizados com acoplamento spin-órbita..... 212

Figura 72: Gráficos da energia de formação dos defeitos em diferentes estados de carga elétrica em função da energia de Fermi (potencial

químico dos elétrons). Em (a) calculados com condições de equilíbrio rico em Bi e em (b) condições de equilíbrio rico em Se. 214

Figura 73: Densidade de estados local das supercélulas deficientes (linha vermelha) e da supercélula sem defeito (linha preta) para (a) V_{Se1} , (b) V_{Se2} , (c) V_{Bi} , (d) Bi_{Se1} , (e) Bi_{Se2} e (f) Se_{Bi} 215

Figura 74: Densidade de estados local das supercélulas deficientes (linha vermelha) e da supercélula sem defeito (linha preta) para (a) $I_{Bi-Se1\alpha}$, (b) $I_{Bi-Se1\beta}$, (c) I_{Se-Se1} , (d) I_{Se-Se2} 217

Figura 75: Ilustração das supercélulas deficientes utilizadas para a realização dos cálculos de primeiros princípios, após a otimização estrutural. Em (a) supercélula sem defeito. Em (b) V_{Se1} , (c) V_{Se2} , (d) V_{Bi} , (e) Se_{Bi1} , (f) Se_{Bi2} , (g) Bi_{Se1} , (h) Bi_{Se2} , (i) I_{Se}^{tet} , (j) I_{Se}^{sqpy} e (l) I_{Bi} 218

Figura 76: Energia de formação das supercélulas deficientes em função da condição de equilíbrio de crescimento: em (a) sem a utilização do acoplamento spin-órbita e em (b) com spin-órbita. 220

Figura 77: Energia de formação das supercélulas com defeitos em diferentes estados de carga e em função da energia de Fermi dentro do gap de energia. Em (a) para condições de equilíbrio de crescimento ricas em bismuto. Em (b) em condições de equilíbrio intermediárias e em (c) ricas em selênio. 222

Figura 78: Diagrama de níveis eletrônicos dentro do gap de energia dos defeitos em Bi_2Se_3 . Linha pontilhada indica o nível de Fermi experimental. 224

Figura 79: Densidade de estados das supercélulas deficientes com os defeitos V_{Se1} em (a), V_{Se2} em (b), V_{Bi} em (c), I_{Se1} em (d), I_{Se2} em (e) e I_{Bi} em (f). Zero do eixo x foi deslocado para o topo da banda de valência de modo a alinhar os orbitais Bi 6s e Se 4s da supercélula com e sem defeito. 225

Figura 80: Densidade de estados das supercélulas deficientes com os defeitos Bi_{Se1} em (a), Bi_{Se2} em (b), Se_{Bi1} em (c) e Se_{Bi2} em (d). Zero do eixo x foi deslocado para o topo da banda de valência de modo a alinhar os orbitais Bi 6s e Se 4s da supercélula com e sem defeito. 226

Índice de Figuras

APÊNDICES

- Figura 81:** Em (a) esquema das reflexões sucessivas em diferentes planos que originam o padrão de interferência e em (b) uma ilustração de um difratograma para uma amostra policristalina e para uma amostra monocristalina. 237
- Figura 82:** (a) Esquema ilustrativo da estrutura utilizada para o processo de eletrodeposição (imagem adaptada²¹⁵). Em (b) figura do esquema de montagem do eletrodo de trabalho (imagem adaptada¹³) 240
- Figura 83:** (a) Esquema mostrando o funcionamento do espectrômetro. Em (b) esquema mostrando as reflexões dos feixes em um filme fino, dando origem ao fenômeno de interferência. Em (c) e (d) espectrogramas para amostras espessas e filmes finos, respectivamente. 242
- Figura 84:** Em (a) é mostrado uma representação dos níveis de energias dentro do poço quântico de CdTe/HgTe/CdTe. Em (b), no inset, um esquema mostrando a estrutura do poço quântico, e no gráfico a resistência elétrica do poço para diferentes espessuras de HgTe (preto para d menor que d_c , e azul e vermelho para d maior que d_c). Figuras adaptadas^{3,193} 244
- Figura 85:** Diagrama ilustrativo mostrando o gap das bandas de energias para o caso se um isolante/semicondutor normal em (a), um isolante topológico em (b), e o aparecimento da interface condutora (linhas em azul e vermelho) entre os dois em (c). 246
- Figura 86:** Em (a) esquema do aparato utilizado para a realização da medida do efeito Seebeck. Em (b) gráficos das tensões medidas e em (c) gráfico da tensão Seebeck em função da tensão medida nos termopares. 247
- Figura 87:** Em (a) esquema ilustrativo dos eletrodos dispostos sobre um filme fino. Em (b) diagrama de resistências em um circuito simulando um filme fino com quatro eletrodos. Imagens adaptadas de¹⁸ 250
- Figura 88:** Em (a) esquema ilustrativo da amostra para medida no método transversal e em (b) gráfico $I \times V$ mostrando o comportamento

ôhmico em uma medida no método transversal. Imagens adaptadas de ¹⁸
252

Figura 89: Em (a) gráficos de $I \times V$ mostrando comportamento retificados (Diodo n-Si/p-Cu₂O). Em (b) gráfico da derivada da tensão pela corrente elétrica, mostrando a obtenção da resistência em série da amostra. Imagens adaptadas da Ref. ¹⁸253

Figura 90: Esquema ilustrativo do funcionamento do microscópio eletrônico de varredura.....256

Figura 91: Voltametrias sobre substrato de Au, utilizando um eletrólito contendo 2mM de Bi(NO₃)₃.....258

Figura 92: Voltametrias em substratos de Au, utilizando eletrólito contendo 3mM de SeO₂. Em (a) para diferentes janelas de potenciais elétricos. Em (b) para diferentes taxas de varredura e em (c) para diferentes janelas de potenciais elétrico.....259

Índice de Figuras

Índice de Tabelas

CAPÍTULO 6

Tabela 1: Simetrias, distância de primeiros vizinhos e carga elétrica no sítio atômico para o Bi_2Se_3 em fase hexagonal. Valores de distância experimentais¹⁸⁹ e cargas de ‘Bader’ foram obtidas em cálculos utilizando os parâmetros experimentais (apenas orbitais p foram considerados)..... 171

Tabela 2: Parâmetros de rede e gap de energia para cálculos utilizando e não o acoplamento spin-órbita e pseudopotenciais com núcleo fechado e semi-fechado..... 173

Tabela 3: Simetria de cada sítio, número de primeiros vizinhos, distância de primeiros vizinhos e carga de Bader para cada átomo não equivalente do Bi_2Se_3 . As distâncias e as cargas foram obtidas de cálculos de uma estrutura otimizada utilizando PP com parametrização PBEsol. 177

Tabela 4: Valores dos parâmetros de rede da estrutura cristalina e do *gap* de energia do Bi_2Se_3 ortorrômbico obtidos pela otimização estrutural com diferentes funcionais de troca e correlação..... 179

CAPÍTULO 7

Tabela 5: Valores utilizados dos potenciais químicos. 200

Tabela 6: Energias de formação nas condições extremas de crescimento e energias de transição dos diversos níveis calculados..... 224

APÊNDICE

Tabela 7: Valores de coeficiente Seebeck medidos e obtido na literatura. 248

Índice de Tabelas

Índice de Abreviações

AFM	Microscopia de Força Atômica
ARPES	Espectroscopia de Fotoelétrons Resolvida em Ângulo.
Bi ₂ Se ₃	Seleneto de Bismuto
Bi	Bismuto
CQ	Camada Quíntupla
CVD	Deposição por Vapor Químico
DI	Água Deionizada
DSSC	Célula Solar Sensibilizada por Corante
DFT	Teoria dos Funcionais de Densidade
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDp	Eletrodeposição
EDS	Espectroscopia de Dispersão de Energia Eletrônica
FESEM	Microscópio eletr. de varredura por emissão de campo
GGA	Aproximação de Gradiente Generalizado
HAADF-TEM	Microscopia de Transmissão de Campo Escuro
HNO ₃	Ácido Nítrico
HPCVD	Deposição por Vapor Híbrido Químico-Físico
HR-TEM	Microscopia de Transmissão de Alta Resolução
IT3D	Isolantes Topológicos 3D
KS	Kohn-Sham
LDA	Aproximação Local de Densidade
MBE	Feixe de Epitaxia Molecular
OPD	Deposição de sobrepotencial
PAW	Método PAW
PLD	Deposição por Laser Pulsado
Se	Selênio
Si(100)	Lamina de silício orientada na direção cristalina [100]
Si(111)	Lamina de silício orientada na direção cristalina [111]
U_R	Potencial de Redução
UPD	Deposição de subpotencial
PIPS	Sistema de polimento iônico de precisão
SAED	Difração de Elétrons em Área Seleccionada
SOC	Acoplamento spin-órbita
SIO _x	Óxido de Silício
UV/Vis/NIR	Espectroscopia ótica nos espectros visível, ultravioleta e infravermelho
XC	Funcional de Troca e Correlação
XRD	Difração de Raio-X

Sumário	
<i>Agradecimentos</i>	<i>ix</i>
<i>Resumo</i>	<i>xi</i>
<i>Abstract</i>	<i>xiii</i>
<i>Índice de Figuras</i>	<i>xv</i>
<i>Índice de Tabelas</i>	<i>xxxi</i>
<i>Índice de Abreviações</i>	<i>xxxiii</i>
<i>Sumário</i>	<i>xxxv</i>
<i>Prólogo</i>	<i>39</i>
<i>Introdução</i>	<i>41</i>
Microeletrônica e Spintrônica: Presente e Futuro	41
Novos Isolantes, Velhos Materiais	41
Esta Tese	42
Objetivos Gerais	43
Parte I – EXPERIMENTAL	45
1. Conceitos Fundamentais	47
1.1. ELETRODEPOSIÇÃO	47
1.2. SEMICONDUTORES	50
1.3. COEFICIENTE SEEBECK.	52
1.4. Bi_2Se_3	53
2. Crescimento e Caracterização de Filmes Finos de Bi_2Se_3 em Silício (100) por eletrodeposição	57
2.1. INTRODUÇÃO	57
2.1.2. Crescimento de Filmes Finos de Bi_2Se_3	57
2.1.3. Eletrodeposição de Filmes Finos Bi_2Se_3	62
2.1.5. Objetivos e Motivações	65
2.2. METODOLOGIA	67
2.3. RESULTADOS	70
2.3.1. Processo de Deposição	70

Sumário

Análise das Voltametrias _____	70
2.3.2. Influência do Potencial Elétrico de Deposição _____	73
Morfologia em função do potencial de deposição _____	73
Composição em função do potencial de deposição _____	74
Estrutura cristalina em função do potencial de deposição _____	76
Propriedades ópticas em função do potencial de deposição _____	78
2.3.3. Influência da Espessura dos Filmes Finos _____	81
Morfologia em função da espessura _____	81
Estrutura cristalina em função da espessura _____	88
Propriedades ópticas em função da espessura _____	94
2.3.4. Influência de Tratamento Térmico _____	95
Morfologia após tratamento térmico _____	95
Estrutura _____	96
2.4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS _____	103
2.5. CONCLUSÕES PARCIAIS _____	107
3. Efeito do Substrato nas Propriedades Estruturais e Morfológicas de Filmes Finos de Bi_2Se_3 Eletrodepositados _	109
3.1. INTRODUÇÃO _____	109
3.1.1. Objetivos e Motivações _____	111
3.2. METODOLOGIA _____	112
3.3. RESULTADOS _____	114
3.3.1. Silício (111) _____	114
3.3.2. Ouro(111)/Cr/Si _____	116
3.3.3. Níquel(111)/Au/Cr/Si _____	117
3.4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS _____	121
3.5. CONCLUSÕES PARCIAIS _____	123
4. Caracterização das Propriedades Elétricas e Termoelétricas de Filmes Finos de Bi_2Se_3 eletrodepositados sobre Si(100). _____	125
4.1. INTRODUÇÃO _____	125
4.1.1. Objetivos e Motivações _____	129
4.2. METODOLOGIA _____	130
4.3. PROBLEMAS E ARTIFÍCIOS NA CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS _____	132
4.4. RESULTADOS _____	138
4.4.1. Caracterização Elétrica da Fase Ortorrômbica de Bi_2Se_3	138
Caracterização DC _____	138

Caracterização AC _____	142
4.4.2. Caracterização Elétrica da Fase Hexagonal de Bi_2Se_3 _____	144
Caracterização DC _____	144
Caracterização Termoelétrica _____	148
4.5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS _____	150
4.6. CONCLUSÕES PARCIAIS _____	152
Parte II - TEÓRICO _____	153
5. Conceitos Fundamentais _____	155
5.1. TEORIA DOS FUNCIONAIS DE DENSIDADE (DFT) _____	155
5.2. DEFEITOS PONTUAIS _____	157
6. Comparação das Propriedades Eletrônicas das Fases Hexagonal e Ortorrômbica de Bi_2Se_3 _____	163
6.1. INTRODUÇÃO _____	163
6.1.1. Objetivos e Motivações _____	165
6.2. METODOLOGIA _____	167
6.2.1. Métodos e Procedimentos _____	167
6.2.2. Testes _____	168
6.3. RESULTADOS _____	170
6.3.1. Fase Hexagonal _____	170
6.3.2. Fase Ortorrômbica _____	176
6.4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS _____	185
6.5. CONCLUSÕES PARCIAIS _____	187
7. Cálculo e Estudo dos Defeitos Pontuais Nativos em Bi_2Se_3 _____	189
7.1. INTRODUÇÃO _____	189
7.1.1. Cálculos de Primeiros Princípios _____	189
7.1.2. Evidências Experimentais _____	192
7.1.3. Objetivos e Motivações _____	194
7.2. METODOLOGIA _____	195
7.2.1. Métodos e Procedimentos _____	195
7.2.2. Correções _____	197
7.2.3. Condições de Equilíbrio _____	199
7.2.4. Testes _____	200
7.3. RESULTADOS _____	204
7.3.1. Fase Hexagonal _____	204
7.3.2. Fase Ortorrômbica _____	217
7.4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS _____	227

Sumário

7.5. CONCLUSÕES PARCIAIS _____	230
<i>Conclusões Finais</i> _____	231
<i>Sugestões para Trabalhos Futuros</i> _____	233
<i>Apêndices</i> _____	235
APÊNDICE A: Difração de Raios-X (XRD) _____	237
APÊNDICE B: Procedimento Experimental para Eletrodeposição _____	239
APÊNDICE C: Espectroscopia UV/Vis/NIR _____	241
APÊNDICE D: Isolantes Topológicos _____	243
APÊNDICE E: Medidas de Poder Termoelétrico (Coeficiente Seebeck) _____	247
APÊNDICE F: Métodos de Medida Elétricas _____	249
APÊNDICE G: Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM e FE-SEM) e Espectroscopia de Dispersão de Energia Eletrônica (EDS) _____	255
APÊNDICE H: Voltametrias de Bi ³⁺ e Se ⁴⁺ em Substrato de Au _____	258
<i>Referências Bibliográficas</i> _____	261

Prólogo

Conforto, comodidade e praticidade, entre outras, são características que os seres humanos buscam cada vez mais em seu cotidiano. Incontestavelmente, os avanços obtidos na área da física da matéria condensada ao longo do último século contribuíram de forma significativa para esse fim. Um foco especial dentro desta área deve ser dado ao advento da eletrônica. Concebida no início do século XX, com a criação das primeiras válvulas eletrônicas, e fortemente popularizada no final dos anos 50 com a descoberta dos transistores de estado sólido, a eletrônica vem sendo responsável pelo desenvolvimento de uma vasta quantidade de novos aparatos, instrumentos e dispositivos que tem como principal objetivo a melhoria da qualidade de vida.

A pesquisa na melhoria e na elaboração de novos materiais, assim como o estudo dos fenômenos físicos e químicos fundamentais, pode ser apontada como um dos principais agentes de inovação tecnológica. Deste modo, o contínuo trabalho de busca por estes agentes leva ao desenvolvimento de promissoras e revolucionárias tecnologias com possibilidades inimagináveis, assim como foi a eletrônica durante o século XX.

Introdução

Nesta seção será dada uma breve introdução ao tema geral desta tese de doutorado, sendo também descritas as principais motivações e objetivos do trabalho. E finalizando com recomendações de como seguir com a leitura deste texto.

Microeletrônica e Spintrônica: Presente e Futuro

A microeletrônica está entre os tópicos mais relevantes dentro da área da eletrônica, e trata da miniaturização dos dispositivos, e é a grande responsável pela existência de diversos aparelhos eletrônicos, como computadores pessoais, celulares, e muito mais. O atual desenvolvimento desta área é tão expressivo que dispositivos como transistores, diodos, capacitores são construídos com dimensões de apenas algumas dezenas de nanômetros, isto é, não mais que alguns milhares de átomos. No entanto, tais desenvolvimentos trazem consigo uma série de problemas que limitam fortemente os avanços da área. Entre esses problemas destacam-se o aparecimento de condução balística, devido a contínua redução das dimensões, que levam a uma ineficiência dos dispositivos. E ainda, o aumento da dissipação térmica devido às altas densidades de dispositivos.

Uma solução promissora para superar estes problemas e limitações atuais da microeletrônica é a eletrônica de spin ou spintrônica. A spintrônica consiste na utilização do spin, momento angular intrínseco do elétron, para o processamento e armazenamento de informação. Diferente das tecnologias atuais que são baseadas na carga do elétron, os dispositivos spintrônicos prometem uma maior miniaturização, com velocidades de processamento superiores e livres de dissipação térmica ¹. No entanto a implementação desta tecnologia depende fortemente da existência de uma plataforma que possibilite o controle e o transporte do spin por longas distâncias ¹. Sendo assim, é necessário desenvolver novos materiais e buscar por novos fenômenos físicos que possam suprir estas necessidades. Neste contexto que surgem os materiais isolantes topológicos.

Novos Isolantes, Velhos Materiais

Os isolantes em geral são uma classe de materiais que tem como principal propriedade a incapacidade de conduzir eletricidade, isto é,

Introdução

possuem condutividade elétrica nula ou muito próxima disto. Estes materiais são de extrema importância econômica, sendo utilizados nas mais diversas aplicações, inclusive na microeletrônica, para isolação elétrica e também para fabricação de barreiras tuneis. Não um, mas diversos tipos de fenômenos podem dar origem a materiais isolantes², onde o mais relevante é o das bandas de energias, ou isolante de banda. Recentemente, um novo tipo de isolante foi descoberto³⁻⁵, e chamado de isolante topológico.

Estes novos isolantes possuem propriedades únicas e recebem este nome por ter como principal diferença dos outros isolantes de banda, um invariante topológico, que caracteriza as bandas de energia⁶. O que ocorre nestes materiais é que suas propriedades eletrônicas volumétricas são exatamente iguais a de um isolante de banda, no entanto nas superfícies/interfaces o comportamento é similar ao dos condutores elétricos. Assim, enquanto o sólido é um isolante normal, as superfícies podem conduzir eletricidade. Ainda, a condução nas extremidades destes materiais é atípica de outros sistemas conhecidos, apresentando propriedades como completa polarização em spin da corrente elétrica, inexistência de dissipação térmica e portadores de carga relativísticos, isto é, com altas mobilidades⁶. Desta forma, estes modernos isolantes podem apresentar novas soluções para os velhos problemas tanto da microeletrônica quanto da spintrônica.

Entre os atuais materiais propostos para serem isolantes topológicos encontram-se os Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 e o $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ^{6,7}. Embora inovadores para o estudo de propriedades topológicas da matéria, estes materiais semicondutores já vêm sendo estudados, principalmente devido a suas excelentes propriedades termoelétricas⁸. E se apresentam como um novo, e cheio de perspectivas, campo de pesquisa dentro da física da matéria condensada.

Esta Tese

Este trabalho está dividido em duas partes, a primeira contém estudos experimentais e é composta de quatro capítulos. A segunda parte do trabalho contém estudos teóricos-computacionais e é composta de três capítulos. O primeiro capítulo (Capítulo 1) da parte experimental traz uma revisão de alguns conceitos importantes para o desenvolvimento experimental do trabalho. O segundo capítulo (2) da parte experimental descreve os resultados obtidos na eletrodeposição e crescimento de filmes finos de Bi_2Se_3 em substrato de Si(100). No terceiro capítulo (3) são abordados resultados direcionados ao estudo das

influências do substrato nas propriedades morfológicas dos filmes finos de Bi_2Se_3 . E no capítulo 4, na parte experimental, são mostrados os resultados da caracterização elétrica e termoeétrica dos filmes finos de Bi_2Se_3 . Na parte teórica, no capítulo 5 são introduzidos alguns conceitos fundamentais para o entendimento do trabalho. No capítulo 6 são apresentados resultados de cálculos de primeiros princípios realizados para o composto Bi_2Se_3 em suas diferentes fases, hexagonal e ortorrômbica. No capítulo 7, da parte teórica, são apresentados resultados de simulações computacionais de defeitos na estrutura cristalina do Bi_2Se_3 . No capítulo de ‘conclusões finais’ são descritas as principais realizações deste trabalho e no capítulo de sugestões são dadas algumas ideias para a continuação deste trabalho. Nas seções índice de abreviações e lista de convenções são mostradas algumas definições importantes para a leitura do texto. Nos apêndices são disponibilizadas informações que podem ser necessárias ao leitor para a melhor compreensão do texto. Terminando, segue com as referências bibliográficas.

Objetivos Gerais

Os objetivos gerais desta tese de doutoramento estão divididos em três partes:

A primeira parte tem como objetivo o estudo experimental do crescimento de filmes finos de Bi_2Se_3 , nas fases hexagonal e ortorrômbica, utilizando a técnica de eletrodeposição, sobre substratos semicondutores e metálicos, buscando entender suas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas em função de parâmetros como substrato, potencial elétrico de deposição e espessura.

A segunda parte tem como objetivo o estudo experimental das propriedades elétricas e termoeétricas das duas fases, hexagonal e ortorrômbica do Bi_2Se_3 obtidas com eletrodeposição em substrato de Si(100), buscando entender a origem e a influencia do método de preparo das amostras nas propriedades de transporte, utilizando experimentos em função da temperatura.

A terceira parte tem como objetivo o estudo teórico das propriedade eletrônicas das duas fases do Bi_2Se_3 utilizando métodos de primeiros princípios e buscando entender os efeitos dos defeitos pontuais na estrutura destes compostos.

Introdução

Parte I – EXPERIMENTAL

1. Conceitos Fundamentais

1.1. ELETRODEPOSIÇÃO

A técnica de crescimento de filmes finos por eletrodeposição consiste na indução de reações químicas de oxidação ou redução através da utilização de uma diferença de potencial elétrico⁹⁻¹¹. Para isso são necessárias espécies iônicas (íons) do elemento a ser crescido, ou dos elementos de um composto a ser crescido, diluídos em um solvente que em geral é aquoso. A solução, solvente mais íons, é chamada de eletrólito e deve ser tal que permita a rápida difusão dos íons. As reações de redução e oxidação são controladas por meio de um potencial elétrico aplicado entre o substrato, imerso no eletrólito, e o próprio eletrólito. Desta forma, apenas substratos condutores, ou ainda semicondutores, podem ser utilizados nesta técnica. Os íons podem ser facilmente obtidos diluindo sais metálicos em água, que permite a dissociação dos mesmos. Ainda são incorporados no eletrólito outros reagentes químicos com diversos objetivos, como complexar os íons ou aumentar a condutividade elétrica do eletrólito¹².

O processo de eletrodeposição ocorre em uma célula eletroquímica com três eletrodos, como descrito no Apêndice B. A aplicação de um potencial elétrico entre o substrato (eletrodo de trabalho) e o eletrólito (contra-eletrodo) induz a troca de cargas elétricas entre a superfície do substrato e os íons diluídos no eletrólito, gerando uma corrente elétrica. Esta troca de cargas propicia reações de redução ou oxidação, como as mostradas nas Equações 1 e 2, para a situação onde há ganho e perda de elétrons, respectivamente.



Onde M^+ , M^- e M^0 representam um íon qualquer e seu respectivo estado de carga. Um esquema ilustrativo da corrente elétrica em função do potencial elétrico é mostrado na Figura 1(a), onde potenciais negativos são utilizados, permitindo a redução dos íons que em geral são metálicos. Este tipo de gráfico é chamado de voltamograma, e consiste em uma varredura fechada de potencial, isto é, um ciclo composto de uma ida e uma volta.

Parte I: Experimental

Para a situação onde não há qualquer reação eletroquímica na superfície do substrato, curva de ida e a de volta serão iguais, caso contrário, as curvas devem ter um comportamento similar ao mostrado na Figura 1(a). Na Figura 1(a) é mostrada uma região com aumento exponencial da corrente elétrica (posição 1), que indica o início de uma reação de oxirredução, seguido de um máximo de corrente elétrica, chamado de pico de redução. A diminuição da corrente elétrica após o pico é devido ao esgotamento dos íons na superfície do eletrodo de trabalho¹¹. Na curva de ‘volta’ o comportamento é ligeiramente diferente do de ‘ida’. As curvas se cruzam formando o laço de nucleação, que indica a formação de depósitos no substrato. E por final, as curvas se encontram em potencial nulo (posição 2 no gráfico).

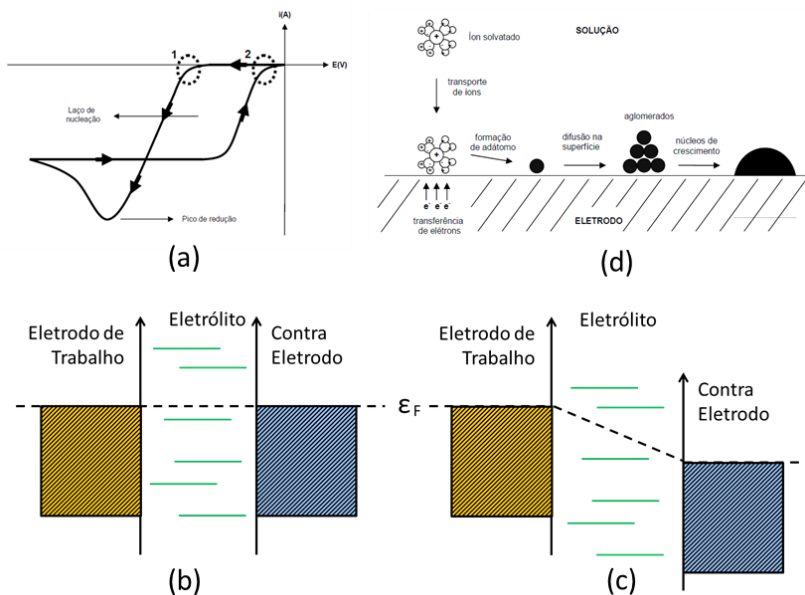


Figura 1: (a) Gráfico de um voltamograma, indicando o pico de redução e o laço de nucleação (adaptado¹³). Em (b) e (c) o diagrama de bandas entre os eletrodos de trabalho e contra, para situação de um potencial elétrico nulo e um potencial elétrico diferente de zero, respectivamente. Em (d) o esquema do processo de nucleação (adaptado¹³).

A utilização de curvas de voltametrias é de extrema importância para o crescimento de compostos por eletrodeposição, pois permitem entender a dinâmica dos íons no eletrólito e também mapear as reações em função

do potencial elétrico, indicando quais os potenciais ou as correntes elétricas a serem utilizados para o processo de crescimento.

Um modelo simples para explicar o voltamograma poder ser obtido através da teoria de bandas em sólidos, como é mostrado na Figura 1(b) e 1(c). Neste modelo, o eletrodo de trabalho (eletrodo responsável por aplicar o potencial elétrico no substrato) e o contra-eletrodo (eletrodo responsável por aplicar o potencial elétrico no eletrólito) são tratados como metais, onde a banda de valência está parcialmente preenchida por elétrons, enquanto que o eletrólito é tratado como um gás de íons, onde não existem bandas de energia, mas sim níveis discretos de energia. Para um potencial nulo entre os eletrodos, ambos estão em equilíbrio eletroquímico com o eletrólito, assim os níveis desocupados (estados iônicos carregados positivamente) encontram-se acima do nível de Fermi, como pode ser visto na Figura 1(b). Quando aplicado um potencial elétrico específico e negativo no eletrodo de trabalho, o nível de Fermi nas redondezas do mesmo, tende a subir, permitindo assim a ocupação dos níveis desocupados¹⁴, Figura 1(c), levando à redução dos íons, que podem se depositar na superfície do substrato.

O início do processo de crescimento dos filmes (nucleação) ocorre com a adsorção dos íons reduzidos na superfície do substrato e pode ser descrito em cinco passos, como pode ser visto na Figura 1(d). Primeiramente os íons são transportados do eletrólito para as proximidades do substrato devido ao campo elétrico gerado pela diferença de potencial ou devido ao gradiente de concentração gerado pelo consumo dos íons^a. Quando o íon está próximo a interface com o substrato ocorre o transporte de elétrons entre o eletrodo e o eletrólito, estes elétrons são responsáveis pelas reações de redução dos íons. Neste momento o íon reduz ao seu estado neutro e forma um adátomo, que é um átomo adsorvido na superfície do substrato. Então este adátomo fica livre para difundir sobre a superfície, até encontrar outros adátomos formando então aglomerados de átomos. Estes aglomerados continuam a acumular adátomos até formar clusters e por fim uma camada fechada. Então continua a evolução da morfologia dos depósitos^{11,13}.

^a Os íons no eletrólito em geral estão solvatados, isto ocorre pois a carga elétrica do íon atrai as moléculas polares de água (ou outro solvente), que se arranjam nas vizinhanças do íon formando ligações de dipolo.

1.2. SEMICONDUTORES

Semicondutores são materiais nos quais as bandas de energias são separadas por uma lacuna de energia chamada de *gap* de energia. Este *gap* de energia separa as bandas que estão totalmente ocupadas por elétrons, chamadas de bandas de valência (BV), das bandas que estão totalmente desocupadas, chamadas de bandas de condução (BC)^{2,15,16}. Outra definição igualmente importante de semicondutores é baseada na condutividade elétrica destes materiais e consiste em: semicondutores são isolantes elétricos em baixas temperaturas (0 K) e condutores elétricos em altas temperaturas (T ambiente). Esta segunda definição gera uma consequência importante para diferenciar semicondutores de isolantes, que é o tamanho ou largura do *gap* de energia. Quanto este *gap* de energia é muito largo (> 4 eV) o material é chamada de isolante, enquanto que para *gap* de energia menores, o material é chamado semicondutor. Na Figura 2(a) é exemplificado, no diagrama, a estrutura de bandas dos metais, semicondutores e isolantes.

O aspecto mais importante dos semicondutores é a facilidade de alterar e controlar suas propriedades eletrônicas, elétricas, ópticas e magnéticas através da dopagem com outros elementos^{15,17}. O exemplo mais relevante é a dopagem de silício com átomos de fósforo, que induzem níveis eletrônicos dentro de *gap* de energia e muito próximos a banda de condução. Na Figura 2(b) é mostrado um esquema da substituição de um átomo de silício por um de fósforo e também um diagrama de bandas indicando os níveis eletrônicos induzidos próximos a banda de condução (cerca de 45 meV abaixo da base da BC^{15,17}). Estes níveis são ocupados por elétrons e fazem com que o nível de Fermi se desloque para perto da BC, gerando maior quantidade de elétrons nesta banda. Por este motivo estes níveis são denominados doadores de elétrons e aumentam consideravelmente a condutividade elétrica do silício em altas temperaturas (ambiente). A indução destes níveis (estados) doadores dentro do *gap* de energia faz com que a densidade de estados^b eletrônicos aumente nas proximidades da banda de condução. A resistividade elétrica do silício pode ser ajustada no intervalo de 1 mΩ.cm até 10 kΩ.cm controlando a quantidade de fosforo inserido na rede cristalina do silício¹⁷.

^b A Densidade de Estados é a quantidade de estados eletrônicos existentes para um dado intervalo de energia infinitesimal.

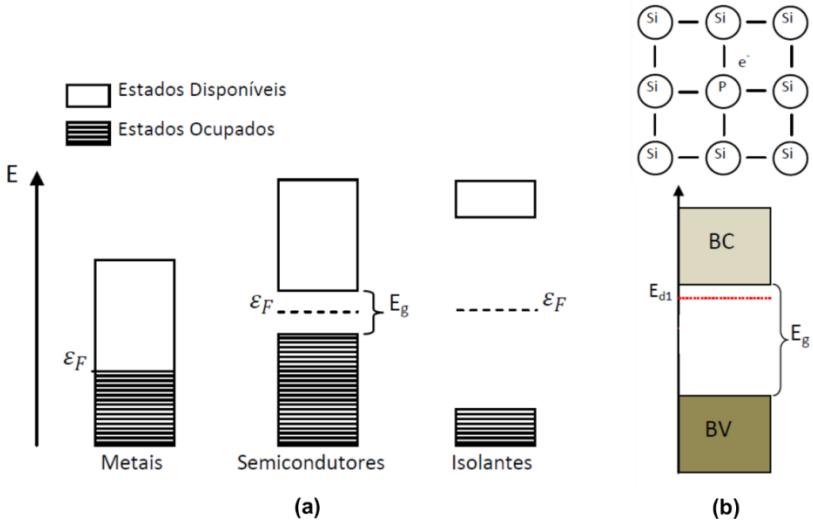


Figura 2: Em (a) são mostrados esquemas de níveis de energia para metais, semicondutores e isolantes. Em (b) é mostrada uma ilustração da dopagem de silício com fósforo e um esquema das bandas com a indução de um nível doador logo abaixo da banda de condução.¹⁸ Imagens adaptadas

Quando as concentrações de dopantes (ou defeitos) é muito grande, de forma que os átomos dopantes comecem a ficar próximos uns dos outros, propiciando a hibridização dos orbitais de valência, ao invés de induzir níveis eletrônicos dentro do *gap* de energia (no ponto Γ), ocorre a formação de uma banda, denominada banda de impurezas¹⁵. Estas bandas de impurezas fazem com que o comportamento elétrico do material seja similar ao de um semi-metal, isto é resistividade elétrica muito baixa e pouco dependente da temperatura. Na Figura 3(a) é mostrada a densidade de estados no caso não degenerado (semicondutor pouco dopado) e no caso degenerado (semicondutor muito dopado) indicando a formação de uma nova banda de condução composta de orbitais característicos das impurezas e conseqüente redução do *gap* de energia. Na Figura 3(b) é mostrada a densidade de portadores de carga (elétrons) em função da temperatura para os dois casos de semicondutores. Estes semicondutores degenerados são particularmente importantes para aplicações onde são necessárias baixas resistências elétricas.

Parte I: Experimental

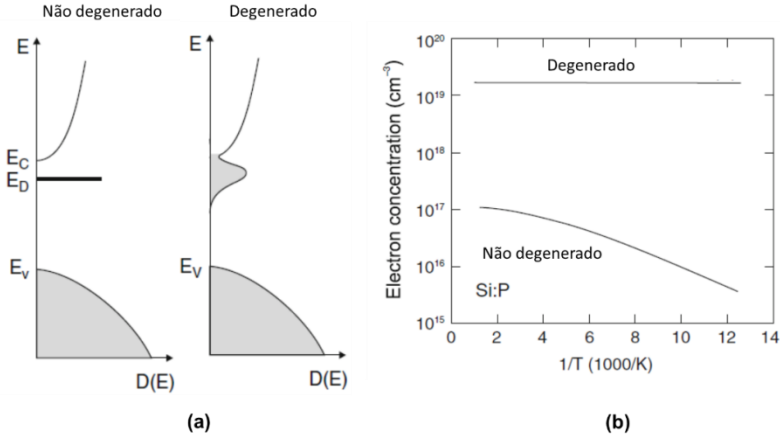


Figura 3: Em (a) é mostrado um desenho da densidade de estados para dois casos de semicondutores não-degenerados e degenerados. Em (b) é mostrado um gráfico da densidade de portadores elétricos (elétrons) em função da temperatura para os dois casos de semicondutores. Figuras adaptadas¹⁵

Os semicondutores são os materiais de base de diversos dispositivos tecnológicos atuais. Algumas destas aplicações são transistores, diodos, células fotovoltaicas e sensores (ópticos e magnéticos). Ainda existem algumas aplicações futuras que dependem da melhoria e adaptação dos materiais semicondutores, como é o caso da spintrônica, computação quântica e coleta e geração de energia elétrica baseadas em termoeletricidade e absorção de energia solar.

1.3. COEFICIENTE SEEBECK.

O efeito Seebeck^{15,19} é o surgimento de uma diferença de potencial elétrico nas extremidades de um cabo condutor quando este está sujeito a um gradiente de temperatura. Este fenômeno ocorre porque no lado quente os elétrons apresentam maior energia interna (energia cinética), que induz a difusão de elétrons do lado quente para o lado frio, gerando um acúmulo de elétrons no lado frio, e conseqüentemente um potencial elétrico diferente do lado quente. Esse fenômeno é governado por uma lei de Fourier do tipo mostrado na Equação 3, abaixo:

$$\Delta V = S \cdot \Delta T \tag{Eq. 3}$$

onde S é o coeficiente Seebeck. No caso mais simples de uma barra unidimensional o gradiente de temperatura se reduz a uma diferença de temperatura. O coeficiente Seebeck é medido em unidades de V/K e é totalmente independente da geometria do fio. O efeito Seebeck é o fenômeno físico por trás do funcionamento dos termopares, que é nos dias atuais a forma mais difundida, barata e eficiente de medida de temperatura.

Outra possível aplicação do efeito Seebeck é em termogeradores ou μ TEG (Micro ThermoElectric Generators^{20,21}) que são dispositivos cuja finalidade é a produção de energia elétrica a partir do calor. Estes dispositivos se baseiam no efeito Seebeck e passaram a ser relevantes com o advento dos semicondutores/semimetais V-IV²¹, como o Bi_2Se_3 e o Bi_2Te_3 , cujos poder termoelétrico (mesmo que o coeficiente Seebeck) são muito altos ($> 50 \mu\text{V/K}$). Outra importante aplicação que vem sendo estudada nesta última década são os resfriadores de estado sólido ou refrigeradores termoelétricos²², que funcionam com o efeito Seebeck inverso (chamado de efeito Peltier). Para que os μ TEG se tornem economicamente viáveis é necessário o desenvolvimento de semicondutores com altos coeficientes Seebeck e que possam ser obtidos com baixo custo de produção.

1.4. Bi_2Se_3

O Bi_2Se_3 é um material semicondutor pouco abundante na natureza, geralmente encontrado na fase hexagonal, com estrutura cristalina romboédrica^{23,24}, como mostrado na Figura 4(a). É possível também encontrar outra fase do Bi_2Se_3 , com estrutura cristalina ortorrômbica^{25,26}, mostrada na Figura 4(b). A fase hexagonal é composta por camadas intercaladas de selênio e bismuto, onde a cada cinco camadas constituídas por Se1-Bi-Se2-Bi-Se1 se forma 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 esta estrutura, são eles o a , a distância entre os selênios ou bismutos em uma mesma camada, b a distância entre as camadas de Se1 e Bi, b' a distância entre as camadas Se2-Bi, e ainda b'' a distância entre as camadas quántuplas consecutivas, isto é, entre as camadas Se1-Se1. A repetição de três camadas quántuplas forma a célula unitária deste cristal, cuja altura é caracterizada por um quinto parâmetro de rede, o c , que é calculado pela expressão $c = 6 \cdot b + 6 \cdot b' + 3 \cdot b''$. A interação entre as CQs é fraca e basicamente composta por forças de Van der Waals (VdW) entre os selênios (Se1) externos²³,

Parte I: Experimental

sendo o cristal facilmente clivado ou esfoliado ao longo destes planos²⁷. Os valores de a e c experimentalmente são 4,135 Å e 28,615 Å, respectivamente²³.

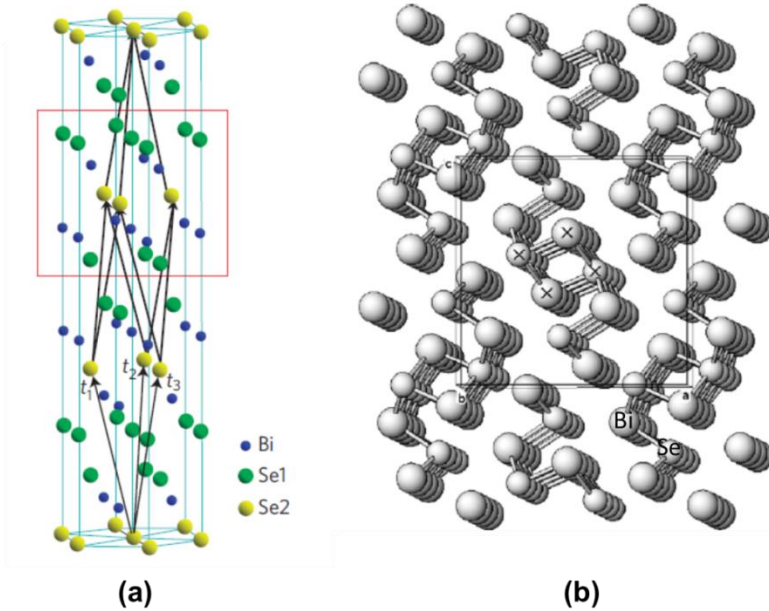


Figura 4: Em (a) esquema da estrutura cristalina do Bi_2Se_3 em fase hexagonal (figura adaptada³²) e em (b) esquema da estrutura cristalino de Bi_2Se_3 em fase ortorrômbica (figura adaptada²⁶).

Este composto, em sua fase hexagonal, faz parte de uma classe de materiais conhecida como semicondutores de *gap* estreito pois possui valores de *gap* de energia próximos de 0,3 eV²⁸. Embora seja um semicondutor, o Bi_2Se_3 , apresenta comportamento metálico, pois possui grande concentração de defeitos como vacâncias de selênios²⁷, que deslocam o nível de Fermi para dentro da banda de condução. Por este motivo possui resistividade elétrica baixa e caráter de condução tipo n, isto é, condução por elétrons. Outra importante propriedade do Bi_2Se_3 é o alto poder termoelétrico, de 20 $\mu\text{V/K}$ a 200 $\mu\text{V/K}$ ^{27,29,30}, que aliado a baixa condutividade térmica fazem com que esse composto seja um ótimo material para aplicação em termoelectricidade, com valores de ‘Figura de Mérito’ maiores que 2⁸. Com o advento dos isolantes topológicos (Apêndice D) em 2007 e a busca de materiais com estrutura

eletrônica mais simples, em 2009 surge a segunda geração de isolantes topológicos, onde a fase hexagonal de Bi_2Se_3 aparece como uma excelente plataforma para o estudo destas propriedades eletrônicas topológicas^{6,31,32}. O Bi_2Se_3 é considerado superior a outros materiais por possuir maior *gap* invertido (0,3 eV), possibilitando a visualização dos efeitos topológicos a temperatura ambiente. Outros dois fatores importantes do Bi_2Se_3 são a existência de apenas um cone de Dirac na zona primitiva de Brillouin³³, fato que simplifica a estrutura eletrônica da superfície e por ser um composto estequiométrico, que facilita a obtenção de cristais de alta qualidade. Outros materiais que representam a segunda geração de isolantes topológicos (IT3D, Apêndice D) são o Bi_2Te_3 e o Sb_2Te_3 , não menos importante, no entanto menos promissores, devido à complexidade da estrutura eletrônica superficial.

A fase ortorrômbica do Bi_2Se_3 é muito menos estudada, sendo um semicondutor cujo *gap* de energia, encontrado na literatura, varia entre 0,9 a 1,1 eV^{26,34}. Este material possui uma estrutura ortorrômbica com três parâmetros de rede ortogonais e distintos. E apresenta propriedades físicas extremamente diferentes das encontradas na fase hexagonal. A estrutura cristalina desta fase ortorrômbica é baseada na estrutura do composto Bi_2S_3 ^{35,36}, na qual os átomos de enxofre são substituídos por átomos de selênio. A falta de informações sobre esta fase é em geral atribuída as dificuldades de sintetizar amostras, uma vez que as técnicas padrões utilizam temperaturas suficientemente altas, que propicia a formação da fase hexagonal. Os poucos trabalhos encontrados são teóricos^{26,34,35}, com exceção de trabalhos experimentais onde o material é sintetizado via técnicas químicas³⁷ ou eletroquímicas³⁰. Técnica baseadas em vácuo cujos substratos são mantidos em baixa temperatura levam a formação de cristais com estrutura hexagonal ou amorfa^{38,39}.

2. Crescimento e Caracterização de Filmes Finos de Bi_2Se_3 em Silício (100) por eletrodeposição

2.1. INTRODUÇÃO

Nesta seção será dada uma breve introdução aos trabalhos recentes envolvendo o crescimento de filmes finos de Bi_2Se_3 .

2.1.1. Seleneto de Bismuto (Bi_2Se_3)

Os cristais de Bi_2Se_3 que vêm sendo utilizados nos trabalhos científicos recentes são produzidos em sua grande maioria por métodos como Bridgeman^{28,33}, ou por reações físicas^{33,40}, que consistem na obtenção de cristais volumétricos a partir da mistura dos pó de cada elemento e tratamentos térmicos em altas temperaturas (800° a 1000°C). Estes métodos propiciam a formação de cristais com dimensões maiores que alguns milímetros, com excelentes propriedades cristalográficas, poucos defeitos estendidos e monocristalinos. Os filmes finos crescidos por MBE^c também possuem excelentes qualidades cristalográficas e eletrônicas. Nos últimos anos o foco dos trabalhos envolvendo Bi_2Se_3 esteve fortemente voltado para detecção dos estados eletrônicos superficiais^{6,33,41}, através de medidas de ARPES^c. A melhoria dos cristais levando a materiais com menos defeitos pontuais e com maior resistividade elétrica (via dopagem) alavancaram a busca pela detecção destes estados via medidas de transporte⁴²⁻⁴⁴ (mais relevantes do ponto de vista tecnológico). Ao mesmo tempo que surgiram novos trabalhos cujo foco estava na busca de novos materiais⁴⁵ e fenômenos termoelétricos e magnetoelétricos^{6,46}, devido ao forte acoplamento spin-órbita nestes materiais.

2.1.2. Crescimento de Filmes Finos de Bi_2Se_3

Os cristais de Bi_2Se_3 citados na seção anterior propiciam o estudo de propriedades estruturais, elétricas e eletrônicas. Entretanto, para o entendimento de fenômenos de superfície é mais interessante a utilização de filmes finos, pois possuem maior razão área/volume. Filmes finos de Bi_2Se_3 podem ser obtidos através da exfoliação de cristais e suspensão em substrato, que é possível devido a fraca ligação

^c MBE – Epitaxia de Feixe Molecular; ARPES – Espectroscopia de Fotoelétrons Resolvida em Ângulo.

Parte I: Experimental

entre as camadas quintuplas^{27,40}. Filmes finos também podem ser obtidos através de técnicas de crescimento, como MBE⁴⁷⁻⁴⁹, que possibilita maior controle de parâmetros como espessura, tamanho e cristalinidade. Recentemente, filmes finos de Bi₂Se₃ vem sendo crescidos com outras técnicas como PLD^{50,51} e HPCVD^{52d} obtendo cristais com qualidades adequadas ao estudo de propriedades elétricas e eletrônicas.

Os filmes finos de Bi₂Se₃ obtidos pelas técnicas comentadas acima apresentam propriedades como estequiometria adequada (relação Se/Bi próxima a 1,5), tamanhos de grãos grandes e com direção preferencial de crescimento orientada no eixo basal da estrutural cristalina hexagonal, independentemente do substrato utilizado. Na Figura 5(a) é mostrado um difratograma típico de filmes finos obtidos por MBE, indicando a orientação preferencial dos grãos (família de picos de difração (003n))⁵³. O crescimento destes filmes ocorre em ambiente de ultra-alto-vácuo e com taxas de deposição de bismuto e selênio assimétricas, isto é, com fluxo de selênio maior que o fluxo de bismuto^{44,47,53}. A temperatura do substrato também influencia diretamente a qualidade do depósito, sendo em geral utilizadas temperaturas entre 150 °C a 300 °C^{47,48}. As temperaturas inferiores a 100° C levam a formação de camadas amorfas de Bi₂Se₃^{51,53}, necessitando tratamentos térmicos posteriores para a obtenção da fase cristalina hexagonal. Por esse motivo a fase cristalina predominante nos filmes finos obtidos por MBE, PLD e CVD é sempre a hexagonal. A morfologia destes filmes finos é composta por grãos triangulares, formando platôs sobrepostos, com alturas que variam entre 9,5 Å e 9,6 Å, como esperado para uma CQ. Na Figura 5(b) a imagem de AFM mostra estes platôs triangulares⁵⁴. A distância entre CQ consecutivas também pode ser obtida pela técnica de XRD, e os valores encontrados na literatura utilizando XRD são muito próximos dos encontrados com AFM^{38,53}.

Independente da técnica utilizada para o crescimento, os filmes finos de Bi₂Se₃ apresentam grande concentração de defeitos, que são em sua maioria defeitos pontuais e contornos do tipo *twinning*^{27,43}. Estes defeitos agem como empecilhos na detecção de propriedades relevantes como a condução superficial esperada em isolantes topológicos (Apêndice D). Para sanar este problema a principal metodologia empregada tem sido o crescimento de filmes finos em ambientes ricos

^d PLD – Deposição por Laser Pulsado; HPCVD – Deposição por Vapor Híbrido Físico-Químico; AFM – Microscopia de Força Atômica; XRD – Difração de Raios-X; CVD – Deposição por Vapor Químico.

em selênio, reduzindo a concentração de vacâncias de selênio. No entanto, a utilização de condições de crescimento fora da estequiometria gera outros tipos de defeitos como selênio e bismuto intersticial⁵⁵. A utilização de diferentes substratos pode propiciar a supressão da quantidade de contornos do tipo *twinning*^{43,56}.

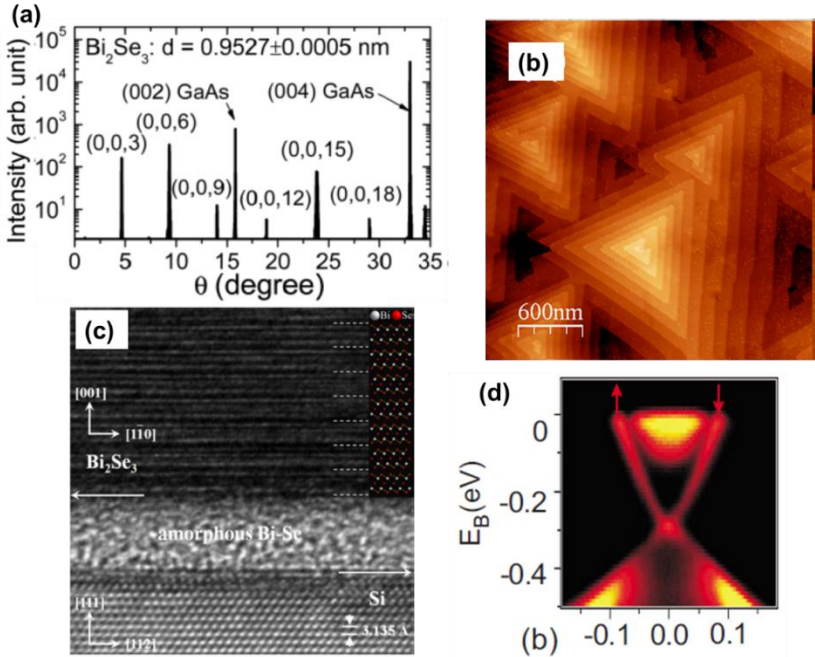


Figura 5: Em (a) é mostrado o difratograma de uma amostra de filme fino de Bi_2Se_3 obtida por MBE, evidenciando o crescimento orientado ao longa da família de planos (003) e mostrando também o cálculo da distância entre CQ (figura adaptada da referência 53⁵³). Em (b) imagem de AFM de uma amostra de Bi_2Se_3 obtida por MBE (figura adaptada⁵⁴). Em (c) imagem de HR-TEM de uma amostra de Bi_2Se_3 crescida sobre uma camada amorfa de Bi-Se (figura adaptada⁵⁷). Em (d) imagem de ARPES de uma amostra de Bi_2Se_3 crescida com MBE onde são evidenciadas as bandas superficiais (figura adaptada⁴¹).

Outra alternativa para reduzir a quantidade deste tipo de contorno é a utilização de pré-camadas amorfas de bismuto e selênio⁵⁷ ou SiO_x ⁵⁸, como é mostrado na Figura 5(c) onde foi depositada uma camada amorfa de Bi-Se entre o substrato de silício e o filme fino de Bi_2Se_3 . Entre os diferentes substratos utilizados em trabalhos com crescimento de filmes finos por MBE estão $\text{Al}_2\text{O}_3(110)$ ⁴⁸, $\text{InP}(111)$ ⁴³, $\text{GaN}(001)$ ^{47,59} e

Parte I: Experimental

ZnSe(111)⁵⁹. A utilização de substratos cujos parâmetros de rede estão próximos ao do Bi₂Se₃, como é o caso do InP(111) induz o crescimento de filmes finos com grãos maiores e menor densidade de defeitos do tipo *twinning*^{43,56}.

A detecção das bandas de energias de superfície (Apêndice D) esperadas na interface entre um isolante topológico e um isolante trivial^e, tem sido possível utilizando a técnica ARPES. A Figura 5(d) tem um resultado de ARPES com a medida da dispersão das bandas de energias. Na imagem podem ser identificadas as bandas de condução e de valência (cores mais amarelas na imagem) e também as bandas da superfície, com dispersão linear e conectando as bandas de valência e condução⁴¹.

Na Figura 6(a) é apresentada uma imagem de HAADF-TEM obtida de um filme fino crescido sobre InP(111) evidenciando a existência dos *twinnings* comentados anteriormente e indicados na imagem pela linha preta. E na Figura 6(b) a ilustração de um contorno de grão do tipo *twinnings*.

Outras técnicas baseadas em vácuo que têm sido utilizadas para o crescimento de filmes finos de Bi₂Se₃ são PLD⁵⁰ e Evaporação Térmica³⁹, nas quais o alvo de deposição é o próprio Bi₂Se₃, diferentemente de MBE que são utilizados alvos simultâneos de Bi e Se. Em ambas as técnicas, os filmes finos obtidos sobre Si(100) têm estrutura cristalina e composição atômica dependentes da temperatura do substrato durante a deposição. Para baixas temperaturas do substrato ocorre a formação de camadas amorfas de bismuto e selênio, e com o aumento da temperatura, os filmes crescem na fase hexagonal. A textura dos filmes é dependente da temperatura que varia de 100 °C a 480 °C nos trabalhos relatados neste parágrafo. Na Figura 6(c) é mostrado o difratograma obtido para amostras crescidas por evaporação térmica apontando melhorias nas propriedades cristalinas com o aumento da temperatura do substrato, durante a deposição. Estes filmes finos apresentam estrutura hexagonal, direção de crescimento preferencial no eixo basal, tamanhos pequenos de grão e estrutura policristalina. Outras técnicas alternativas são baseadas em CVD^{29,52}, possibilitando o crescimento de Bi₂Se₃ na fase hexagonal, cristalino e com direção preferencial de crescimento. Na Figura 6(d) é mostrada uma imagem de HRTEM^f de um filme fino crescido com HPCVD evidenciando o pequeno tamanho dos grãos e a presença de *twinning*.

^e Isolante em que o *gap* de energia não está invertido

^f HRTEM – Microscopia de Transmissão de Alta Resolução.

Embora estas técnicas produzam filmes finos com estrutura cristalina bem definida e pouco rugosos para o estudo de propriedades elétricas e eletrônicas, dois problemas ainda permanecem; a grande quantidade de defeitos pontuais, reduzindo resistividade elétrica e mascarando os fenômenos relevantes. Outra dificuldade encontrada é a impossibilidade de crescimento de filmes finos na fase ortorrômbica. Uma alternativa interessante para o crescimento de filmes finos de Bi_2Se_3 é a utilização da técnica de eletrodeposição (Seção 1.1 e Apêndice B).

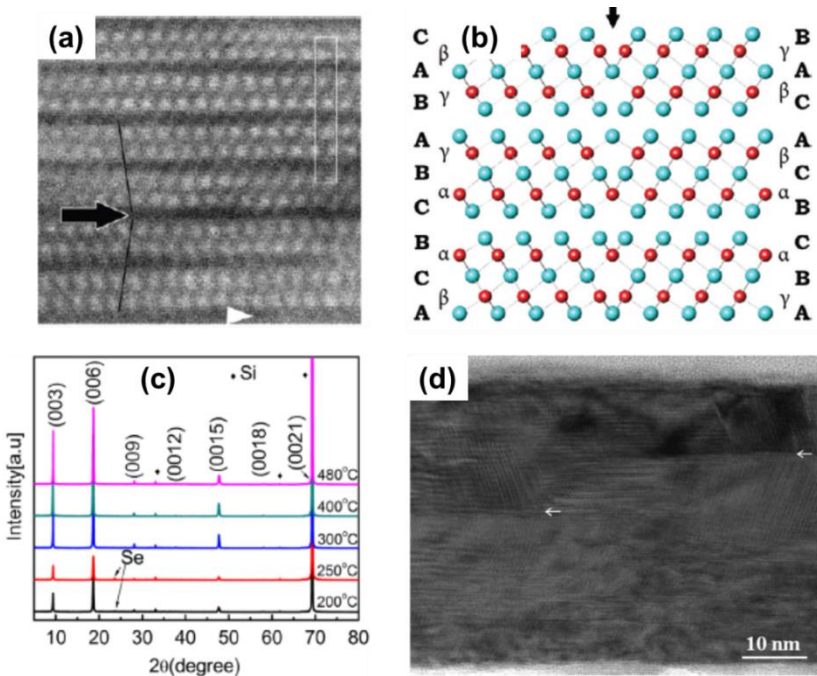


Figura 6: (a) Imagem de HAADF-TEM de uma amostra de Bi_2Se_3 crescida sobre $\text{InP}(111)$ por MBE, indicando o *twinning* do tipo lamelar (figura adaptada⁴³). Em (b) um esquema da formação de um contorno de grão do tipo *twinning* (figura adaptada⁴³). Em (c) difratograma de amostras crescidas com evaporação térmica em substratos com diferentes temperaturas (figura adaptada³⁹) e em (d) imagem de HR-TEM mostrando os grãos de uma amostra de Bi_2Se_3 crescida com HPCVD, pequenos grãos com diferentes orientações cristalinas podem ser vistos e com presença de *twinnings* (figura adaptada⁵²).

Parte I: Experimental

2.1.3. Eletrodeposição de Filmes Finos Bi_2Se_3

As principais vantagens no crescimento de filmes finos por eletrodeposição são o baixo custo e a possibilidade de controlar propriedades estruturais, morfológicas e eletrônicas através dos parâmetros de deposição. Outra importante motivação para esta técnica é a utilização de substratos frios (temperatura ambiente), possibilitando assim a obtenção de fases menos estáveis do Bi_2Se_3 , como a ortorrômbica. São poucos os trabalhos publicados que tratam da eletrodeposição de Bi_2Se_3 ^{30,60-65}, no entanto o composto similar Bi_2Te_3 possui literatura mais extensa. Os poucos trabalhos disponíveis têm como foco a eletrodeposição de camadas espessas ($> 1\mu\text{m}$) de Bi_2Se_3 , devido ao forte apelo na aplicação em dispositivos termoelétricos. Ainda, são trabalhos que tratam da deposição de filmes finos sobre substratos metálicos, que simplificam o fenômeno de crescimento, mas são em geral incompatíveis com processos padrões de fabricação de dispositivos. Os substratos metálicos também dificultam a caracterização das propriedades elétricas e termoelétricas. A dopagem de filmes finos de Bi_2Se_3 também é um tema relevante⁶⁴⁻⁶⁶, pois a incorporação de dopantes ocorre naturalmente no processo de eletrodeposição.

Em geral para a eletrodeposição de Bi_2Se_3 são utilizados eletrólitos ácidos (pH menores que 3^{61,62,67}) necessários para a dissolução dos sais/óxidos e para a redução dos íons de selênio (ocorre mediante a existência do íon H^{+68}). Os reagentes mais empregados para a eletrodeposição de Bi_2Se_3 são o sal $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ como fonte de íons de Bi e óxido SeO_2 como fonte de íons de Se. Entretanto, são encontrados trabalhos utilizando o óxido Bi_2O_3 e o sal Na_2SeO_3 ^{61,69,70} como fonte de Bi e Se, respectivamente. A incorporação de íons como Na^+ pode ser um problema devido a possível indução de dopagem nos filmes finos mascarando assim as propriedades eletrônicas relevantes. O ácido utilizado para o controle do pH também varia entre trabalhos^{61,64,65,69}, sendo o ácido nítrico encontrado com maior frequência. Na Figura 7(a) é mostrado um gráfico com voltamogramas em diferentes janelas de potencial⁶⁵, obtidos em um eletrólito com $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ e SeO_2 , indicando diversos picos de redução e oxidação (indexados na figura, picos pares iv e v são reações de oxirredução OPD^g de Se, iii e vi reações de oxirredução UPD^h de Bi e i, ii e vii são para reações de oxirredução UPD de Se). Estes picos ocorrem devido a processos independentes de

^g UPD – Deposição de Subpotencial; OPD – Deposição de Sobrepotencial^{61,65}.

redução do Bi e do Se, mostrando que a escolha do potencial de deposição pode alterar significativamente a composição dos depósitos.

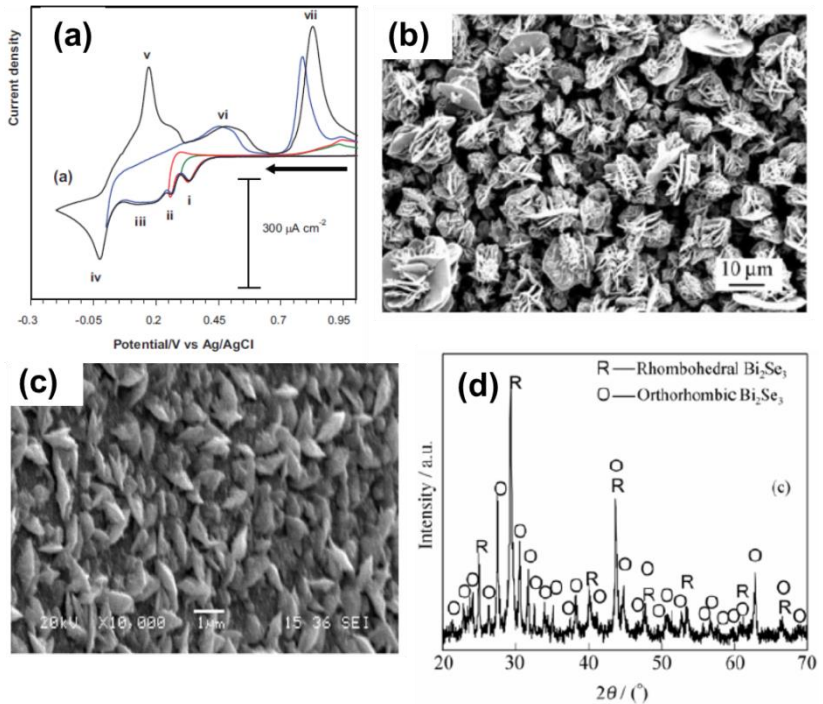


Figura 7: Em (a) são mostrados voltamogramas com diferentes janelas de potencial, de um eletrólito contendo $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ e SeO_2 sobre um substrato de Au(111), (figura adaptada⁶⁵). Em (b) uma imagem de microscopia eletrônica de um filme fino de Bi_2Se_3 obtido por eletrodeposição em substrato de ITO, (figura adaptada⁶⁹). Em (c) uma imagem de microscopia eletrônica de um filme fino de Bi_2Se_3 dopado com Sb obtido por eletrodeposição em substrato de Au(111) (figura adaptada⁶⁵). Em (d) é mostrado um difratograma de XRD para uma amostra de Bi_2Se_3 obtida por eletrodeposição (figura adaptada⁶⁹).

A morfologia dos filmes finos eletrodepositados de Bi_2Se_3 depende do substrato, da concentração dos sais e até mesmo dos dopantes utilizados. Os tipos de morfologia encontradas variam entre grãos com formatos tipo-flores⁶⁹, grãos com formatos esféricos^{63,64} ou alongados (tipo-folhas)⁶⁵ e grãos com formas de agulhas⁶⁴. Na Figura 7(b) é mostrada uma imagem de microscopia eletrônica de varredura de um filme fino cuja morfologia apresenta grãos com formatos tipo-flores,

Parte I: Experimental

que ocorre devido ao crescimento dendrítico dos cristais de Bi_2Se_3 . Na Figura 7(c) é mostrada uma imagem de microscopia eletrônica de varredura de um filme fino de Bi_2Se_3 dopado com antimônio (Sb), cuja morfologia apresenta grãos com formatos alongados (tipo-folha). A estrutura cristalina dos filmes finos obtidos por eletrodeposição é, em geral, fortemente dependente dos parâmetros de deposição e do substrato, apresentando baixa cristalinidade na maioria dos trabalhos relatados. As amostras obtidas por eletrodeposição apresentam mistura entre as fases ortorrômbica e hexagonal^{64,69}, com predominância da fase hexagonal na maioria dos casos. Na Figura 7(d) é mostrado um difratograma de XRD de uma amostra de Bi_2Se_3 eletrodepositada, exibindo os picos de difração de ambas as fases cristalinas. O aparecimento da fase ortorrômbica em amostras eletrodepositadas ocorre devido as baixas temperaturas dos substratos, que no caso de eletrólitos aquosos vão de 10 °C a 60 °C.

Os efeitos do potencial elétrico de deposição e da espessura sobre as propriedades estruturais e morfologias dos filmes finos eletrodepositados ainda não foram foco de estudos mais aprofundados. A dopagem destes filmes finos obtidos por eletrodeposição está voltada para a substituição dos cátions (átomos de bismuto) por elementos similares, como o antimônio⁶³⁻⁶⁵, que induz um aumento do *gap* de energia, de ~0,4 para ~1.0 eV, junto com a mudança da fase cristalina, de predominantemente hexagonal para predominantemente ortorrômbico (com dopagem).

2.1.4. Aplicações

O seleneto de bismuto em sua fase hexagonal tem um rol de aplicações bem definido, são dispositivos baseados em isolantes topológicos e dispositivos termoeletrônicos. Entre os dispositivos utilizando isolantes topológicos aplicados em spintrônica e computação quântica, estão: bateria de spin⁷¹ e transistores⁷² (imagem ilustrativa do transistor com um canal de Bi_2Se_3 é mostrado na Figura 8(a)). Para dispositivos termoeletrônicos são exemplos de futuras aplicações os μTEG (micro geradores termoeletrônicos)^{21,22}, cujo objetivo é gerar energia elétrica a partir de calor dissipado (imagem ilustrativa de um μTEG na Figura 8(b)), os termorefrigeradores ou Peltiers^{73,74} e também sensores. Para o caso da fase ortorrômbica, cujo mineral é chamado de guanajuantite³⁴, devido à falta de informações sobre o material, as ideias de aplicações são muito poucas. No entanto, esta fase possui propriedades estruturais e eletrônicas muito similares a do composto

Bi_2S_3 , que é considerado como um material do futuro para fabricação de células solares fotovoltaicas (DSSC)^{75–83} e fotocatalise^{84–86}. Semelhantemente, o Bi_2Se_3 também pode ser considerado um composto para esta linha de aplicações, desde que possa ser sintetizado e estudado. Na Figura 8(b) é mostrado um gráfico da eficiência ideal de uma célula solar nanoestruturada em função do *gap* de energia do semiconductor base, onde estão situados alguns semicondutores da família do Bi_2S_3 , com o Bi_2Se_3 levemente fora dos valores otimizados de *gap*. Ressalta-se que o valor de *gap* utilizado foi obtido teoricamente, dada a falta de valores medidos experimentalmente.

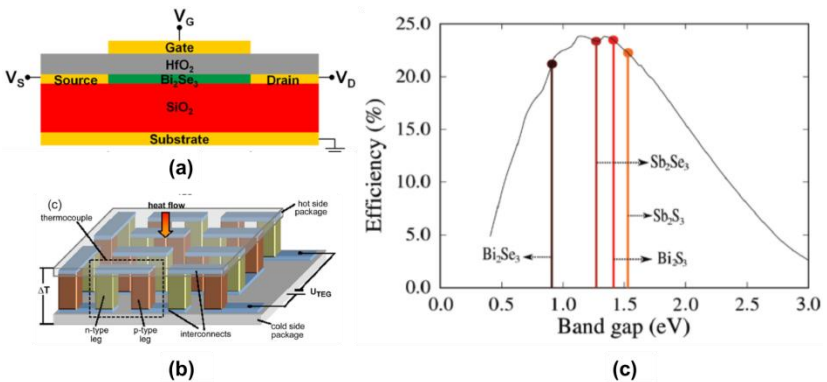


Figura 8: (a) esquema ilustrativo de um transistor de efeito de campo baseado em Bi_2Se_3 (adaptado⁷²) e em (b) esquema ilustrativo de um μTEG vertical (adaptado²¹). Em (c) gráfico da eficiência ideal teórica de uma célula solar nanoestruturada em função do *gap* de energia do semiconductor utilizado, e mostrando a posição dos materiais da família do Bi_2S_3 (adaptado³⁴).

2.1.5. Objetivos e Motivações

Esta parte do trabalho tem como objetivo o crescimento de filmes finos de Bi_2Se_3 sobre substrato de $\text{Si}(100)$, utilizando a técnica de eletrodeposição potencioestática, para posterior estudo e aplicação deste material. Abaixo são descritas as principais etapas para a realização do trabalho:

- Obtenção de filmes finos de Bi_2Se_3 em fase hexagonal.
- Obtenção de filmes finos de Bi_2Se_3 em fase ortorrômbica.
- Entender a influência do potencial elétrico de deposição nas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e na composição dos filmes finos de Bi_2Se_3

Parte I: Experimental

- Compreender o processo de crescimento dos filmes finos.
- Estudar os efeitos de tratamentos térmicos nos filmes finos de Bi_2Se_3
- Analisar os processos eletroquímicos na interface eletrodo/eletrólito

As principais motivações deste trabalho estão listadas abaixo:

O Bi_2Se_3 na sua fase hexagonal, com o advento dos isolantes topológicos e dos termogeradores de alta potência, tem como foco a busca por métodos de fabricação alternativos e melhoria das propriedades estruturais e eletrônicas. Entre algumas propriedades desejadas estão a aumento da resistividade elétrica e o aumento coeficiente Seebeck. Propriedades que podem ser moduladas simplesmente escolhendo a técnica adequada de crescimento. Por esse motivo propõe-se estudar o crescimento deste material via técnica de eletrodeposição.

O Bi_2Se_3 na sua fase ortorrômbica é um material cuja a quantidade de informação disponível é escassa. Desenvolver formas de fabricar filmes finos de Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica é fundamental para o desenvolvimento desta classe de materiais, assim como caracterizar suas propriedades estruturais e eletrônicas, afim de qualificar suas condições de aplicação em novos dispositivos fotovoltaicos.

2.2. METODOLOGIA

Abaixo são descritos os procedimentos utilizados para a fabricação das amostras e também a descrição das técnicas e preparações utilizadas na caracterização dos filmes finos.

Escolha do substrato: A escolha do Si(100) como substrato foi baseada nos seguintes motivos: (i) Crescimento de filmes finos em substrato com alta resistência elétrica, possibilitando a realização de caracterização elétrica e termoeleétrica. (ii) Entender o crescimento e as propriedades estruturais de filmes finos de Bi_2Se_3 crescidos sobre substratos semicondutores. (iii) Utilizar um substrato que seja compatível com as tecnologias e processos atuais de fabricação de dispositivos eletrônicos.

Produção das amostras: Os filmes finos foram crescidos utilizando a técnica de eletrodeposição (Apêndice B). (Como substratos foram utilizadas peças de silício com dimensões de 10mm x 10mm x 0,6mm, obtidas a partir de uma lamina de silício monocristalino (Si(100)) cuja superfície é formada por planos (100). Este substrato tem rugosidade extremamente baixa (menor que 0,2 Å) e resistividade elétrica na ordem de 10 $\Omega\cdot\text{cm}$ (dopagem com fósforo por volta de 10^{16} átomos/ cm^3). Antes da deposição o substrato é limpo em banho ultrassônico de Acetona/Álcool/Água e depois imerso em ácido fluorídrico para a remoção do óxido nativo e passivação da superfície (com hidrogênio). O contato elétrico ôhmico no substrato é realizado com uma liga líquida de gálio e índio ($\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}$). A máscara utilizada para a deposição tem área circular igual a 0,5 cm^2 . O eletrólito padrão utilizado para a deposição é aquoso e composto de 1 mM de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 1,5 mM de SeO_2 e 0,5 M de HNO_3 , utilizando apenas água DI. O pH do eletrólito varia entre 0,6 e 0,7. Os potenciais elétricos utilizados para a deposição vão de -0,3 V a -0,7 V vs. ECS e a quantidade de material (espessura) é controlada através do total de carga elétrica transportada através do eletrodo de trabalho, foram produzidas amostras com carga elétrica total entre 10 mC e 3000 mC. Após a deposição a amostra é enxaguada com água DI e seca com gás nitrogênio.

Voltametrias: Para a realização das voltametrias, três diferentes substratos e três diferentes eletrólitos foram utilizados. Os eletrólitos são todos compostos pelos mesmos volumes de água DI e mesmas concentrações de 0,5 M de HNO_3 , e diferem apenas nos sais químicos utilizados, que são 1mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (Solução I); 1,5mM SeO_2 (Solução II); 1mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ e 1,5mM SeO_2 (Solução III). Além do Si(100)

Parte I: Experimental

descrito acima, os outros dois substratos utilizados consistem no Si(100) pré-recoberto com bismuto ou selênio, também via eletrodeposição. Para a fabricação destes dois substratos, foram depositados bismuto e selênio, utilizando as soluções I e II, respectivamente, até que a quantidade de carga elétrica transferida chegasse a 50 mC, onde o processo de eletrodeposição era encerrado. Os potenciais elétricos para as reduções e deposições de bismuto e de selênio foram -0,7 V e -0,4 V vs. ECS, respectivamente. A eletrodeposição de bismuto metálico já foi demonstrada em outros trabalhos, porém nunca em substrato de silício⁷⁰.

Caracterização Morfológica: As morfologias dos filmes finos foram analisadas com FE-SEM (Apêndice G).

Composição: A composição dos filmes finos foi avaliada utilizando a técnica de EDS (Apêndice G). Para a realização das medidas o potencial de aceleração do feixe eletrônico foi ajustado para 15 kV, possibilitando a detecção das bordas K e L para selênio e bismuto respectivamente. Para a quantificação dos espectros em concentração atômica foram utilizadas as bordas L do selênio e M do bismuto, isto porque as bordas K do selênio e L do bismuto apresentam contagens muito pequenas e com baixa relação sinal/ruído. O método para a quantificação foi o ajuste gaussiano dos picos e os espectros foram corrigidos utilizando o método ZAF⁸⁷.

Caracterização Estrutural: As propriedades estruturais dos filmes finos foram investigadas com as técnicas de XRD (Apêndice B), HR-TEM (Apêndice G) e Difração de Elétrons em Área Seleccionada. Para os experimentos de difração de raios-X foi utilizada a configuração de Bragg-Brentano⁸⁸, onde apenas os planos paralelos à superfície do substrato são mensurados. A análise de HR-TEM foi realizada na secção transversal dos filmes finos. Para a obtenção das imagens de HR-TEM as amostras passaram por preparação para redução das dimensões, permitindo a transmissão do feixe eletrônico. A preparação ocorreu em quatro etapas, primeiro corte transversal das amostras em fatias menores que 1mm, seguido por um processo de desgaste mecânico até as amostras possuírem largura menor que 0,1 mm, então um desgaste mecânico local de modo a gerar uma região muito fina e a etapa final com um desgaste fino com feixe iônico, obtendo amostras com larguras de algumas dezenas de nanômetros. Para a técnica de SAED, o feixe eletrônico foi focado em apenas um único grão.

Caracterização Óptica: As propriedades ópticas dos filmes finos foram investigadas por meio de medidas de absorção óptica nos espectros de infravermelho próximo e visível, utilizando a técnica de UV/Vis/NIR (Apêndice C). Para obter a absorção óptica foram medidos

os espectros de transmissão óptica das amostras eletrodepositadas. Como os filmes finos estão depositados sobre substratos de silício, que é opaco em todo o intervalo de comprimento de onda desejado, os filmes finos foram removidos dos substratos utilizando fita adesiva, do tipo Kapton, que tem alta transmissividade no espectro relevante.

Espessura: Para calcular as espessuras dos filmes finos com quantidades controladas de carga elétrica foram utilizadas as técnicas de perfilometria de contato e FE-SEM (para confirmação dos resultados). Para realizar as medidas foram fabricadas trincheiras, riscando a superfície das amostras com um bastão metálico. Os riscos foram realizados com cuidado para que não houvessem danos nos substratos de silício, evitando erros na medida da altura.

Tratamentos Térmicos: Os tratamentos térmicos consistem em duas etapas: iniciando com uma rampa de temperatura de 90 minutos, que vai de condições ambientes até as temperaturas de tratamento, onde então a temperatura é mantida constante por 6 horas. A atmosfera utilizada no tratamento foi argônio, em pressão ambiente e fluxo de aproximadamente 50 sccm, em um forno tubular de quartzo. A priori dos tratamentos o tubo de quartzo é limpo com água, álcool e acetona, seguido por um aquecimento em 100 °C com fluxo de argônio, para remoção de humidade e contaminantes.

Parte I: Experimental

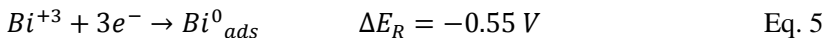
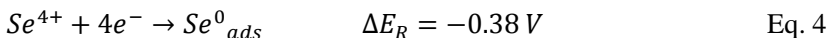
2.3. RESULTADOS

2.3.1. Processo de Deposição

Análise das Voltametrias

A análise das voltametrias tem como objetivo entender o processo de eletrodeposição. No caso simples da eletrodeposição de apenas um único elemento, a voltametria cíclica pode ser utilizada para determinar o potencial elétrico de deposição. Neste trabalho, o material eletrodepositado é composto por dois elementos distintos, os quais são adicionados no eletrólito independentemente um do outro. Desta forma, as curvas de voltametria cíclica serão utilizadas para dois fins: a determinação do potencial elétrico de deposição e para estudar as influências de um elemento sobre a redução do outro, buscando entender qualitativamente como ocorre a formação do composto Bi_2Se_3 .

Na Figura 9(a) é mostrado um voltamograma cíclico da solução III (descrita na seção 1.2) em substrato de silício (100), com taxa de varredura de 100 mV/s. As setas indicam o sentido da varredura, que tem início em 0 V, ponto de retorno em -0,8 V e termina novamente em 0 V, todos os potenciais vs. ECS. Durante a varredura, reduzindo o potencial elétrico, próximo a -0,4 V há um aumento exponencial da corrente elétrica, caracterizando uma reação de redução. A curva tracejada em verde na Figura 9(a) mostra o ajuste exponencial na região relevante, onde é encontrado o valor para o potencial de redução (U_{R1}) de -0,38 V. Reduzindo mais o potencial elétrico, outra reação é identificada, com U_{R2} igual a -0,55 V (curva tracejada em azul na Figura 9(a)). Estas duas reações foram atribuídas as reduções do selênio e bismuto, respectivamente, como mostrado nas equações 4 e 5, abaixo.



No ciclo de retorno, outro pico de corrente elétrica é encontrado próximo a -0,47 V, essa reação novamente é atribuída a redução de selênio, como na Eq. 4. As equações mostradas acima representam reações resumidas de redução para cada elemento, pois a reação completa pode passar por diversos passos⁶⁸. A região hachurada na Figura 9(a), é chamada de laço de nucleação e indica que houve deposição de material na superfície de silício.

Na Figura 9(b) são mostrados os voltamogramas cíclicos utilizando as soluções I e II, em substratos de Si(100). Para uma mesma taxa de varredura de 100mV/s as correntes elétricas nas voltametrias com os eletrólitos independentes são cerca de 10 ou até mais vezes menores que a corrente elétrica na solução III (Figura 9(a)). Esta redução da corrente elétrica é uma evidência de um efeito sinérgico entre bismuto e selênio, mostrando que a deposição dos dois elementos juntos é mais favorável que a dos elementos separadamente. Na Figura 9(b) é possível identificar as reações de redução através do aumento exponencial da corrente elétrica. Na curva contínua para a solução I (apenas bismuto), há apenas uma reação e que tem início em potenciais próximos a -0,6 V. Para a curva tracejada (solução II) duas reações são observadas, uma próxima a -0,45 V e outra em -0,7V, ver gráfico inserido nesta figura. Neste último caso, as duas reduções são atribuídas, respectivamente, a reação de redução de Se^{4+} para Se^0_{ads} (Equação 1) sendo o Se^0 adsorvido na superfície do substrato e a reação de redução de Se^{4+} para Se^{2-} , ou ainda a reação de redução de Se^0_{ads} para Se^{2-} , sendo o selênio removido da superfície do substrato⁶⁰. No caso do bismuto (curva contínua) em potenciais próximos a -0,6 V ocorre a redução do bismuto metálico, $Bi^{+3} \rightarrow Bi^0_{ads}$ (Equação 5). Utilizando a solução I, a reação de redução do bismuto ocorre em potenciais elétricos mais negativos que encontrados na Figura 9(a) para solução III, confirmando que existe maior facilidade de eletrodepositar bismuto junto com selênio, do que o elemento sozinho no substrato de Si(100).

Para entender melhor o efeito de afinidade dos íons com a superfície do eletrodo de trabalho, o substrato de silício foi recoberto com selênio, como descrito na seção 1.2, e os resultados estão mostrados na Figura 9(c). A curva tracejada representa a voltametrias realizada com a solução II, onde existem certas semelhanças com a curva tracejada da Figura 9(b), como o aumento de corrente elétrica por volta de -0,5 V. No entanto, as densidades de corrente elétrica são maiores, indicando maior propensão de se depositar selênio sobre selênio, do que sobre silício. A curva contínua na Figura 9(c), para voltametria realizada com a solução I, o comportamento difere da curva contínua na Figura 9(b), apresentando características como saturação da corrente elétrica, laço de nucleação e maiores densidades de corrente elétrica. Mais importante, o disparo da corrente elétrica ocorre em um potencial elétrico maior (mais positivo) que no caso anterior (Figura 9(b)), de aproximadamente em -0,35 V. Este aumento do potencial de reação e da densidade de corrente

Parte I: Experimental

elétrica indicam maior afinidade entre o bismuto e a superfície de selênio, em relação ao bismuto e o substrato puro de silício.

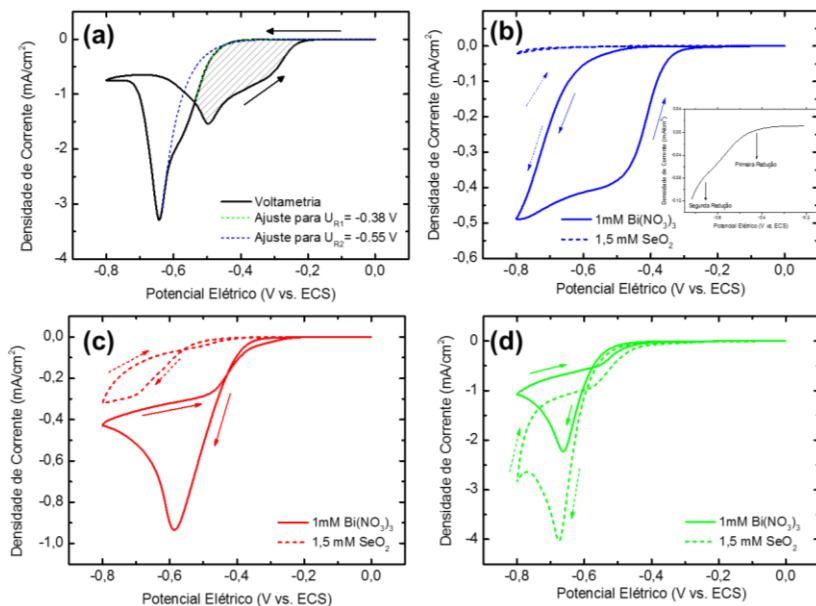


Figura 9: Em (a) voltametria cíclica em substrato de Si(100) com eletrólito composto de 1,0 mM $Bi(NO_3)_3$ e 1,5 mM SeO_2 . Curvas tracejadas mostram ajustes para encontrar os potenciais de redução. Em (b) voltametria cíclica em substrato de Si(100), com eletrólitos independentes de 1,0 mM $Bi(NO_3)_3$ (curva contínua) e 1,5 mM SeO_2 (curva tracejada). No gráfico inserido é mostrado uma ampliação da curva tracejada, com indicações das possíveis reações de redução. Em (c) voltametria cíclica em substrato de Si(100) recoberto com fina camada de selênio, Se/Si(100), utilizando eletrólitos independentes de 1,0 mM $Bi(NO_3)_3$ (curva contínua) e 1,5 mM SeO_2 (curva tracejada). Em (d) voltametria cíclica em substrato de Si(100) recoberto com camada fina de bismuto, Bi/Si(100) utilizando eletrólitos independentes de 1,0 mM $Bi(NO_3)_3$ (curva contínua) e 1,5 mM SeO_2 (curva tracejada).

Na Figura 9(d) são mostradas as voltametrias na situação contrária, utilizando o substrato de silício pré-recoberto com bismuto (descrito na seção 1.2). Nas curvas, ambas as soluções I e II apresentam reações de redução em potenciais elétricos muito próximos de $\sim -0,50$ V. Entretanto, as altas densidades de corrente elétrica indicam que as deposições de bismuto ou selênio sobre substrato pré-recoberto de

bismuto são mais favoráveis que sobre substrato de silício. A densidade de corrente para a solução II (curva tracejada) é maior que na solução I (curva contínua), contrariamente aos casos anteriores (Figura 9(b) e 9(c)), sugerindo que a nucleação de selênio sobre bismuto é mais efetiva que nucleação de bismuto sobre bismuto. Os resultados das análises das voltametrias cíclicas apontam para a deposição intercalada de bismuto e selênio, em eletrólitos contendo estes dois elementos.

2.3.2. Influência do Potencial Elétrico de Deposição

Nesta seção serão mostrados os resultados acerca das influências do potencial elétrico de deposição nas propriedades morfológicas, estruturais e ópticas dos filmes finos eletrodepositados. Todos os filmes finos utilizados nesta seção foram crescidos com 500 mC de carga elétrica total eletrodepositada, sendo o processo de deposição interrompido ao atingir esta carga

Morfologia em função do potencial de deposição

Na Figura 10 são mostradas micrografias obtidas de amostras produzidas em diferentes potenciais elétricos de deposição. Na Figura 10(a) está uma imagem de uma amostra obtida com $-0,30$ V vs. ECS, onde é notável que a morfologia não é compacta, com a presença de aglomerados que são separados por espaços vazios. Estes espaços vazios são regiões do substrato sem recobrimento (regiões escuras na imagem, confirmado por EDS). Na Figura 10(b) é mostrada a imagem típica de filmes finos obtidos com o potencial elétrico de $-0,40$ V vs. ECS. Neste caso não é possível identificar o substrato, caracterizando um depósito compacto na base, isto é, livre de buracos ou falhas macroscópicas. Na superfície da base compacta observa-se o surgimento de uma morfologia com grãos dispersos com formato arredondado ou alongado. Para o potencial elétrico mais negativo de $-0,5$ V vs. ECS os filmes finos também apresentam uma estrutura de base compacta, embora possam ser identificados alguns defeitos macroscópicos (buracos), com uma morfologia de topo na regular (grãos redondos, alongados, rugosos, etc.), como pode-se constatar na Figura 10(c). Para potenciais de redução ainda mais negativos de $-0,60$ V e $-0,70$ V vs. ECS, cujas micrografias são mostradas na Figura 10(d) e 10(e), respectivamente, são obtidos filmes finos não uniformes, com a formação de aglomerados de material separados por regiões vazias. Estes aglomerados apresentam morfologia porosa.

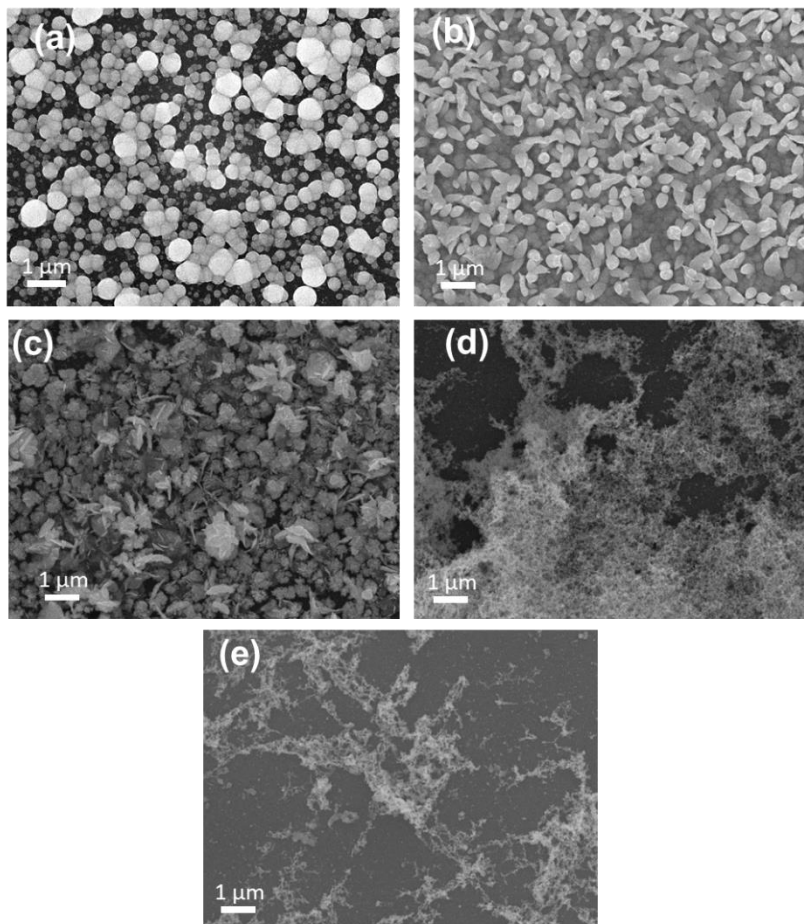


Figura 10: Micrografias de amostras obtidas com diferentes potenciais de deposição, (a) -0,30 V vs. ECS; (b) -0,40 V vs. ECS; (c) -0,50 V vs. ECS; (d) -0,60 V vs. ECS e (e) -0,70 V vs. ECS. Todas as amostras foram crescidas com mesma quantidade de carga elétrica, aproximadamente 500 mC.

Composição em função do potencial de deposição

Na Figura 11(a) são mostrados os espectros de emissão de raios-x obtidos para os filmes finos. O pico intenso em 1,74 keV é devido ao substrato de silício. Para os potenciais elétricos mais altos os espectros são muito similares e são facilmente identificados os picos de emissão nas energias 1,39 keV e 2,45 keV esperados para selênio (borda L) e o bismuto (borda M), respectivamente. Para potenciais elétricos de

deposição menores que -0,55 V vs. ECS, um pico de emissão aparece em torno de 0,52 keV, que é característico de átomos de oxigênio.

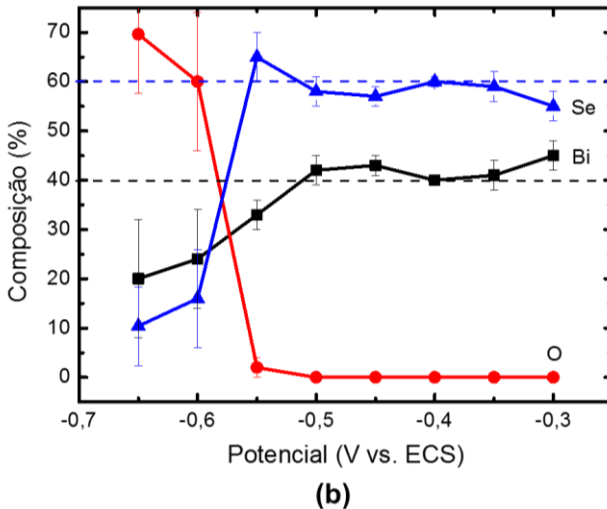
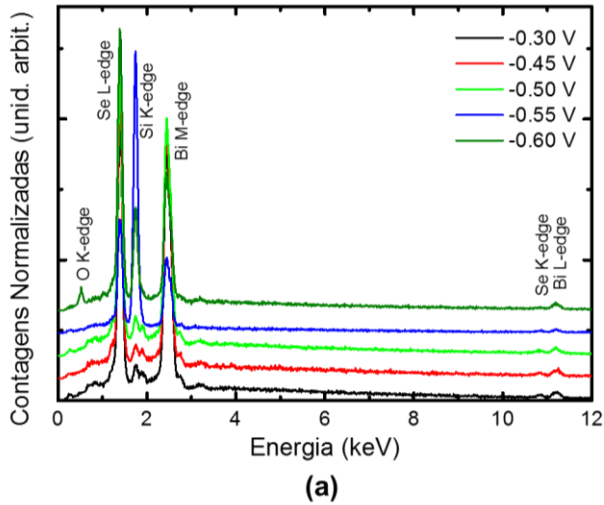


Figura 11: Em (a) são mostrados os espectros de raios-x característico para amostras produzidas utilizando diferentes potenciais de deposição. Em (b) é mostrado o gráfico da composição atômica percentual em função do potencial de deposição, composição obtida das quantificações dos espectros obtidos com a técnica de EDS e mostrados em (a). Linhas pontilhadas indicam a proporção ideal para Bi_2Se_3 .

Parte I: Experimental

Na Figura 11(b) é mostrado o gráfico composição atômica percentual dos filmes finos em função do potencial elétrico de deposição. Para a janela de potencial que vai de $-0,30$ V a $-0,55$ V vs. ECS, as quantidades de bismuto e selênio estão próximas às esperadas de 40% e 60%, respectivamente. Esta janela está de acordo com o intervalo de potencial encontrado na análise das voltametrias, onde foi inferido sobre a alternância na deposição de selênio e bismuto. Para potenciais de deposição mais negativos que $-0,60$ V vs. ECS, a composição atômica é majoritariamente de oxigênio, indicando a formação de óxidos. As barras de erros mostradas no gráfico da Figura 11(b) foram obtidas através de estatística em diferentes pontos de uma mesma amostra e de diferentes amostras.

Para amostras obtidas em $-0,60$ V vs. ECS não há deposição uniforme de selênio, bismuto ou oxigênio, mas sim separação de fase, como é mostrado nas imagens de mapeamento da composição na Figura 12. Na Figura 12(a) está uma micrografia de uma região de uma amostra obtida em $-0,6$ V e na Figuras 12(b) e 12(c) estão imagens da mesma região da mesma amostra, mas geradas utilizando as emissões ponto a ponto em energias características de selênio e bismuto, respectivamente. A Figura 12(b) indica os locais onde há selênio e a Figura 12(c) os locais onde há bismuto, na mesma região da amostra.

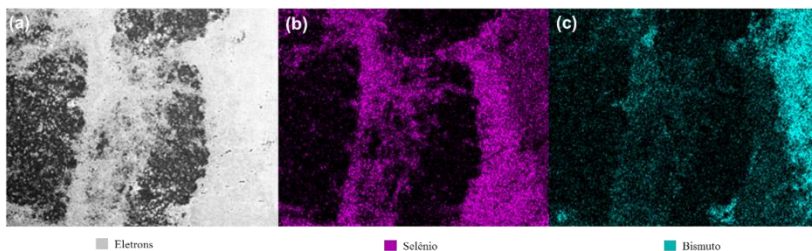


Figura 12: Imagem de microscopia eletrônica de uma amostra crescida em $-0,60$ V vs. ECS, em (a) imagem de elétrons e em (b) e (c) imagens de raios-x em bandas características de selênio e bismuto, respectivamente.

Estrutura cristalina em função do potencial de deposição

Na Figura 13 são mostrados os difratogramas dos filmes finos crescidos com os diferentes potenciais elétricos de deposição. Com exceção das amostras obtidas com potencial de $-0,60$ V vs. ECS, amostras com estequiometria diferente da desejada ($\sim 40/60$ de Bi/Se) não foram analisadas nesta seção. Na Figura 13(a), para amostras eletrodepositadas em $-0,30$ V, três picos de difração são observados em

2θ igual a $31,70^\circ$, $34,40^\circ$ e $36,235^\circ$, estes picos não correspondem a nenhuma fase esperada de Bi_2Se_3 , sendo atribuídos as existências de fases não indexadas separadas de bismuto e selênio dentro do filme fino.

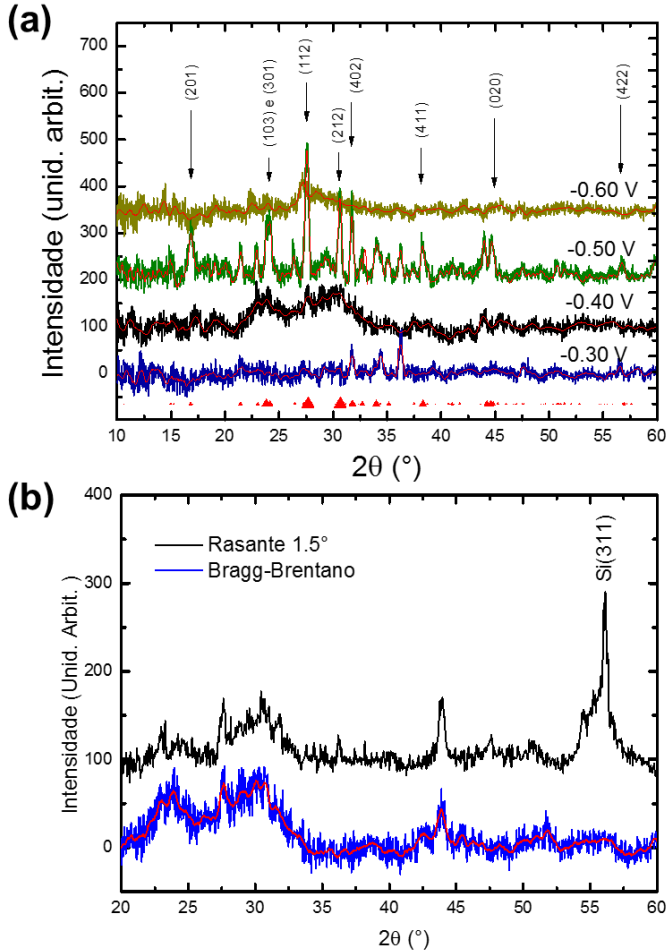


Figura 13: Difratométrias de raios-x de filmes finos eletrodepositados com diferentes potenciais elétricos. Em (a) medida as medidas em amostras cujo os potenciais de deposição são $-0,30\text{ V}$; $-0,40\text{ V}$; $-0,50\text{ V}$ e $-0,60\text{V}$ vs. ECS, os pontos vermelhos indicam a posição dos picos de difração esperados para a fase ortorrômbica. Em (b) difração de raios-x para amostra com 500mC , crescimento em $-0,4\text{V}$ nas configurações de incidência rasante (curva preta) e na configuração de Bragg-Brentano (curva azul).

Parte I: Experimental

Para potenciais elétricos mais negativos de $-0,35$ V (não mostrado), os picos não indexados desaparecem, apontando para a existência de uma camada amorfa. Em amostras crescidas em $-0,40$ V, surgem uma série de picos de difração, os três mais evidentes, centrados em $23,975^\circ$, $27,695^\circ$ e $30,665^\circ$, foram indexados como sendo os planos (103), (112) e (212) pertencentes a fase ortorrômbica de Bi_2Se_3 , cujas posições esperadas dos picos são mostradas pelos indicadores vermelhos na parte inferior do gráfico da Figura 13(a). Estas amostras, obtidas em $-0,40$ V, apresentam baixa cristalinidade, evidenciada pela baixa intensidade dos picos e ombros alargados característicos de materiais amorfos ou nanocristalinos. Para amostras obtidas em $-0,45$ V (não mostrado) e $-0,50$ V, os picos citados acima para a fase ortorrômbica ficam mais evidentes. Em $-0,50$ V a intensidade dos picos aumenta consideravelmente, os picos também ficam mais definidos e estreitos, indicando o crescimento de filmes finos mais cristalinos. Para potenciais elétricos de deposição mais negativos, como $-0,60$ V, as amostras voltam a apresentar caráter amorfo. Vale ressaltar em amostras crescidas em $-0,6$ V a estequiometria não indica a formação de Bi_2Se_3 , mas sim uma mistura de óxidos de selênio e de bismuto. Todas as amostras medidas foram obtidas com carga elétrica total de eletrodeposição igual a -500 mC, que geram filmes finos com espessura média de 540 nm, exceto para amostras obtidas em potenciais elétricos mais negativos que $-0,60$ V, com recobrimento incompleto para que seja definida uma espessura.

Para confirmar que a ausência de picos definidos (estreitos) na difratometria da amostra obtida em $-0,40$ V não é um artifício devido ao volume dos filmes, a mesma amostra foi submetida a medidas de difração de raios-X com incidência rasante (GA-XRD), os resultados são mostrados na Figura 13(b). Na curva preta é possível notar uma pequena melhora na definição do pico localizado aproximadamente em 44° , no entanto os ombros encontrados entre 20° e 35° na configuração Bragg-Brentano continuam a existir na configuração rasante.

Propriedades ópticas em função do potencial de deposição

Na Figura 14 são mostradas curvas de absorção óptica de amostras crescidas em diferentes potenciais elétricos de deposição, em função do comprimento de onda da radiação incidente. Foram estudadas apenas amostras eletrodepositadas em potenciais onde a estequiometria e a estrutura cristalina estivessem de acordo com o esperado para o Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica. Na curva de absorção para amostras eletrodepositadas em potencial de $-0,40$ V, reduzindo o comprimento de onda da radiação incidente ocorre um aumento da absorção óptica, até

valores próximos a 1500 nm, onde há um máximo e então começa a diminuir novamente. Este tipo de comportamento é esperado para materiais semicondutores, onde o máximo de absorção ocorre para radiações com energias pouco superiores que a do *gap* de energia do material. Para as amostras crescidas em potenciais elétricos mais negativos de -0,45 V e -0,50 V, há uma gradual redução do comprimento de onda em que o máximo de absorção ocorre, indicando o aumento do *gap* de energia. Para amostras crescidas em -0,55 V o pico de absorção ocorre em comprimentos de onda muito próximos aos de amostras crescidas em -0,50 V; indicando que estes depósitos possuem valores de *gap* de energia similares. Em amostras obtidas com -0,60 V o comportamento da curva de absorção é ligeiramente diferente, com valores mais baixos e com comportamento linear decrescente com relação ao comprimento de onda da radiação incidente, possivelmente indicando a existência de um composto com *gap* de energia mais elevado ou de um metal.

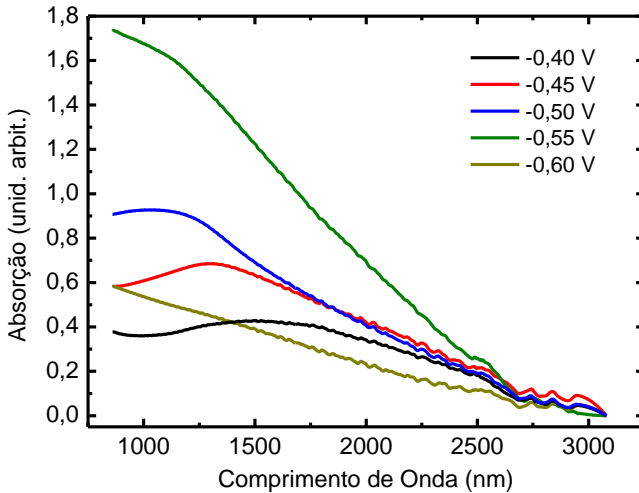
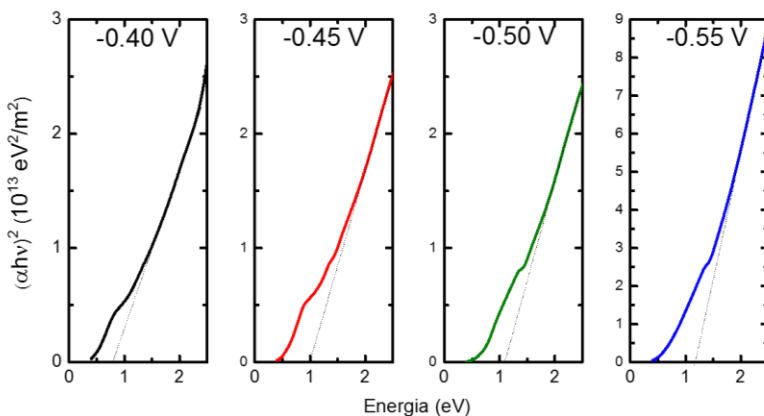


Figura 14: Gráfico da absorção óptica em função do comprimento de onda da luz incidente para amostras obtidas com diferentes potenciais de eletrodeposição

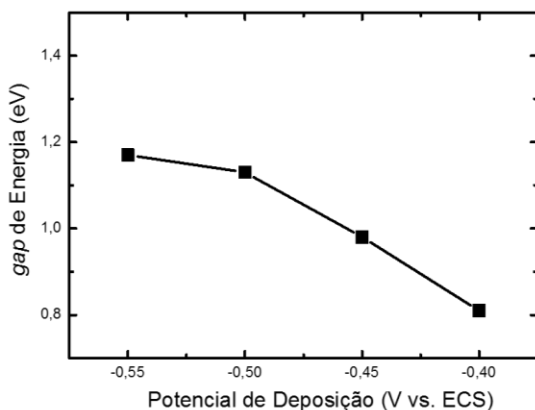
Para um tratamento mais quantitativo das propriedades ópticas, foram calculados os valores dos *gaps* de energias das diferentes amostras utilizando o método de Tauc^{89,90}. Os resultados são mostrados na Figura

Parte I: Experimental

15. Na Figura 15(a) estão quatro gráficos referentes as amostras obtidas com diferentes potenciais de deposição. Nos eixos x estão as energias das radiações incidentes e nos eixos y os produtos das absorções ópticas pelas energias das radiações incidentes, elevado ao quadrado.



(a)



(b)

Figura 15: Em (a) Diagramas de Tauc para obtenção do *gap* de energia para amostras obtidas com diferentes potenciais de eletrodeposição. O *gap* é obtido extrapolando a região linear até o eixo x. Em (b) é mostrado o gráfico do *gap* de energia em função do potencial de eletrodeposição.

A extrapolação da região linear das curvas (reta tracejada) cruza com o eixo x ($y=0$) no valor esperado para o *gap* de energia. Os valores de *gap*

de energia obtidos confirmam o comportamento visto na Figura 14, para a absorção óptica, e mostram o aumento gradual dos *gaps* de energia com a redução do potencial elétrico de deposição (mais negativos) de -0,40 para -0,50 V. Já para amostras depositadas em -0,55 V parece haver uma saturação, pois a variação encontrada é pequena, de 1,15 eV em -0,50 V para 1,18 eV em -0,55 V. Este valor de aproximadamente 1,2 eV está relativamente próximo ao valor relatado por Nair et al.³⁷, de 1,31 eV e está de acordo com o esperado via simulações teóricas computacionais realizadas neste trabalho, seção 6.3.2. Este aumento do *gap* de energia pode ser diretamente relacionado com as propriedades cristalinas dos filmes finos. A melhora nas propriedades cristalinas nos filmes finos induz o aumento do *gap* de energia^{91,92}.

2.3.3. Influência da Espessura dos Filmes Finos

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes ao estudo das propriedades físicas em função da espessura dos filmes finos. Todas as amostras com diferentes quantidades de carga elétrica foram eletrodepositadas em -0,40 V vs. ECS. Este potencial foi escolhido pois leva ao crescimento de filmes finos compactos, fechados e estequiométricos.

Morfologia em função da espessura

As micrografias obtidas para amostras eletrodepositadas com carga elétrica de 100 mC, 300 mC, 400 mC e 500 mC são mostradas na Figura 16. Na Figura 16(a) estão duas imagens, na esquerda a visão da superfície da amostra com 100 mC de carga elétrica eletrodepositada e na direita a visão transversal da mesma amostra. Para pequenas quantidades de carga elétrica ocorre a formação de pequenos grãos de Bi_2Se_3 que podem ser vistos na imagem da superfície e na transversal. Com o aumento da carga eletrodepositada, estes grãos crescem isotropicamente até que haja percolação, e consequente formação do filme fino compacto. Na Figura 16(b) é mostrada uma imagem para uma amostra com carga eletrodepositada pouco acima do valor necessário para a percolação, onde há a formação de filme fino, confirmado na imagem transversal, mas ainda existem buracos que podem ser vistos na imagem da superfície da amostra. Na Figura 16(c) a imagem de uma amostra com quantidade de carga eletrodepositada igual a 400 mC, onde a imagem da superfície mostra que o filme fino está praticamente fechado e sem buracos.

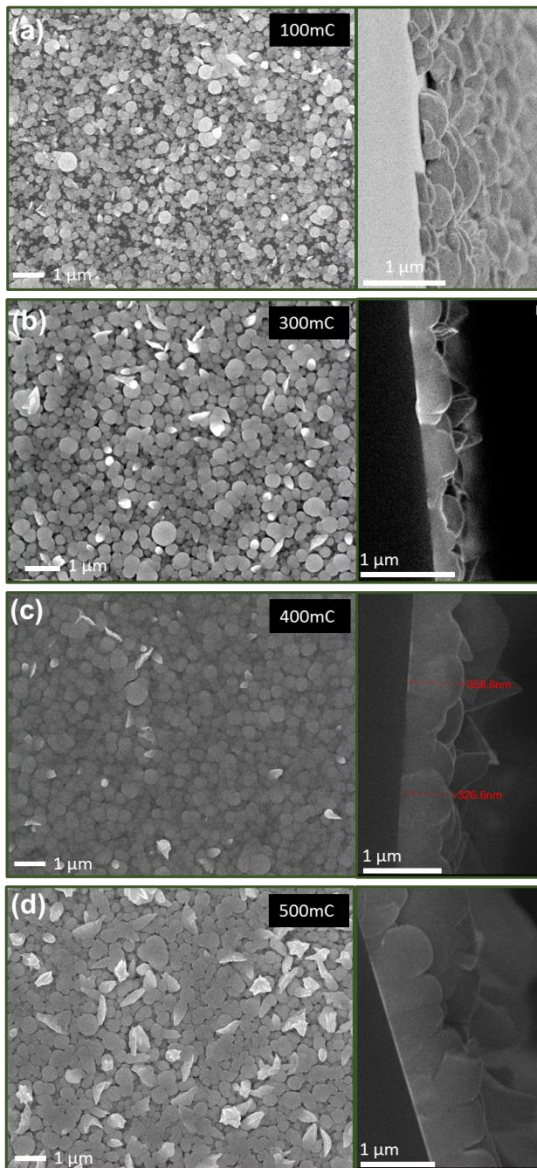


Figura 16: Micrografias de amostras obtidas com diferentes quantidades de carga eletrodepositada. Em (a) 100 mC, (b) 300mC, (c) 400 mC e (d) 500mC. Para cada amostra são mostradas duas imagens, uma da superfície (esquerda) e outra da secção transversal do filme fino (direita).

A imagem transversal da Figura 16(c) indica que há uma uniformização da espessura com o aumento da carga, isto é, deixam de existir regiões extremamente finas.

Na Figura 16(d) a micrografia de uma amostra mais espessa, onde o filme está fechado, isto é, sem presença de buracos ou defeitos. A visão transversal confirma a uniformização da espessura com o aumento da quantidade de carga elétrica. Das imagens pode-se inferir que no estágio inicial de deposição ocorre um crescimento 3D dos grãos, e que após a completa percolação dos aglomerados, o crescimento passa a ser colunar.

Na Figura 17 são mostradas imagens de FE-SEM das superfícies (esquerda) e das seções transversais (direita), de amostras com carga eletrodepositada maiores que na Figura 16. Na Figura 17(a) para uma amostra obtida com 750 mC de carga elétrica total, surgem na superfície estruturas (regiões mais claras na imagem) características de morfologias tipo-flores, que ficam mais evidentes na imagem da seção transversal. Estas estruturas formam camadas com alta rugosidade e porosidade. A evolução da morfologia para cargas depositadas acima de 750 mC pode ser observada nas imagens das Figuras 17(b) e 17(c) para 1000 e 3000 mC, respectivamente. A estrutura tipo-flores cresce perpendicularmente a superfície mantendo a camada inicial compacta com cerca de 500 nm de espessura e com a tendência da morfologia em passar de “tipo-flores” (*flower-like*) para “tipo-agulhas” (*needle-like*).

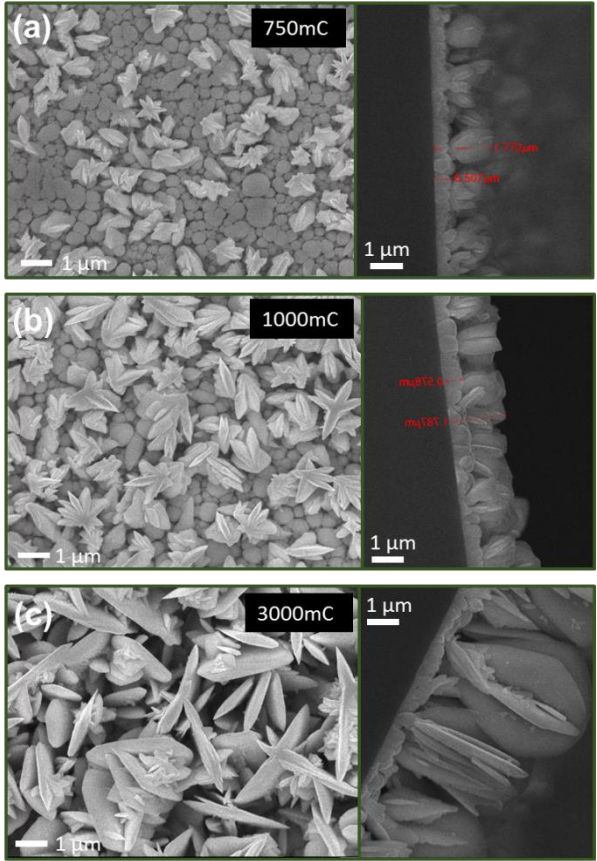


Figura 17: Micrografias de amostras obtidas com diferentes quantidades de carga eletrodepositada. Em (a) 750 mC, (b) 1000mC, (c) 3000 mC. Para cada amostra são mostradas duas imagens, uma da superfície (esquerda) e outra da seção transversal do filme fino (direita).

Na Figura 18 são mostradas imagens de FE-SEM e AFM de amostras eletrodepositadas com diferentes quantidades de carga elétrica. Estas imagens permitem a comparação entre imagens de morfologia (SEM) com imagens de topografia (AFM). A Figura 18(a) é uma micrografia de uma amostra obtida com 10 mC de carga elétrica, nos estágios iniciais de nucleação com grão espaçados entre si. Na Figura 18(b) uma imagem de AFM da mesma amostra da Figura 18(a), onde padrões similares são encontrados pelas duas técnicas. Na Figura 18(c) é mostrada uma imagem de AFM para um filme fino obtido com

quantidade de carga igual a 500 mC. Nas imagens de AFM é mais difícil para identificar os detalhes da morfologia das amostras, mas permite calcular a rugosidade quadrática média superficial. A rugosidade encontrada para as amostras cujas cargas eletrodepositadas são 10 mC, 100 mC, 300 mC, 400 mC e 500 mC foram, respectivamente 51,8, 51,1, 49,6, 76,9 e 78,4 nm. Na etapa inicial de crescimento, devido a presença de grãos isolados a rugosidade é mais elevada. Com o aumento da carga ocorre etapa de crescimento isotrópico, indicado pela baixa variação da rugosidade entre as amostras com cargas iguais a 100 e 300 mC. Após esta etapa ocorre o crescimento dos grãos tipo-flores que explicam o aumento da rugosidade nas amostras com quantidade de carga de 400 e 500 mC. As imagens de AFM mostram também que o tamanho de grão aumenta com o aumento da espessura.

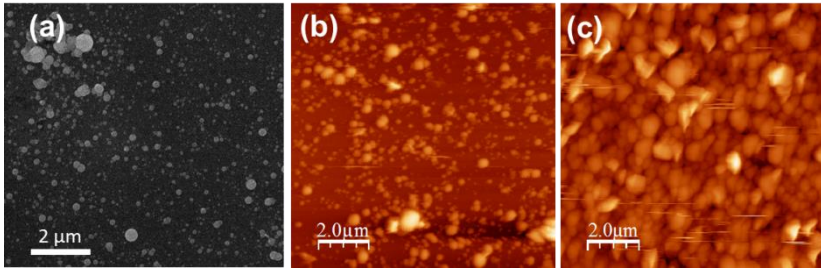


Figura 18: Em (a) micrografia de uma amostra obtida com carga de 10mC. Em (a) e (b) imagens de AFM em modo contato para amostras com quantidades de carga eletrodepositada iguais a: (b) 10 mC, (c) 500 mC.

Na Figura 19(a) é apresentado uma imagem de FESEM de um corte transversal da amostra com 1000 mC de carga depositada, indicando que o filme fino é uniforme em espessura. As linhas vermelhas tracejadas indicam o início e o fim do filme fino. Através desta imagem é possível estimar a espessura da amostra de aproximadamente 1100 nm. Na Figura 19 (b) está uma micrografia de uma região danificada mecanicamente, deixando aparente a parte de baixo das camadas crescidas que estava em contato com a superfície do substrato. O objetivo é mostrar que as costas dos filmes são totalmente fechadas, sem buracos ou porosidades.

Parte I: Experimental

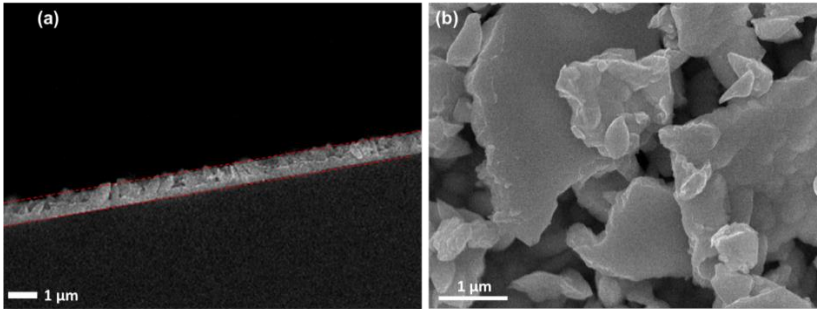
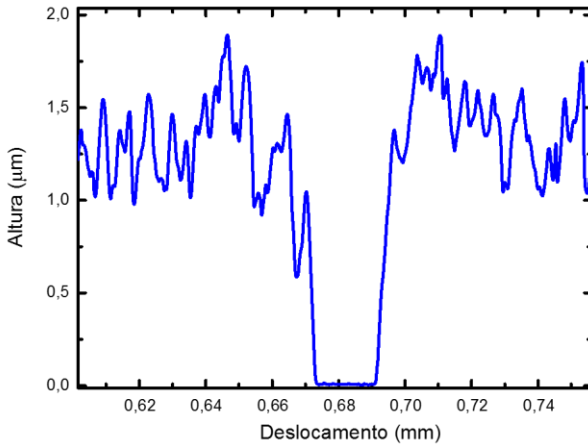


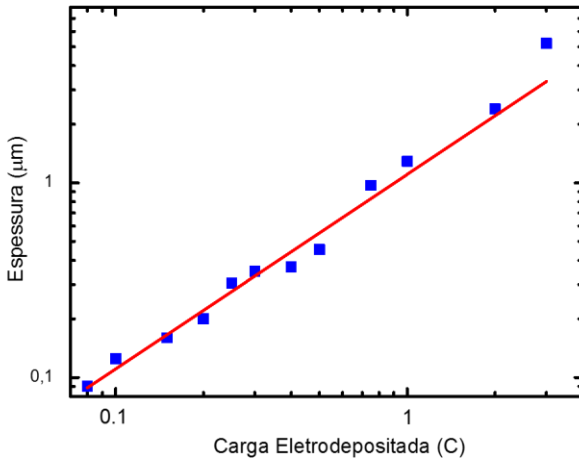
Figura 19: Em (a) micrografia da secção transversal de uma amostra com 1000 mC de carga eletrodepositada. (b) É mostrada uma micrografia de uma amostra com 500 mC em uma região danificada mecanicamente onde pode ser vista a base do filme fino.

Na Figura 20(a) é mostrado um perfil de um filme fino eletrodepositado em $-0,40$ V com quantidade de carga elétrica igual a 1000 mC. O zero no eixo 'y' representa o substrato de silício e a altura da trincheira é cerca de 1200 nm. Através da análise estatística da linha de altura é possível obter a rugosidade média quadrática de linha, que para o caso da Figura 20(a) é de aproximadamente 200 nm, cerca de 15% da espessura, em concordância com o aumento da rugosidade média quadrática esperado para amostras com cargas depositadas acima de 500 mC (Figura 18(c)). Para o cálculo da taxa de crescimento, que consiste na quantidade de carga necessária para uma dada espessura, foram utilizadas amostras com cargas elétricas eletrodepositadas no intervalo de 80 mC a 3000 mC. O valor medido da altura consiste em uma média entre trincheiras de diferentes posições na superfície da amostra. Embora haja uma pequena variação na espessura ao longo do eixo radial da amostra (característico do processo de eletrodeposição), essa variação não excede o valor da rugosidade média quadrática de linha, implicando em boa uniformidade em espessura ao longo de toda a amostra.

Na Figura 20(b) é mostrado o gráfico da espessura medida com perfilometria de contato em função da carga eletrodepositada da amostra. Os pontos apresentam um comportamento linear e o coeficiente angular fornece a taxa de crescimento do processo, que é igual a 1,08 nm/mC. Para amostras com cargas elétricas depositadas maiores que 500 mC, o coeficiente angular parece aumentar levemente, fato atribuído a formação da morfologia tipo-flores.



(a)



(b)

Figura 20: Em (a) gráfico do perfil de um filme finos com 1000 mC, a trincheira é gerada através de um risco na amostra. Em (b) o gráfico da espessura medida (via perfilometria de contato) em função da carga eletrodepositada, o coeficiente angular da curva indica a taxa de crescimento.

É possível calcular a taxa de crescimento teórica através da expressão,

Parte I: Experimental

$$\tau = \frac{t}{Q} = \frac{\varepsilon \cdot M_{mol}}{A \cdot n_e \cdot C_F \cdot \rho} \quad \text{Eq. 6}$$

onde t é a espessura do filmes, Q é a carga eletrodepositada, ε é a eficiência do processo, M_{mol} é a massa molar ($M_{mol} = 655$ g), A é a área nominal do filme fino ($A = 0,5$ cm²), n_e é o número de elétrons envolvidos na reação de eletrodeposição, C_F é a constante de Faraday ($C_F = 96485,33$ C/mol) e ρ é a densidade de massa do filme fino ($\rho = 6,82$ g/cm³⁹³). Para a obtenção da taxa teórica foi assumido que o número de elétrons envolvidos na reação de eletrodeposição é igual a 18, seguindo as reações das Equações 4 e 5, e que a eficiência da reação é 1, indicando que 100% dos elétrons que fluem pelo eletrodo de trabalho promovem a deposição do material desejado. Substituindo os valores acima na Equação 6 encontramos a taxa de crescimento igual a 1,11 nm/mC, muito próxima da encontrada experimentalmente com perfilometria de contato.

Estrutura cristalina em função da espessura

Na Figura 21 são mostrados os difratogramas obtidos para amostras com diferentes espessuras. A curva preta refere-se a amostra com aproximadamente 540 nm de espessura, apresentando um aspecto difuso com picos pouco definidos, esperado de amostras pouco cristalinas ou amorfas, como comentado na seção 1.3.2. É possível identificar a fase da amostra como sendo ortorrômbica através dos picos característicos encontrados nos ângulos 27,605°, 30,635° e 40,015°. Os indicadores vermelhos mostram as posições esperadas para picos da fase ortorrômbica. Para amostras com o dobro da espessura, cerca de 1080 nm, o padrão de difração fica muito mais definido e podem ser indexados diferentes planos da fase ortorrômbica, como mostrado na curva verde da Figura 21. Para amostra ainda mais espessa, de 3,24 μm, cujo padrão de difração é mostrado em azul na Figura 21, os picos são os mesmos encontrados para amostras mais finas, mas muito mais intensos e definidos. A melhoria na definição dos picos de difração é atribuída ao crescimento dos grãos tipo-flores que se inicia para cargas de deposição de cerca de 500 mC (ou aproximadamente 540 nm). Pode-se assumir também que os filmes apresentem certo grau de textura, já que diversos picos de difração esperados para padrões policristalinos (indicadores vermelhos) não são observados nos difratogramas da Figura 21.

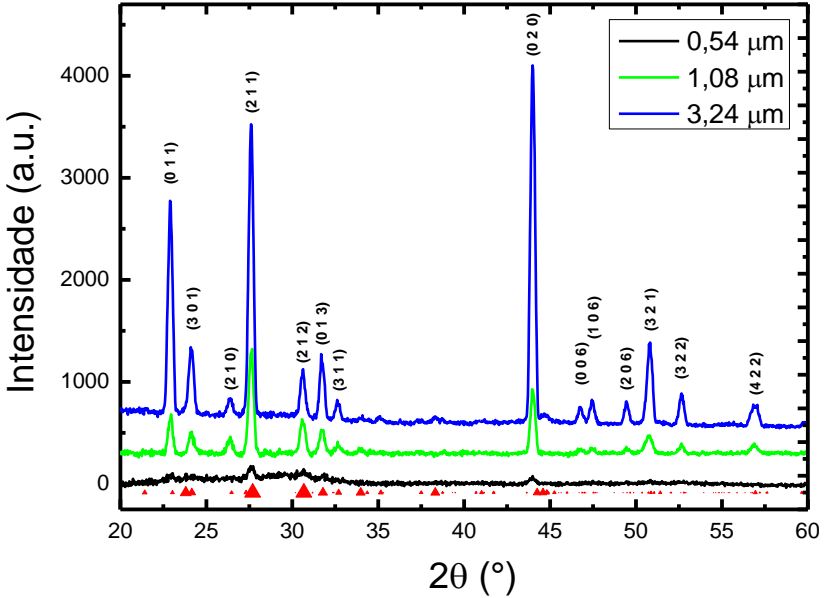


Figura 21: Difratometria de raios-X de amostras com diferentes espessuras. Indicadores vermelhos mostram as posições angular dos picos de difração esperados para planos da fase ortorrômbica do composto Bi_2Se_3 . Os índices mostrados para os picos também correspondem à fase ortorrômbica.

Com o aumento da espessura, a amplitude de alguns picos aumenta consideravelmente, enquanto outros têm apenas um pequeno aumento, como é o caso dos planos (211) e (020), que tem razão de intensidades igual a 1,43 para amostras com 1080 nm e 0,88 para amostras com 3240 nm de espessura. Este resultado indica que com o aumento da espessura, os planos (020) têm um crescimento preferencial em relação aos (211). Outra importante informação é que não há deslocamento lateral dos picos de amostras com diferentes espessuras, indicando que não há variações dos parâmetros de rede. Os parâmetros de rede do Bi_2Se_3 em fase ortorrômbica foram calculados utilizando simultaneamente os planos indexados (011), (211) e (020). As distâncias entre os planos atômicos são obtidas através da lei de Bragg (Apêndice A) e os valores encontrados foram de $a = 11,7052 \text{ \AA}$, $b = 4,1138 \text{ \AA}$ e $c = 11,4346 \text{ \AA}$, que estão de acordo com os valores esperados teoricamente (encontrados neste trabalho na seção 6.3.2). Para encontrar os valores dos parâmetros de rede a partir das distâncias entre planos foi utilizada a Equação 23 do Apêndice A.

Parte I: Experimental

Para entender melhor a estrutura cristalina dos filmes finos depositados com diferentes espessuras, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão e em padrões de difração de elétrons. Foi utilizada uma amostra com 1080 nm de espessura, que apresenta a camada compacta da etapa inicial de crescimento e a morfologia superficial da segunda etapa, com os grãos tipo-flores (vide Figura 17(b)). Na Figura 22(a) é apresentada a imagem de baixa magnificação da amostra preparada. É possível identificar quatro regiões, o silício, o epóxi utilizado para dar suporte, uma região vazia e a camada depositada (região mais escura). No depósito pode-se diferenciar facilmente as duas etapas de crescimento, com a camada compacta até ~500nm e a camada com formação colunar para espessuras acima deste limiar. Na Figura 22(b) é mostrada uma imagem de alta resolução da ponta de uma das estruturas com formato de flor (indicada na Figura 22(a) por quadrado vermelho). As linhas periódicas dos planos atômicos estão separadas por uma distância de 11,7 Å (valor médio encontrado com análise estatística de valores obtidos em diferentes regiões). Para visualizar as linhas com mais nitidez uma ampliação foi inserida na Figura 22(b). O valor de 11,7 Å é particularmente esperado para a distância entre dois planos consecutivos da face (100). O valor medido com HR-TEM está de acordo com o valor de parâmetro de rede obtido com XRD (Figura 21). Em algumas regiões é possível notar que existem linhas intermediárias (ampliação na Figura 22(b)) entre as linhas claras. Estas linhas intermediárias são atribuídas aos conjunto de planos (200), cuja distância entre planos é 5,85 Å.

A região próxima da interface com o substrato, que representa a etapa inicial de crescimento dos depósitos também foi analisada por HR-TEM. Os resultados são mostrados nas Figuras 22(c) e 22(d). Na Figura 22(c) é apresentada uma imagem de alta resolução de um grão próximo a interface. A distância média entre as linhas é de 5,2 Å (histograma na Figura 22(c)), que é próximo do valor esperado para a distância interplanar de planos (201). O desvio padrão de 0,44 Å pode ser utilizado como índice de que não há um empilhamento perfeito entre os planos, sendo talvez estas imperfeições as responsáveis pelo fraco sinal observado na análise de difração de raios-X, e pela baixa cristalinidade nas etapas iniciais de crescimento.

Na Figura 22(d) é mostrada uma imagem de alta resolução da interface entre silício e o filme fino. Na imagem é evidente a existência de uma camada amorfa na interface, atribuída ao óxido nativo do silício. Esta oxidação pode ocorrer quando o silício é exposto ao ar e também no

momento que entra em contato com o eletrólito com ácido nítrico. Para a obtenção das imagens a amostra é alinhada de modo a encontrar o eixo de zona [110] do substrato de silício monocristalino, através do padrão hexagonal dos átomos de silício na Figura 22(d). Uma ampliação é inserida na figura para evidenciar os planos atômicos da amostra. O valor médio da distância interplanar próximo a interface é 5,45 Å; no entanto este valor se reduz levemente conforme os planos se afastam da interface, de 5,45 Å para 5,30 Å na região mais afastada (cerca de 20nm).

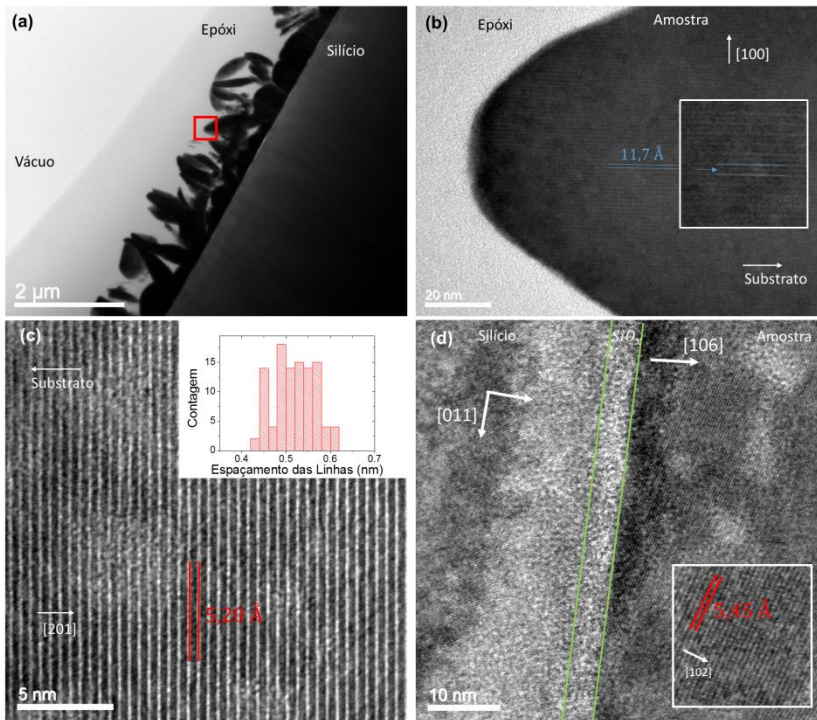


Figura 22: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Em (a) imagem em baixa resolução da região da amostra preparada para análise e em (b) imagem de alta resolução de uma ponta com um aumento de uma região a fim de evidenciar os planos atômicos (indicada pelo quadrado vermelho em (a)). Em (c) imagem de HR-TEM de uma região próxima a interface (histograma das distâncias entre linhas) e em (d) imagem de HR-TEM da interface entre o substrato e o filme fino (com uma ampliação evidenciando os planos atômicos).

Parte I: Experimental

Na Figura 23 são mostrados padrões de Difração de Elétrons em Área Seleccionada (SAED-Selected Area Electron Diffraction). O padrão de difração obtido na parte superior do filme, nas pontas (Figura 23(a)), na imagem cada ponto indica a difração de um plano cristalino específico, de modo que tanto o padrão dos pontos (posição dos pontos) quanto a distância em relação ao centro da imagem podem ser utilizados para a identificação da fase e para a obtenção de informações sobre as propriedades estruturais da amostra. Através da indexação dos pontos foi possível encontrar que o eixo de zona dos grãos que foram analisados é o [100], isto é a direção em que o feixe de elétrons do microscópio incide na amostra. Vale ressaltar que a difração foi realizada em área selecionada, de modo que apenas poucos grãos contribuíram para o padrão de difração. Mesmo a amostra sendo policristalina, a ausência de um padrão com anéis circulares indica que apenas um grão foi analisado ou um conjunto de grãos que compartilham a mesma orientação cristalina. O padrão inserido na Figura 23(a) mostra a simulação teórica da difração de elétrons no eixo de zona [100] para cristais de Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica. No padrão de difração de elétrons obtidos nas pontas é possível notar a existência de linhas difusas ao longo de uma única direção. Estas linhas são geradas por planos com índices de Miller “l” diferentes e correlacionados com o eixo cristalino “c”. O surgimento destas linhas pode ser interpretado como a existência de desordem estrutural ao longo do eixo “c” da rede cristalina ortorrômbica⁹⁴.

Na Figura 23(b) é mostrado um padrão SAED para grãos localizados na base do filme fino, isto é, próximos a interface com o substrato. Nesta figura há muito mais pontos de difração, dificultando a indexação e a determinação do eixo de zona. Nesta região da amostra também são encontradas as linhas difusas ao longo da direção cristalina “c”. Comparando com o padrão de difração da Figura 23(a) nota-se que essas linhas difusas são mais largas. O gráfico embutido na Figura 23(b) mostra a comparação das larguras das linhas difusas nos casos da difração obtidas na superfície do filme fino (curva vermelha) e na base (curva preta). A largura de meia altura da linha difusa perto da superfície do filme fino é menor que 1 nm^{-1} e é metade da largura de linha difusa encontrada perto da base da amostra, cerca de 2 nm^{-1} . Este aumento da largura da linha, próximo a interface com o substrato pode ser causado por tensões na rede cristalina em direções perpendiculares ao eixo “c”. Este dado corrobora com a interpretação de que na base dos filmes a distância entre os planos atômicos não é constante.

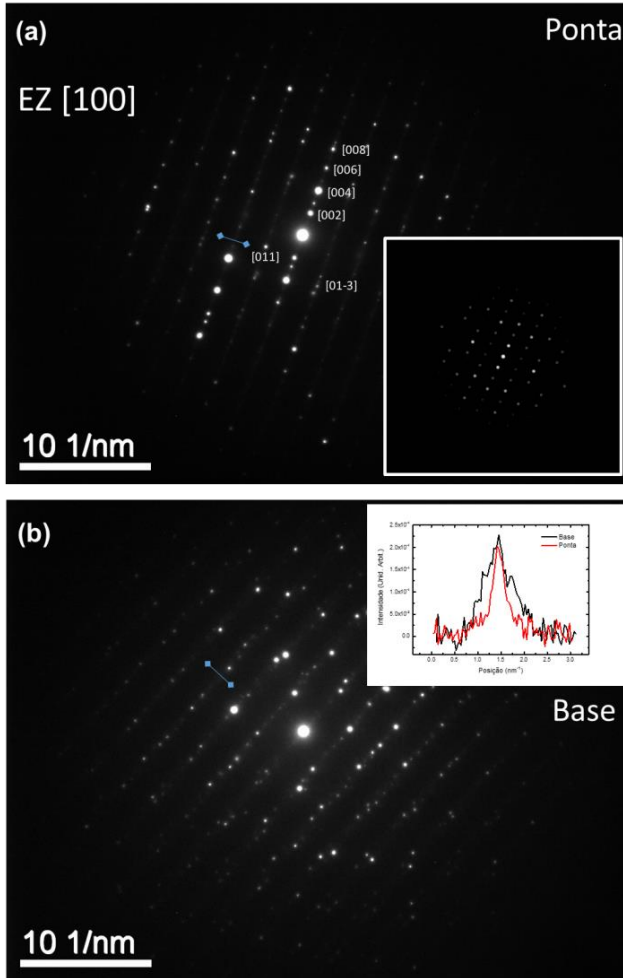


Figura 23: Imagens de Difração de Elétron. Em (a) difração de área selecionada em uma ponta da superfície do filme fino, a imagem menor mostra a simulação do padrão para o mesmo eixo de zona. Em (b) difração de área selecionada em uma região próxima à base (substrato) do filme finos. O gráfico embutido mostra a largura das linhas difusas nos dois casos (a) e (b).

A melhoria das propriedades cristalinas com o aumento da espessura também ocorre para outros potenciais elétricos de deposição dentro da janela de potenciais cuja a estequiometria é 3/2 de Se/Bi. Esses resultados foram obtidos com XRD e são omitidos no texto.

Parte I: Experimental

Propriedades ópticas em função da espessura

As propriedades ópticas de filmes finos com diferentes espessuras foram avaliadas através do cálculo do *gap* de energia, utilizando o método de Tauc^{89,90}. Os resultados são apresentados na Figura 24, para duas amostras, uma com carga eletrodepositada de 500 mC (ou espessura de 540 nm) que está no limiar de crescimento dos grãos tipo-flores, e outra com 1000 mC (ou 1080 nm) com a camada de topo tipo-flores estabelecida. A Figura 24 mostra a absorção óptica em função da energia da radiação incidente, na qual extrapolando a região linear obtém-se o valor do *gap* de energia, que é de 0,80 eV para amostras menos espessas e 1,25 eV para amostras mais espessas. Novamente o aumento do *gap* de energia é atribuído a melhora nas propriedades cristalinas, como constatado na seção 1.3.2.

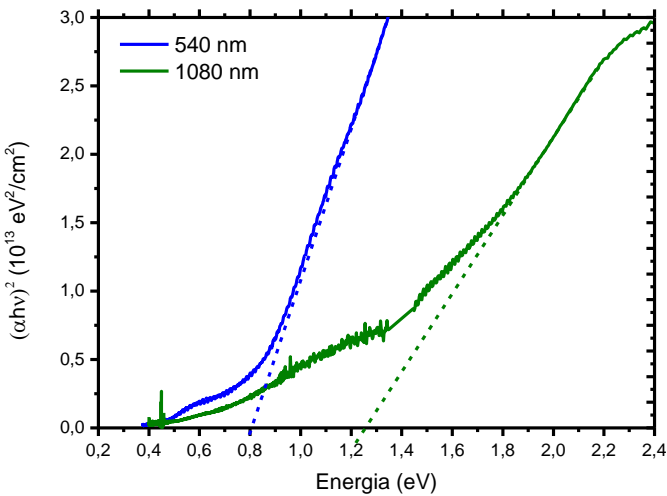


Figura 24: Gráfico de Tauc para a obtenção do gap de energia.

2.3.4. Influência de Tratamento Térmico

As amostras submetidas a tratamentos térmicos foram eletrodepositadas com o potencial elétrico de $-0,4$ V vs. ECS, e 500 mC de carga, produzindo filmes finos com cerca de 540 nm de espessura. As temperaturas utilizadas para os tratamentos foram 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C, 450 °C, 600 °C e 675 °C. O teto de 675 °C foi escolhido por ser muito próximo do ponto de fusão do Bi_2Se_3 , que ocorre em 700 °C. Também foram realizados tratamentos térmicos em 300 °C em amostras eletrodepositadas com diferentes potenciais elétricos e com 500 mC de carga depositada. Os tratamentos térmicos têm duração de 6 horas e são efetuados em atmosfera de argônio.

Morfologia após tratamento térmico

A morfologia das amostras sujeitas a tratamentos térmicos foi analisada com microscopia eletrônica de varredura (FE-SEM) e os resultados são mostrados na Figura 25. Na Figura 25(a) e 25(b) estão respectivamente as imagens da superfície e da secção transversal, para amostras como-depositadas, isto é, sem tratamento térmico (essas imagens foram mostradas e discutidas na Figura 16 e são apresentadas novamente apenas para fins de comparação). Na Figura 25(c) e 25(d) estão respectivamente as imagens da superfície e da secção transversal de amostras tratadas termicamente em 300 °C por 6 horas. Nota-se na imagem da superfície que após o tratamento termico os grãos que possuíam formato esférico sofrem um efeito de sinterização e começam a se agrupar, formando grãos maiores. A imagem indica uma redução da rugosidade aparente, no entanto a existência de algumas pontas (estruturas tipo-flores) permanecem. Na secção transversal, Figura 25(d), o efeito de sinterização fica muito mais evidente e também o aumento do tamanho dos grãos, que passam a ter formatos mais alongados e menos esféricos. Para temperaturas de tratamentos mais altas, como 450 °C os filmes finos ficam mais porosos e menos uniformes (resultado não mostrado). Esta porosidade é devida a evaporação do elemento selênio que tem ponto de ebulição em cerca de 685 °C a pressão ambiente, e portanto começa a ser removido dos depósitos em temperaturas mais altas de tratamento térmico. A redução da quantidade de selênio nos filmes finos tratados em temperaturas mais altas que 450 °C foi confirmada utilizando a técnica de EDS. Para temperaturas iguais ou menores que 300 °C não foram identificadas mudanças na estequiometria.

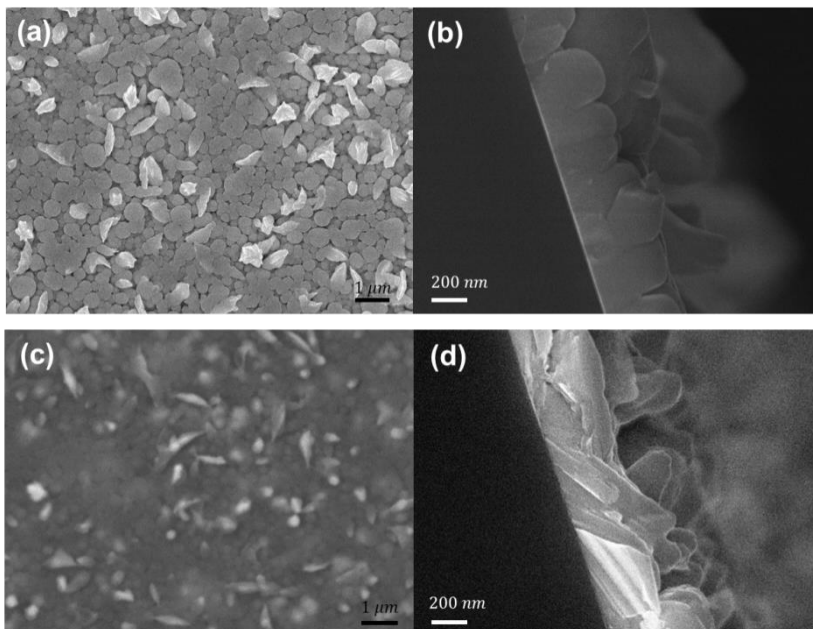


Figura 25: Micrografias obtidas com FE-SEM, de amostras antes e depois de serem submetidas a tratamento térmico em 300° e em atmosfera de argônio. Em (a) imagem da superfície de uma amostra como depositada e em (b) secção transversal da mesma amostra sem tratamento. Em (c) imagem da superfície da amostra com tratamento térmico e em (d) secção transversal da mesma amostra.

Estrutura

A estrutura cristalina dos filmes finos tratados termicamente em diferentes temperaturas foi estudada com as técnicas de XDR, HR-TEM e SAED. Na Figura 26 são mostrados os difratogramas para as amostras tratadas em (a) baixas temperaturas e (b) altas temperaturas. Na Figura 26(a) a curva preta mostra o padrão de difração para uma amostra sem tratamento (como-depositado), onde é identificado um padrão de picos de difração característico da fase ortorrômbica de Bi_2Se_3 (indicadores vermelhos mostram a posição dos picos e o tamanho dos indicadores é proporcional a amplitude do pico esperado para a difração de pó). As amostras tratadas em 150 °C apresentam diversos picos de difração, os quais foram indexados como uma mistura de cristais em fase ortorrômbica e em fase hexagonal (indicadores azuis).

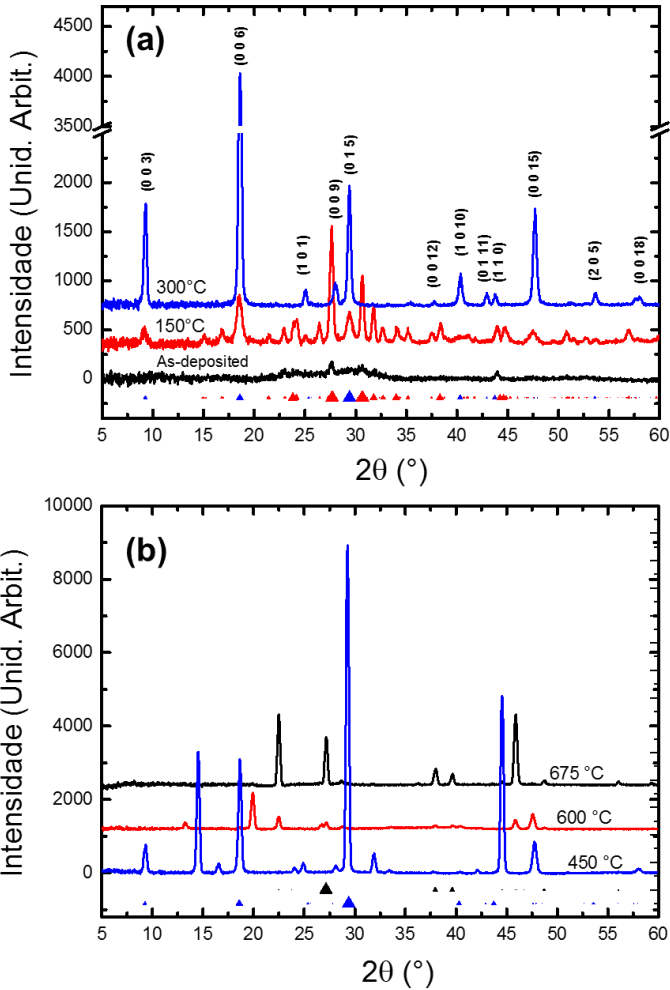


Figura 26: Em (a) difratogramas de raios-x de amostras submetidas a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. Os indicadores mostram a posição dos picos de difração para as seguintes fases: (▲) hexagonal e (▲) ortorrômbica. Em (b) difratometrias de amostras sujeitas a tratamentos térmicos com temperaturas mais altas, os indicadores mostram os picos de difração esperados para os compostos: (▲) Bi_2Se_3 e (▲) Bi. Os indicadores têm tamanho normalizado pelo fator de estrutura de cada plano.

Parte I: Experimental

Parte dos grãos que estavam originalmente na fase ortorrômbica (antes do tratamento térmico) começam a se recrystalizar na fase hexagonal, ao mesmo tempo outros grãos permanecem na fase ortorrômbica. No entanto, os grãos que permanecem na fase ortorrômbica têm sua cristalinidade melhorada, explicando a existência de picos de difração bem definidos para esta fase. Aumentando o tempo de tratamento, mais grãos são recrystalizados na fase hexagonal e a fase ortorrômbica desaparece gradualmente. Para o tratamento em 300 °C a fase ortorrômbica é praticamente inexistente e o padrão de difração encontrado para as amostras é totalmente hexagonal.

Dos padrões de difração é possível observar a existência de direções preferenciais de crescimento. Para isto as amplitudes dos picos de difração são comparadas ao tamanho dos indicadores, revelando que as amostras após os tratamentos térmicos apresentam forte orientação do eixo cristalino *c*, da fase hexagonal, com a direção perpendicular ao substrato. Ainda, com o aumento da temperatura de tratamento não há mudança significativa nos valores dos parâmetros de rede médios, mas a largura de meia altura do pico mais intenso (006) sofre uma redução de 0,55° para 0,34° indicando a relaxação da rede cristalina e a formação de grãos maiores. O valor do parâmetro de rede '*c*' também é encontrado para a posição angular do pico de difração do plano (006), e o valor medido é de 28,5912 Å.

Na Figura 26(b) são mostrados os difratogramas das amostras tratadas em temperaturas mais altas. A curva azul da Figura 26(b) mostra o padrão de difração de uma amostra tratada em 450 °C, onde são encontrados os picos de difração característicos da fase hexagonal (mostrados pelos indicadores triangulares azuis). No entanto outros picos também estão presentes, estes picos não foram indexados como fases independentes de selênio, bismuto ou óxidos dos mesmos, e devem pertencer a compostos de ordem maior de bismuto e selênio (Bi_xSe_y). Aumentando ainda mais as temperaturas de tratamento o padrão de difração da fase hexagonal é perdido sobrando apenas picos de difração não indexados. E para amostras tratadas em 675 °C o padrão encontrado é totalmente compatível com o esperado para a fase hexagonal de bismuto puro (indicadores pretos). Este último resultado corrobora com o fato de que o selênio presente nos filmes evapora a medida que a temperatura é aumentada, deixando apenas o bismuto sobre a superfície de silício.

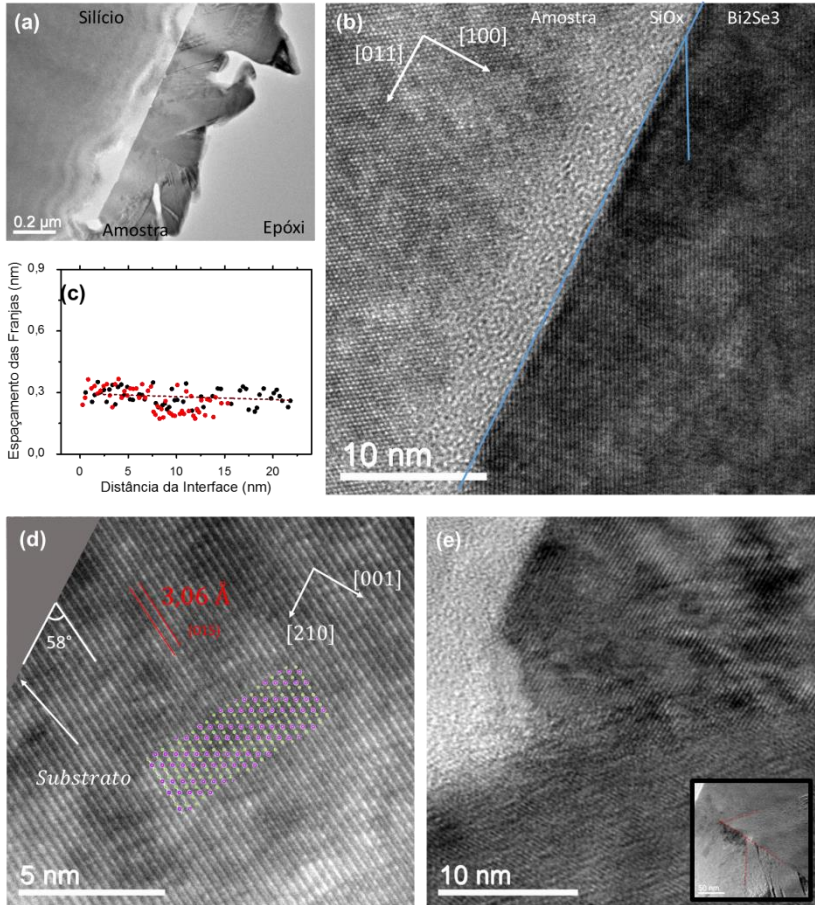


Figura 27: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra tratada termicamente em 300°C: (a) Imagem de baixa resolução da região preparada da amostra e (b) imagem de alta resolução da interface entre o substrato de silício e o filme fino de Bi_2Se_3 . Em (c) o gráfico do espaçamento entre franjas em função da distância da interface, para duas regiões diferentes (vermelha e preta). Em (d) Imagem de alta resolução de um único grão, mostrando o espaçamento entre os planos atômicos. Em (e) imagem de alta resolução da interface entre o substrato de silício e o filme fino de Bi_2Se_3 . No canto inferior está inserida uma imagem de baixa resolução mostrando o contorno de grão.

A estrutura cristalina dos filmes finos com 500 mC de carga eletrodepositada em potencial elétrico de -0,40 V; e submetidos a

Parte I: Experimental

tratamento térmico em 300 °C por 6 horas, foi estudada com a técnica de TEM. Na Figura 27(a) é mostrada uma imagem de baixa resolução da região preparada da amostra, sendo possível identificar três regiões: a do epóxi (sustentação da amostra), o substrato de silício e a secção transversal do filme fino. É possível também observar alguns contornos de grãos que fazem entre si ângulos aproximados de 60°, característicos de cristais hexagonais. Na Figura 27(b) é mostrada imagem de alta resolução da interface entre o silício e o Bi₂Se₃. A amostra foi orientada de modo a encontrar o eixo de zona [110] do substrato de silício. Na interface se observa novamente a camada fina de 2 nm de óxido nativo (SiO_x). Na figura é possível ver também as franjas (ou linhas) que ocorrem devido ao empilhamento dos planos atômicos com média de distâncias entre si de aproximadamente 3,0 Å, nas proximidades da interface e de cerca de 2,7 Å nas regiões mais distantes, como é mostrado no gráfico da distância interplanar em função da distância da interface na Figura 27(c). Esta relaxação de 10% indica a existência de tensão na rede cristalina próxima a interface.

Na Figura 27(d) é mostrada a imagem de alta resolução de um grão destacando os planos atômicos. O valor encontrado para a distância interplanar foi 3,06 Å que é a distância esperada para os planos (015). O ângulo que estes planos (015) formam com plano do substrato é 58°, igual ao ângulo esperado entre os planos (015) e (001) confirmando que estes grãos crescem com orientação no eixo “c” (basal) da fase hexagonal. Na Figura 27(e) é mostrada uma imagem da interface entre dois grãos separados pela existência de um defeito no substrato. Na imagem inserida são destacados contornos de grão característicos da formação de *twins*⁵⁶.

Na Figura 28(a) é mostrada imagem de um contorno entre grãos com diferentes orientações cristalinas. O grão em baixo está no eixo de zona [001] apresentando o padrão hexagonal (ampliado na imagem inserida) que permite estimar valor do parâmetro de rede “a” em 4 Å, relativamente próximo dos valores esperado de cerca de 4,129 Å^h. Na Figura 28(b) é apresentada imagem de TEM revelando as camadas quintuplas de ~10 Å da fase hexagonal na direção c. Nesta imagem é inserido um esquema com átomos para servir de guia aos olhos. Foi inserida também a transformada de Fourier da imagem confirmando (com círculo vermelho) a presença dos planos periódicos com cerca de 1 nm de distância interplanar.

^h Encontrado utilizando o pico de difração do plano (015) na Figura 26(a)

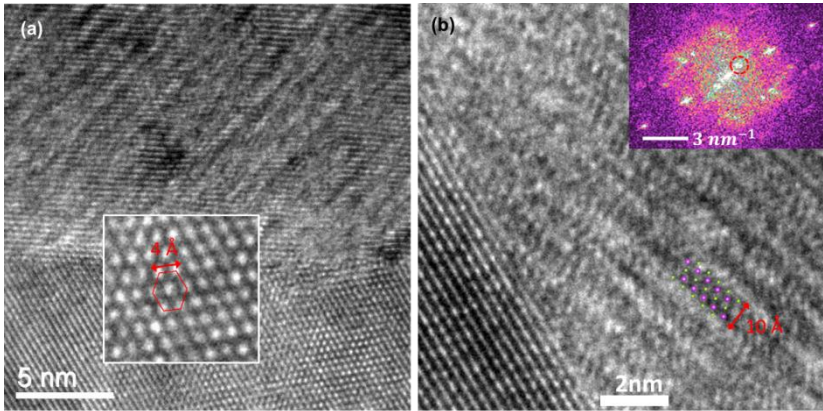


Figura 28: Em (a) Imagem de alta resolução da interface entre grão com diferentes orientações cristalinas, na imagem inserida é mostrado uma ampliação da região com simetria hexagonal (eixo de zona [001]) e em (b). Imagem de alta resolução da interface entre grão com diferentes orientações cristalinas evidenciando a existência das camadas quántuplas. Imagem da transformada de Fourier bidimensional.

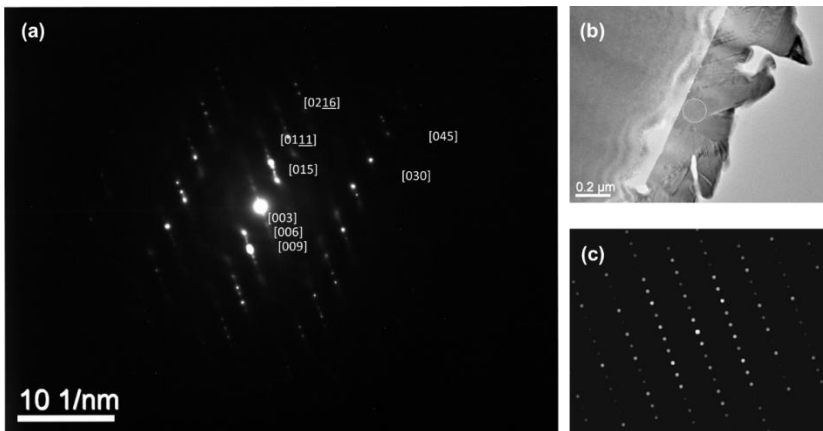


Figura 29: Em (a) padrão de difração de elétrons com área selecionada (SAED) na região indicada em (b). Em (c) simulação do padrão de difração para o eixo de zona [100].

Na Figura 29(a) é apresentado o padrão de difração de elétrons da região marcada com um círculo na Figura 29(b). O padrão foi indexado

Parte I: Experimental

para o eixo de zona [100], no entanto a presença de anéis claros em torno do ponto central pode indicar que a amostra está levemente fora deste eixo. Na Figura 29(c) é mostrada a simulação do padrão de difração do eixo de zona [100], que pode ser comparado com o padrão obtido experimentalmente. Estes resultados confirmam os dados de difração de raios-X da presença de Bi_2Se_3 na fase hexagonal para amostras tratadas termicamente por 6 horas em temperatura de 300°C e espessura de 540 nm.

Na Figura 30 são apresentados difratogramas de amostras crescidas em diferentes potenciais elétricos de deposição e submetidas a tratamento térmico em 300°C por 6 horas. Independentemente do potencial de deposição, todas as amostras são recristalizadas para a fase hexagonal (indicadores triangulares pretos). A qualidade dos cristais foi avaliada através da largura de meia altura do pico de difração dos planos (006) que está em $18,63^\circ$. Os valores encontrados estão todos próximos de $0,20^\circ$ o que garante que o potencial elétrico de deposição não interfere na qualidade dos cristais de Bi_2Se_3 após o tratamento térmico.

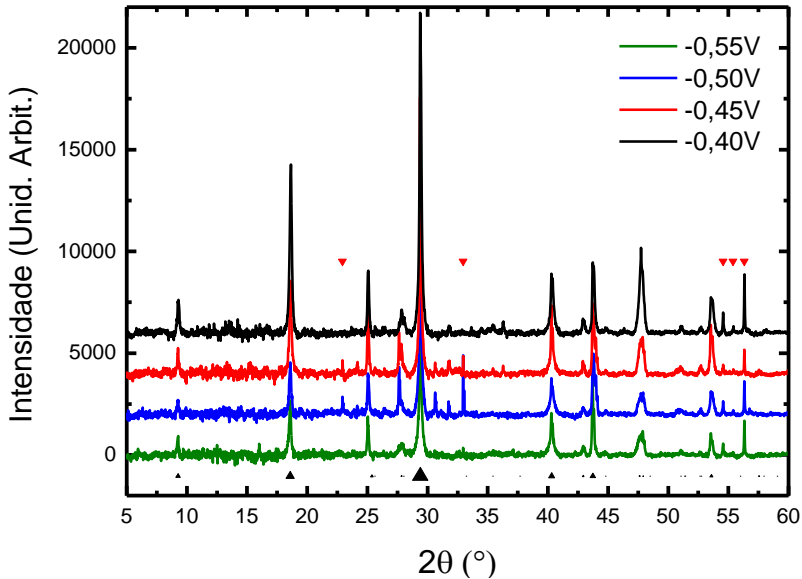


Figura 30: Difratométrias de Raios-x de amostras crescidas em diferentes potenciais de deposição e sujeitas a tratamento térmico em 300°C por 6 horas, os indicadores (▲) mostram a posição dos picos de difração para a hexagonal de Bi_2Se_3 e (▼) os picos intrínsecos do porta-amostra (equipamento).

2.4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A análise das voltametrias nos substratos de Si(100) com diferentes recobrimentos e diferentes eletrólitos mostrou que o processo de eletrodeposição ocorre via deposição intercalada de bismuto e selênio. Em um dado intervalo de potencial elétrico a deposição de selênio é favorecida sobre o substrato de silício (Figura 9(b)). Uma vez que a superfície é recoberta por uma certa quantidade de camadas selênio, a energia de nucleação necessária para crescer selênio permanece constante, enquanto que energia de nucleação necessária para crescer uma camada de bismuto diminui, até ficar menor que a energia de nucleação de selênio, favorecendo o crescimento de bismuto sobre selênio. Este fato é observado pelo deslocamento do potencial de redução do bismuto para potenciais mais positivos sobre a superfície de selênio (Figura 9(c)). Este fenômeno poderia ser explicado em termos de energia de ligação entre selênio e bismuto, que é maior do que a energia de ligação entre Bi-Bi e Se-Se⁶¹. O aumento da energia de ligação gera uma redução da energia total dos adátomos e núcleos adsorvidos na superfície, que ficam mais estáveis. Uma vez que o substrato esteja recoberto com bismuto, o custo energético para a formação de uma nova camada de bismuto é maior que o necessário para crescer uma camada de selênio (Figura 9(d)), recobrando portanto, majoritariamente com uma nova camada de selênio. Esta alternância entre a deposição de Bi e Se acaba gerando um sistema de deposição que pode ser denominado de camada por camada, onde os elementos são depositados formando o composto químico Bi₂Se₃. Técnicas de crescimento de filmes finos via eletrodeposição intercalada de elementos vêm sendo utilizadas há cerca de 15 anos (ECALE)⁹⁵, baseadas em reações de redução de subpotencial para compostos das famílias II-VI⁹⁶, III-V⁹⁷, III-VI⁹⁸, IV-VI e V-VI⁹⁹. Vale ressaltar que as reações mostradas neste trabalho são do tipo redução de sobrepotencial, que também vem sendo utilizadas para deposição intercalada de compostos V-VI como o Bi₂Se₃^{30,64,100,101}.

A utilização de potenciais dentro da janela de deposição intercalada, de -0,40 á -0,55 V (Figura 9(c e d)) mostrou a formação de filmes finos com estequiometria desejada de 60 at.% de Se e 40 at.% de Bi (Figura 11(b)). Para potenciais fora desta janela ocorrem desvios de estequiometria e também a separação de fases de selênio e bismuto (Figura 12). Todas as amostras, independentemente do potencial de deposição, apresentaram as duas regiões de crescimento, compacto até 500 nm e poroso acima disto. Para espessuras de até 500 nm obtidas com potenciais de -0,5 V formaram os filmes finos com o melhor

Parte I: Experimental

ordenamento cristalino da fase ortorrômbica observado neste trabalho (Figura 13), no entanto, a morfologia neste potencial é repleta de buracos (Figura 10). Para potenciais mais positivos, como -0,4 V os filmes finos têm morfologia compacta e fechada e apresentam um padrão de difração mais amorfisado, característico de materiais nanocristalinos¹⁰². O *gap* de energia dos filmes finos de Bi₂Se₃ aumenta com a redução do potencial elétrico de deposição, de 0,81 a 1,17 eV, fato que é atribuído a melhoria das propriedades cristalinas dos filmes finos, condição encontrada pela aplicação de potenciais mais negativos de deposição. Resultados similares foram encontrados em amostras de calcogenetos^{91,92}.

A taxa de crescimento das camadas obtida experimentalmente foi de 1,08 nm/mC (Figura 20) que é muito próxima da encontrada pelo cálculo da carga depositada de 1,11 nm/mC, indicando um processo de síntese eletroquímica com eficiência muito próxima de 100%. O crescimento dos filmes finos é 3D, com a formação de ilhas nos estágios iniciais e consequente coalescência em cerca de 200 nm. Entre espessuras de 200 nm a 500 nm os filmes finos crescem com estrutura colunar. A partir de 500 nm ocorre a formação de uma estrutura pouco compacta denominada tipo-flores (Figura 17), com grãos com tamanhos muito maiores (micrométricos) e mais cristalinos (ver a Figura 21). Ainda, os grãos obtidos no topo das amostras têm direção preferencial de crescimento ao longo dos planos (020). As análises de microscopia de transmissão confirmaram o caráter policristalino dos filmes finos de Bi₂Se₃ na fase ortorrômbica. Também confirmaram a existência de uma camada compacta com cerca de 500 nm e uma segunda camada pouco porosa no topo. As propriedades cristalinas observadas com a técnica de HR-TEM são coerentes com os valores obtidos por XRD. Também foi encontrada uma camada fina (~3nm) de óxido de silício na interface entre Bi₂Se₃ e Si (Figura 22(d)). A difração de elétrons obtidas na base (interface com o substrato) e da superfície (ponta) dos filmes finos mostram um aspecto difuso de linhas ao longo do eixo 'c', que em geral é atribuído a defeitos gerados pelo pequeno deslocamento aleatório da posição de equilíbrio dos átomos ao longo do eixo 'c'⁹⁴ (Figura 23). A comparação entre as duas regiões da amostra indica que as linhas difusas nas difrações de elétrons são mais largas próximas a interface com o silício (camada compacta), que na superfície do filme fino (camada porosa), que pode ser explicada pela variação da distância interplanar na direção do eixo 'c' na camada compacta. O *gap* de energia nas amostras para espessuras abaixo e acima de 500 nm são de 0,81 e 1,25 eV (Figura 24), respectivamente. Sendo este aumento no *gap* de energia novamente

atribuído ao melhoramento das propriedades cristalinas das camadas depositadas. O aumento do gap de energia com a melhora das propriedades cristalinas já foi relatada para outros compostos^{91,92}.

Os compostos da família X_2Y_3 (com $X = Sb$ e Bi e $Y = S, Se$ e Te) têm sido cogitados para diversas novas aplicações como células fotovoltaicas^{34,83}, dispositivos termoeletricos^{73,74}, fotocatalise^{80,84} e isolantes topológicos^{5,32}. Os compostos Sb_2Se_3 e Bi_2S_3 , que possuem estrutura cristalina ortorrômbica (Pmnb) são fortemente cotados para aplicações em células solares sensibilizadas por corantes (DSSC^{34,103,104}) e o composto Bi_2Te_3 , que possui estrutura cristalina romboédrica (R-3m), está sendo muito estudado devido as ótimas propriedades termoeletricas¹⁰⁵. O único composto que pode ser encontrado em ambas as fases cristalinas é o Bi_2Se_3 , que na fase hexagonal possui ótimas propriedades termoeletricas, mas é mais reconhecido pelas propriedades isolantes topológicas. A fase ortorrômbica do Bi_2Se_3 é pouco conhecida, fato este atribuído para a dificuldade de síntese. Complicando o emprego deste composto em aplicações futuras.

Para obter amostras de Bi_2Se_3 na fase hexagonal, as amostras como-crescidas de Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica foram submetidas a tratamentos térmico. Altas temperaturas de tratamento térmico (> 300 °C) promovem a evaporação de selênio, restando apenas Bi nos filmes finos. A temperatura de 300 °C mostrou o melhor resultado, sendo obtidos filmes finos na fase hexagonal de Bi_2Se_3 e com o eixo basal da célula unitária hexagonal fortemente alinhado com o eixo perpendicular ao plano do substrato. Isto é, com a direção de crescimento preferencial ao longo dos planos (003) ou (111) da célula unitária romboédrica. A recristalização para a fase hexagonal foi obtida em outros trabalhos¹⁰¹. O tratamento térmico altera a morfologia dos filmes finos, proporcionando a sinterização dos grãos (Figura 25). Para temperaturas menores que 150 °C ao mesmo tempo que ocorre a recristalização do Bi_2Se_3 na fase hexagonal, os grãos restantes que permanecem na fase ortorrômbica passam a apresentar uma melhoria em suas propriedades cristalinas (como visto na Figura 25(a)). Os parâmetros estruturais medidos com HR-TEM estão de acordo com os obtidos com XRD. As análises de HR-TEM também mostram certa relaxação dos parâmetros de rede próximo ao substrato, que ocorre devido ao descasamento dos parâmetros de rede do substrato e do Bi_2Se_3 na fase hexagonal. As difrações de elétrons obtidas para as amostras tratadas termicamente confirmaram a existência da fase hexagonal bem como a direção de crescimento preferencial ao longo eixo basal. Independentemente do potencial elétrico de deposição as amostras de Bi_2Se_3 eletrodepositadas

Parte I: Experimental

são recristalizadas para a fase hexagonal ao serem submetidas a tratamentos térmicos em 300 °C. O efeito da atmosfera e do tempo de tratamento também foram estudados (não mostrados na tese). A utilização de ambiente de argônio ou vácuo não altera o efeito do tratamento térmico em baixas temperaturas (<300°C). A utilização de tempos muito longos, mesmo para baixas temperaturas, propicia a evaporação de selênio e, conseqüentemente, a alteração da razão estequiométrica desejada.

2.5. CONCLUSÕES PARCIAIS

Nesta parte do trabalho foi mostrado o crescimento com sucesso de filmes finos de Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica sobre o substrato de Si(100). Foi constatada a presença de uma camada inicial compacta com espessura de até 500 nm e o crescimento de uma segunda camada porosa no topo da primeira camada com grãos em formato tipo-flores, cristais muito grandes ($> 1\mu\text{m}$) e com direção de crescimento preferencial (020). Os filmes finos obtidos na camada inicial (base dos filmes) são compactos e uniformes ao longo de grandes áreas. O gap de energia obtido para o Bi_2Se_3 na ortorrômbica foi de 1,25 eV, que é um pouco maior que os relatados teoricamente^{26,34,106} e qualifica este material para aplicações em células solares do tipo DSSC^{103,104} (Figura 8(c)). Também foi mostrado que o processo de deposição estaria ocorrendo via deposição intercalada de bismuto e selênio em condições de sobrepotencial em processo com 100% de eficiência. Na primeira etapa de crescimento, as propriedades cristalinas e ópticas podem ser modificadas através da escolha do potencial elétrico. O crescimento com variação na distância interplanar ao longo do eixo z, cujo parâmetro de rede é 'c', seria explicado pelas linhas difusas nos padrões de difrações de elétrons. Os parâmetros de rede calculados foram $a = 11,7052 \text{ \AA}$, $b = 4,1138 \text{ \AA}$ e $c = 11,4346 \text{ \AA}$, que diferem na ordem de 2% dos valores relatados para minerais de Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica.

Foram obtidos filmes finos de Bi_2Se_3 na fase hexagonal através de tratamentos térmicos de amostras como-depositadas (na fase ortorrômbica). A condição otimizada de tratamento encontrada foi temperatura de 300°C por tempo de 6 h em ambiente de argônio a pressão ambiente. Este tratamento térmico propicia a formação de camadas na fase hexagonal e policristalinas. As amostras obtidas apresentam majoritariamente grão com plano basal paralelo a superfície do substrato. Foi mostrado também que a recristalização para a fase hexagonal não depende do potencial de deposição.

3. Efeito do Substrato nas Propriedades Estruturais e Morfológicas de Filmes Finos de Bi_2Se_3 Eletrodepositados

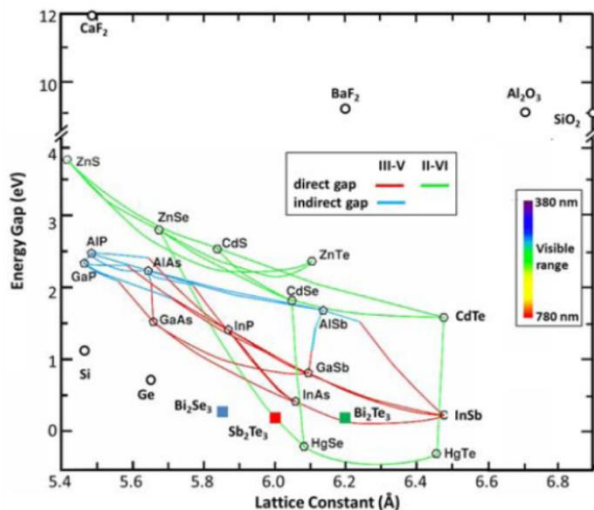
3.1. INTRODUÇÃO

O substrato é uma variável fundamental na obtenção de filmes finos de Bi_2Se_3 . Independentemente da técnica utilizada para o crescimento, o substrato vai ter influência direta nas propriedades morfológicas e estruturais. No caso da técnica de eletrodeposição, as propriedades eletrônicas do substrato também são relevantes, devido ao transporte de corrente elétrica entre o substrato e o eletrólito. Para a técnica de MBE, na qual o crescimento dos filmes ocorre de modo epitaxial, a estrutura superficial do substrato é a propriedade mais importante do processo. Já no caso de técnicas que promovem o crescimento de filmes com tamanho de grãos pequeno e policristalinos, a rugosidade e a afinidade química do substrato passam a ser os parâmetros mais relevantes. Abaixo é realizada uma revisão dos efeitos do substrato na deposição de filmes finos de Bi_2Se_3 .

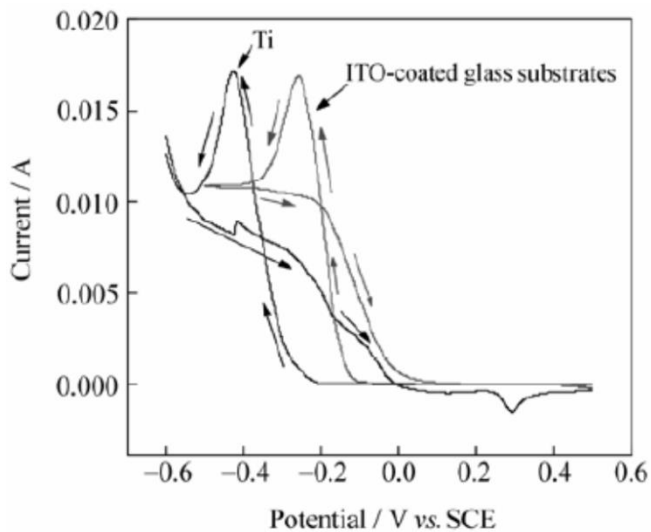
No capítulo 2 foi dada uma breve introdução aos efeitos induzidos pelo substrato em filmes finos crescidos com a técnica de MBE, com a redução da quantidade de defeitos em filmes finos de Bi_2Se_3 crescidos em $\text{InP}(111)$, devido ao casamento dos parâmetros de rede dos dois materiais (baixo *misfit*)^{43,56}. Além do substrato, a utilização de pré-camadas que possuam estrutura amorfa^{57,58} ou que permitam o desacoplamento do filme fino do substrato durante o crescimento por MBE também tem mostrado bons resultados na obtenção de filmes finos epitaxiais e com poucos defeitos estendidos, pois reduzem o estresse residual no filme fino crescido⁵⁹. Outros substratos considerados excelentes são CdS ⁴⁷ e In_2Se_3 ⁵⁹. Na Figura 31(a) é mostrado um gráfico que relaciona o *gap* de energia e o parâmetro de rede de diferentes substratos (pontos abertos) com diferentes composto a serem crescidos (pontos fechados), sendo desejados substratos com parâmetro de rede mais próximos possíveis e com maior *gap* de energiaⁱ.

No caso da eletrodeposição, a estrutura da superfície é menos relevante e a morfologia e a concentração de defeitos são determinadas pelas condições de crescimento e propriedades macroscópicas do substrato, como rugosidade e resistividade elétrica.

ⁱ Valores maiores de *gap* de energia indicam substratos mais isolantes e transparentes, permitindo o estudo de propriedades elétricas e ópticas.



(a)



(b)

Figura 31: Em (a) é mostrado um diagrama do *gap* de energia pelo parâmetro de rede de diferentes substratos (figura adaptada⁴⁷) e em (b) são mostrados voltamogramas em diferentes substratos (figura adaptada³⁰).

Para o caso da eletrodeposição de Bi_2SeTe_2 , foi mostrado que a escolha do substrato muda o potenciais de redução dos íons, mudando portanto o potencial de deposição a ser utilizado, enquanto que as propriedades eletrônicas e de transporte permanecem inalteradas^{107,108}. Na Figura 31(b) são mostrados voltamogramas obtidos em dois substratos diferentes, evidenciando o deslocamento do potencial de redução dos íons³⁰. O substrato também pode induzir mudanças na estrutura cristalina, de hexagonal em substrato de titânio para uma mistura de fases ortorrômbica e hexagonal em substrato de ITO (Figura 4(d))⁶⁹. A grande maioria dos trabalhos utilizam Au(111) ou Pt(111) como substrato, pois são inertes e não interagem com o eletrólito (oxidação ou corrosão)^{61,65,109}, ou ITO e SnO_2 , que propiciam a caracterização óptica dos filmes.

3.1.1. Objetivos e Motivações

O objetivo desta parte do trabalho é a eletrodeposição de filmes finos de Bi_2Se_3 em diferentes substratos e a caracterização das propriedades estruturais e morfológicas. As etapas necessárias para a realização desta parte do trabalho estão descritas abaixo.

- Obtenção de filmes finos de Bi_2Se_3 em substrato de Si(111), Au(111) e Ni(111)
- Caracterizar as propriedades morfológicas e estruturais dos filmes finos de Bi_2Se_3 nos três substratos.
- Entender a dinâmica de deposição nos substratos metálicos, Au(111) e Ni(111)

O substrato utilizado na eletrodeposição pode interferir nas propriedades estruturais, morfológicas e eletrônicas dos filmes finos. De forma que a utilização de substratos com diferentes propriedades físicas pode levar ao esclarecimento dos efeitos induzidos pelo próprio substrato, como exemplo o efeito da estrutura da superfície do substrato sobre o filme fino. O motivo para a escolha de cada substrato é indicado na próxima seção.

3.2. METODOLOGIA

Abaixo são descritos os procedimentos e técnicas utilizadas para preparação e caracterização dos filmes finos de Bi_2Se_3 .

Escolha dos substratos: Cada um dos substratos utilizados foi escolhido por um motivo específico. O substrato de Si(111) foi escolhido pois possui propriedades eletrônicas similares ao substrato de Si(100), como resistividade elétrica e função trabalho, mas com diferente estrutura superficial, permitindo assim entender os efeitos da estrutura nas propriedades cristalinas dos filmes finos eletrodepositados. A escolha do substrato de Au(111) teve como principal motivo o fato de possuir uma superfície altamente inerte, permitindo o estudo mais nítido das reações que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito e sofrendo menos influência do pH do eletrólito. O Ni(111) foi utilizado por dois motivos, primeiro por ser metálico e menos inerte que o Au, possibilitando a comparação entre estes metais, segundo pois o crescimento de Bi_2Se_3 sobre substratos ferromagnéticos vem sendo considerado um campo emergente de pesquisa na busca por novos fenômenos e dispositivos envolvendo propriedades magnéticas, magneto-elétricas e magneto-calóricas¹¹⁰⁻¹¹³.

Estrutura dos Substratos: No caso do Si(100) a superfície tem uma estrutura quadrada, com parâmetro de rede igual a 3,84 Å, já a superfície do substrato Si(111) possui o mesmo parâmetro de rede de 3,84 Å mas com estrutura hexagonal. A estrutura da superfície (111) do ouro é hexagonal com parâmetro de rede igual a 2,879 Å. As superfícies (111) do níquel tem estrutura hexagonal com parâmetro de rede igual a 2,499 Å. Processo de fabricação das camadas de Au(111) e Ni(111) ocorrem em temperaturas próximas a ambiente

Preparação dos substratos: Os substratos de Silício(111) são obtidos comercialmente. Os substratos metálicos são fabricados depositando camadas finas de Au ou Ni sobre uma bolacha de silício, utilizando a técnica de evaporação por feixe de elétrons. Para a fabricação destas camadas metálicas, pedaços de Si(100) são submetidos a limpeza em ultrassom com acetona/álcool/água e depois imersos em ácido fluorídrico (5%) por cerca de 30 segundos. Estes pedaços são inseridos em uma câmara de alto-vácuo, com pressão base de $2 \cdot 10^{-7}$ torr, na qual são evaporadas as seguintes camadas: (i) Para Au(111) – uma camada 5nm de cromo, seguido de uma camada de 35 nm de ouro e (ii) para Ni(111) – uma camada de 5 nm de cromo, seguido de uma de 15 nm de ouro e então 20 nm de níquel. Ambos os substratos metálicos

após o processo de fabricação apresentam forte textura fora do plano na direção [111], sendo então designados como Au(111)/Cr/Si e Ni(111)/Au/Cr/Si, ou mais resumidamente Au(111) e Ni(111).

Crescimento dos Filmes Finos: Para fins de comparação todas as amostras obtidas em diferentes substratos foram eletrodepositadas utilizando o eletrólito padrão que consiste de 1 mM de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma-Aldrich, ACS 98% de pureza), 1,5 mM de SeO_2 (Sigma-Aldrich, 99,8% de pureza) e 0,5 M de HNO_3 (Vetec, 65%). Para a eletrodeposição em Si(111), substrato é previamente imerso em ácido fluorídrico por aproximadamente 30 segundos para que seja removida a camada de óxido nativo da superfície. O contato elétrico ôhmico no substrato é realizado com liga de $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}$, como descrito no (Apêndice B.). Para o caso dos substratos metálicos, Au(111) e Ni(111), os contatos elétricos nas camadas metálicas são obtidos com fios finos de cobre que conectam a região externa do eletrodo (fora da máscara de deposição) com a fonte de poder (Potenciostato). O eletrodo de referência utilizado nesta parte do trabalho foi um de calomelano saturado (ECS), e portanto todos os potenciais elétricos de deposição utilizados são relativos a este eletrodo, isto é, vs. ECS.

Caracterização dos Filmes Finos: Para a análise da estrutura cristalina foi utilizada a técnica de difração de raios-x (XRD, Apêndice A) e para a análise da morfologia e de composição foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (FE-SEM, Apêndice G) e Espectroscopia de Dispersão em Energia (EDS, Apêndice G), respectivamente.

3.3. RESULTADOS

Nesta seção serão apresentados os resultados sobre a cristalografia e a morfologia de filmes de Bi_2Se_3 , crescidos em substrato de $\text{Si}(111)$, $\text{Au}(111)$ e $\text{Ni}(111)$.

3.3.1. Silício (111)

Na Figura 32(a) é apresentado um voltamograma realizado sobre o substrato de $\text{Si}(111)$. O comportamento da curva é similar ao encontrado para o substrato de $\text{Si}(100)$, Figura 9(a), com um deslocamento do potencial de redução para valores mais negativos. Esta diferença pode ser melhor visualizada no pico do máximo de corrente elétrica na varredura de “ida”, que ocorre em torno de $-0,56\text{ V}$ para o $\text{Si}(111)$ e em $-0,65\text{ V}$ para o $\text{Se}(100)$ e indica que a etapa de nucleação ocorre mais facilmente sobre $\text{Si}(111)$ do que em $\text{Si}(100)$. O mesmo fenômeno pode ser visto na curva de ‘volta’, onde a supressão da corrente elétrica ocorre em potenciais mais elevados, em comparação com a Figura 9(a).

Na Figura 32(b) é mostrado o difratograma de raios-X de uma amostra eletrodepositada em $\text{Si}(111)$ com $-0,40\text{ V}$ e carga de 500 mC . O pico de difração mais intenso em torno de 27° é devido aos planos (111) do substrato de silício. Na análise de difração desta amostra constata-se que o depósito de Bi_2Se_3 contém apenas a fase ortorrômbica (indicadores em vermelho). Comparando este difratograma com o mostrado na Figura 13(a) para o $\text{Si}(100)$, tanto nas posições angulares dos picos de difração quanto a largura de meia altura dos picos não são observadas variações relevantes, indicando que as camadas produzidas são muito similares frente a difração de raios-X para estes 2 substratos. A composição química obtida via EDS para estas amostras crescidas sobre $\text{Si}(111)$ confirmam a estequiometria do composto Bi_2Se_3 .

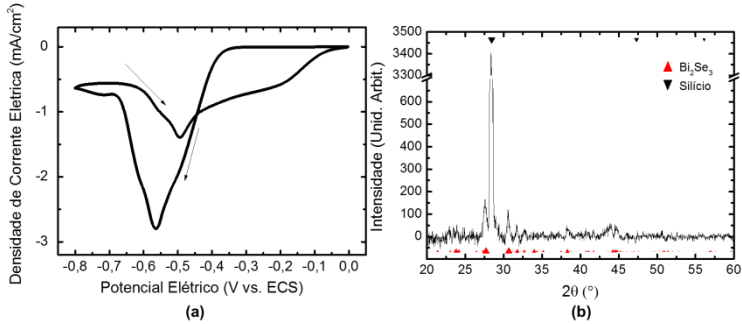


Figura 32: Em (a) voltametria cíclica sobre substrato de Si(111) com eletrólito contendo 1 mM de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 1,5mM de SeO_2 e 0,5 M de HNO_3 . Em (b) difratograma de raios-x de uma amostra obtida com 500 mC de carga eletrodepositada em -0,4 V vs. ECS. Os triângulos vermelhos indicam a posição dos picos para a fase ortorrômbica de Bi_2Se_3 e os pretos a posição dos picos para o substrato de silício.

A Figura 33 mostra as imagens de FE-SEM para amostras eletrodepositadas em Si(111) com diferentes espessuras. Na Figura 33(a) é para uma amostra fina com cerca de 108 nm (ou 100mC de carga total eletrodepositada) e na Figura 33(b) é para uma amostra mais espessa com aproximadamente 540 nm (500mC).

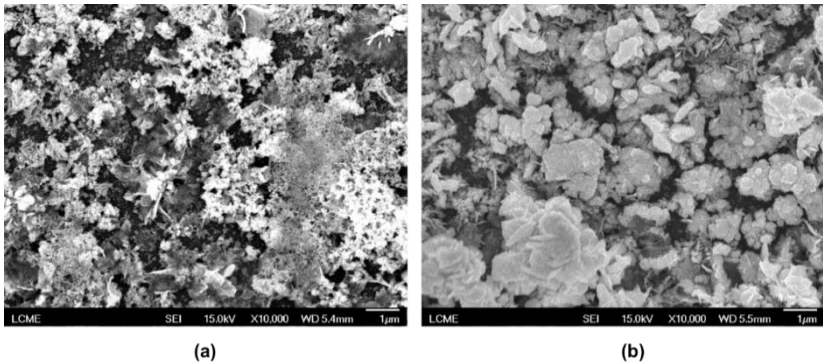


Figura 33: Imagens de microscopia eletrônica (FE-SEM) de amostras obtidas com mesmo potencial de deposição de -0,4 V vs. ECS em substrato de silício-n(111) com diferentes quantidades de carga elétrica, (a) 100 mC e (b) 500 mC.

As morfologias destes filmes são diferentes das observadas para filmes obtidos em Si(100) com potencial elétrico de deposição de -0,5 V,

Parte I: Experimental

aparentemente sem a formação da camada compacta na fase inicial e grãos com superfície plana para a amostra mais espessa. A utilização do substrato de Si(111) não traz grandes mudanças no crescimento de filmes finos de Bi_2Se_3 a não ser um pequeno deslocamento de cerca de 0,1 V nos potenciais elétricos de deposição.

3.3.2. Ouro(111)/Cr/Si

Na Figura 34 são mostrados voltamogramas obtidos em substrato de Au(111). As curvas com diferentes cores mostram voltametrias com diferentes intervalos de varredura do potencial. Os resultados encontrados são coerentes com os mostrados na Figura 7(a), e com os dados relatados na literatura ^{61,65}. Na curva preta com sete picos, dos quais cinco ocorrem para correntes negativas (anódicas) e indexadas pela letra A, e dois para correntes positivas (catódicas) e indexados pela letra B. Quando o intervalo de varredura é reduzido de modo a excluir o pico A_5 (curva azul), o pico B_1 também desaparece, indicando que formam um par de oxirredução. Na curva verde, o pico A_4 é excluído, mas nenhum pico de oxidação desaparece. A curva vermelha, que exclui os picos A_2 e A_3 , exclui também os picos de oxidação. Estas reações serão analisadas na seção de discussão.

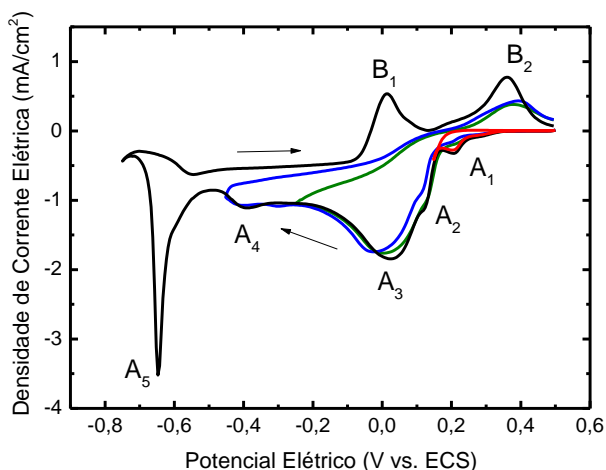


Figura 34: Voltametrias cíclicas sobre substrato de Au(111)/Cr/Silício(100) com eletrólito contendo 1 mM de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 1,5mM de SeO_2 e 0,5 M de HNO_3 , as curvas com diferentes cores são para intervalos de potenciais distintos. Os indicadores A e B são para marcar possíveis reações eletroquímicas.

Baseado nas análises das voltametrias foram escolhidos dois potenciais elétricos para a disposição dos filmes finos em Au(111), o primeiro pouco antes do pico A_3 , em 0,05 V e o segundo pouco depois, em -0,20 V. Os padrões de difração de raios-x (não mostrados) para estes potenciais não mostram nenhum pico característico de Bi_2Se_3 , tanto da fase ortorrômbica quanto da hexagonal. No entanto, a estequiometria da fase Bi_2Se_3 foi confirmada por EDS.

Na Figura 35 são mostradas imagens de FE-SEM de amostras obtidas em potenciais de deposição de -0,20 e 0,05 V. Para -0,20 V, Figura 35(a), Figura 35(b), ocorreu um processo com uma taxa muito baixa de nucleação, formando grãos dispersos e com formato arredondado.

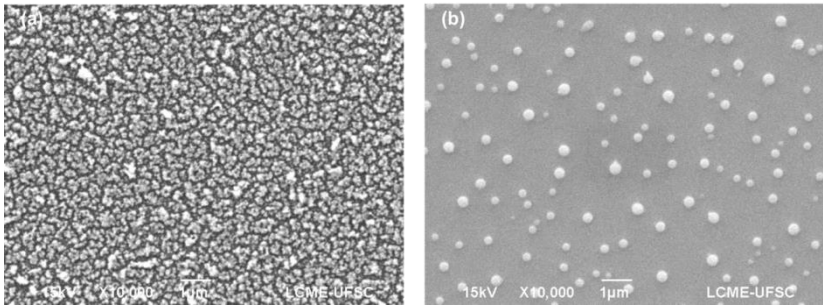


Figura 35: Imagens de microscopia eletrônica (FE-SEM) de amostras obtidas com potencial de deposição de (a) -0,2 V vs. ECS e (b) 0,05 V vs. ECS, ambas em substrato de Au(111)/Cr/Si(100) e com 100 mC de carga eletrodepositada.

3.3.3. Níquel(111)/Au/Cr/Si

Na Figura 36(a) são mostrados voltamogramas sobre substrato de níquel. Novamente, as curvas com diferentes cores indicam voltametrias cíclicas em diferentes intervalos de varredura do potencial elétricos. Nas varreduras não foram utilizados potenciais positivos, pois o níquel é dissolvido quando polarizado positivamente. Independentemente da janela de potencial utilizando, apenas um pico de corrente é encontrado, em torno de -0,22 V. Variando o intervalo de potenciais a única mudança significativa nas curvas está no laço de nucleação, que tem a área aumentada com a redução da janela, indicando diferenças na superfície do material depositado. Foram escolhidos quatro potenciais de deposição, que foram -0,40, -0,35, -0,30 e -0,25 V. A composição química dos filmes com os diferentes potenciais esta na Figura 36 (b).

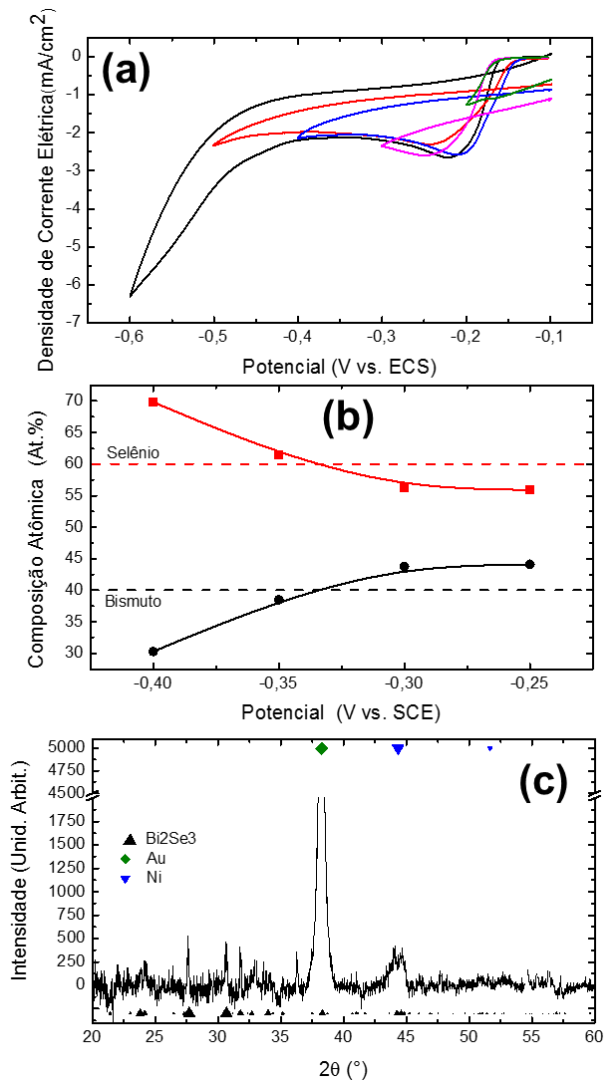


Figura 36: Em (a) voltametrias cíclicas sobre substrato de Ni(111)/Au/Cr/Si(100) com eletrólito contendo 1 mM de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 1,5mM de SeO_2 e 0,5 M de HNO_3 , as curvas com diferentes cores são para intervalos de potenciais distintos. Em (b) é mostrada a composição atômica percentual de bismuto e selênio nas amostras obtidas com diferentes potenciais de deposição, e as linhas tracejadas indicam a composição ideal. No gráfico em (c) é mostrado o difratograma de raios-x de uma amostra obtida com 500 mC de carga eletrodepositada em -0,35 V vs. ECS.

Na Figura 36(b) é mostrada a estequiometria dos filmes finos obtidos em diferentes potenciais elétricos de deposição, em vermelho para o selênio e em preto para o bismuto. Para potenciais mais baixos, a concentração é desviada do ideal, mostrando uma maior quantidade de selênio. Para os potenciais de deposição mais positivos, a concentração química do composto passa pelo valor esperado de 60/40 at.% de Se/Bi próximo a $-0,35\text{V}$ se estabilizando em concentrações maiores de bismuto do que o ideal para Bi_2Se_3 . A estequiometria encontrada nos filmes finos leva a conclusão que o primeiro aumento exponencial de corrente na Figura 36(a), em cerca de $-0,15\text{ V vs. ECS}$, seria devido a redução dos íons de bismuto, enquanto que o segundo, em torno de $-0,40\text{ V}$ seria devido a redução dos íons de selênio. Na Figura 36(c) é mostrado o difratograma da amostra cuja concentração atômica é a mais próxima da esperada, isto é, amostra produzidas com potencial deposição de $-0,35\text{ V}$. São observados os picos de difração referentes aos planos (111) da camada de ouro (altamente texturizada e centrado em $38,3^\circ$) e também dos planos (111) do substrato de níquel (centrado em $44,1^\circ$). Os picos de difração referentes ao composto de Bi e Se indicam a existência uma única fase cristalina, a ortorrômbica. As posições angulares dos picos foram comparadas diretamente com as encontradas na Figura 21, para amostras crescidas sobre substrato de Si(100), não sendo verificadas variações significativas das distâncias interplanares e conseqüentemente dos parâmetros de redes. Entretanto, a amplitude dos picos mostrou significativa alteração, apresentando o padrão esperado para difração de pó, indicando que o filme fino é altamente policristalino, contrariamente aos dados das amostras sobre Si(100) onde foi detectada a presença de textura.

Na Figura 37(a) a 37(d) estão as imagens de FE-SEM para as amostras crescidas em diferentes potenciais, mostrando a morfologia porosa dos filmes finos, com grãos relativamente pequenos, comparados com as amostras em Si(100). Não foram encontradas diferenças significativas nas morfologias das amostras obtidas com diferentes potenciais, exceto pelo fato de que quanto mais positivo é o potencial, mais compacta se torna a aparência superficial dos depósitos.

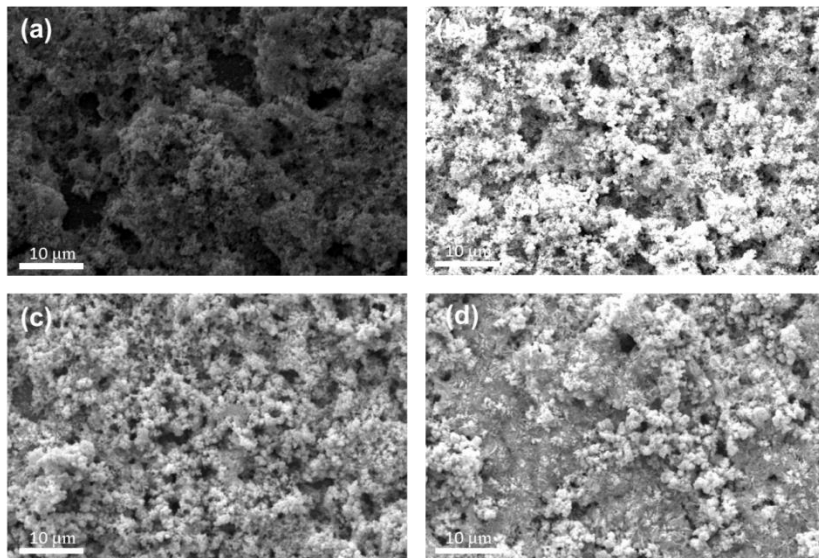


Figura 37: Imagens de microscopia eletrônica (FE-SEM) de amostras obtidas com potenciais de deposição de (a) -0,40 V; (b) -0,35 V; (c) -0,30 V e (d) -0,25 V vs. ECS. Todas as amostras foram depositadas em substrato de Ni(111)/Au/Cr/Si(100) e com 1000 mC de carga.

3.4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A análise de voltametria sobre o substrato de Si(111) mostrou comportamento similar ao encontrado em voltametrias sobre Si(100), a menos do deslocamento do potencial elétrico de redução (e também do pico de redução) para a direita, indicando que a nucleação de Bi_2Se_3 em Si(111) é mais estável que em Si(100)^{61,114}. Embora a estrutura superficial do Si(111) seja hexagonal, isso não propicia o crescimento epitaxial da fase hexagonal de Bi_2Se_3 , isto é, independente da orientação do substrato de silício a fase majoritária é a ortorrômbica (Figura 32).

A análise das voltametrias em substrato de Au(111) mostraram a existência de diversos pares de picos redox. Utilizando a Figura 34 e com o auxílio dos voltamogramas obtido com eletrólitos independentes de bismuto e selênio (Apêndice H) é possível indexar as reações observadas. Os picos A_5 e B_1 são atribuídos as reações de oxirredução do selênio sólido, $\text{Se}_{(s)} + 2e^- + H^+ \rightleftharpoons \text{HSe}^-$, levando a remoção do selênio depositado no eletrodo durante a redução, e conseqüente re-deposição durante a oxidação⁶⁰. Os picos A_3 e B_2 são devidos as reações de redução e oxidação de bismuto metálico, $\text{Bi}^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Bi}_{(s)}$. Os picos A_1 e A_2 são atribuídos a reações de redução de selênio sólido, como $\text{SeO}_3^{2-} + 4e^- + 6H^+ \rightleftharpoons \text{Se}_{(s)} + 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{HSeO}_3^- + 4e^- + 5H^+ \rightleftharpoons \text{Se}_{(s)} + 3\text{H}_2\text{O}$, cujas reações de oxidação se encontram em potenciais muito mais positivos, próximos a 1 V. Nada é afirmado sobre o pico A_4 uma vez que não há dados suficientes para a análise. No entanto, na referencia 60¹⁰, este pico é atribuído a redução do selênio, com deposição de material no eletrodo de trabalho. Nas voltametrias não foi possível detectar os picos de reações de subpotencial (UPD), entretanto estes picos foram encontrados em voltametrias de eletrólitos independentes, que são mostradas no Apêndice H. A análise da morfologia mostra que mesmo em substratos metálicos, como o Au, as camadas depositadas não são compactas e apresentam taxa de nucleação baixa quando potenciais mais positivos são utilizados.

As voltametrias cíclicas sobre Ni(111) indicaram a presença de duas reações de redução, uma em torno de -0,2 V e outra em -0,5 V. No entanto, não foram encontrados pares de reações redox, como seria esperado para eletrodo metálico, semelhante ao ocorrido com o Au. A ausência dos pares é atribuída a degradação do substrato em potenciais elétricos positivos. Utilizando o gráfico 36(b) pode-se atribuir aos picos de corrente as reações de redução de bismuto e selênio para os potenciais elétricos de -0,20 V e -0,50V, respectivamente, que está de acordo com

Parte I: Experimental

resultados similares relatados para substrato o de aço inox¹⁰¹. O potencial que leva a estequiometria ideal de 60/40% de Se/Bi é -0,35 V. Filmes finos de Bi_2Se_3 obtidos com este potencial apresentam fase ortorrômbica (Figura 36(c)). A morfologia dos filmes finos sobre Ni(111) tem aspecto esponjoso e é pouco dependente do potencial elétrico utilizado, indicando que o substrato é que determina a morfologia das camadas. Essa morfologia é diferente da encontrada nos outros substratos utilizados.

3.5. CONCLUSÕES PARCIAIS

Nesta parte do trabalho foram crescidos filmes finos de Bi_2Se_3 nos substratos de Si(111), Au(111) e Ni(111). Os filmes obtidos sobre Si(111) e Ni(111) estão na fase ortorrômbica enquanto que nos filmes finos obtido em Au(111) a fase majoritária não foi definida. Foi mostrada que a morfologia é fortemente dependente do substrato. No caso do Si(111) e Ni(111) foram observadas apenas duas reações de redução, uma para o Bi e outra para o Se, sem a observação de picos devidos a deposição de subpotencial (UPD) ⁶¹. Para o caso do Au (111) diversos pares redox foram encontrados, todos indexados como reações de sobrepotencial (OPD).

4. Caracterização das Propriedades Elétricas e Termoelétricas de Filmes Finos de Bi_2Se_3 eletrodepositados sobre $\text{Si}(100)$.

4.1. INTRODUÇÃO

A fase hexagonal do Bi_2Se_3 possui estrutura eletrônica de material semiconductor com *gap* de energia estreito, mas as propriedades elétricas são típicas de materiais semimetálicos^{6,27,115-117}. Isto ocorre devido à alta densidade de defeitos pontuais, que agem como dopantes naturais (intrínsecos) e deslocam o nível de Fermi para dentro da banda de condução, dando a este semiconductor um comportamento elétrico degenerado. Outro motivo para o comportamento semimetálico são as altas mobilidades eletrônicas dos portadores de carga, que aumentam consideravelmente a condutividade elétrica do Bi_2Se_3 . Os valores usualmente encontrados na literatura para a densidade de portadores estão entre 10^{17} e 10^{20} cm^{-3} e para a mobilidade eletrônica estão entre $100 \text{ cm}^2\text{V/s}$ e $5000 \text{ cm}^2\text{V/s}$ ^{30,52,55,118}, dependendo da técnica de produção do material. O defeito considerado mais provável é a vacância de selênio^{6,27,33,119-123} que induz portadores tipo-n (elétrons). Na Figura 38(a) é mostrada a resistividade elétrica em função da temperatura para amostras com diferentes densidades de portadores. Na Figura 38(b) é apresentada a densidade de portadores de carga em função da temperatura para as amostras cujas resistividades são mostradas na Figura 38(a). A resistividade elétrica do Bi_2Se_3 varia entre 0,1 e $10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ^{27,28,118}. A invariância da densidade de portadores com a temperatura, vista na Figura 38(b), é esperada para semicondutores degenerados. A densidade de portadores é relativamente independente das propriedades cristalinas, pois são os defeitos pontuais que governam as propriedades elétricas.

O coeficiente Seebeck do Bi_2Se_3 na fase hexagonal análogo as propriedades elétricas, depende do método de produção das amostras. Esta influência do método de produção no coeficiente Seebeck é facilmente verificada em filmes finos, nos quais são relatados valores entre $5 \text{ }\mu\text{V/K}$ a $250 \text{ }\mu\text{V/K}$ ^{27,29,30,122,124,125}, dependendo da técnica de crescimento. Na Figura 38(c) é mostrado um gráfico do poder termoelétrico do Bi_2Se_3 em fase hexagonal em função da temperatura para amostras com e sem dopagem com Ca ²⁷. A dopagem com Ca (substituindo Bi) induz buracos na banda de valência, que compensam os elétrons gerados pelas vacâncias de selênio, deslocando o nível de Fermi para dentro do *gap* de energia. Altas concentrações de Ca promovem a inversão do tipo de portador, deslocando o nível de Fermi

Parte I: Experimental

para dentro da banda de valência. Na Figura 38(c) esta inversão dos portadores (sinal do coeficiente Seebeck) fica evidente. Outros dopantes podem ser utilizado para compensar os portadores de cargas no Bi_2Se_3 , como o Te^{42,107,108,113} substituindo átomos de Se ou o Sb substituindo átomos de Bi^{64,65,113}.

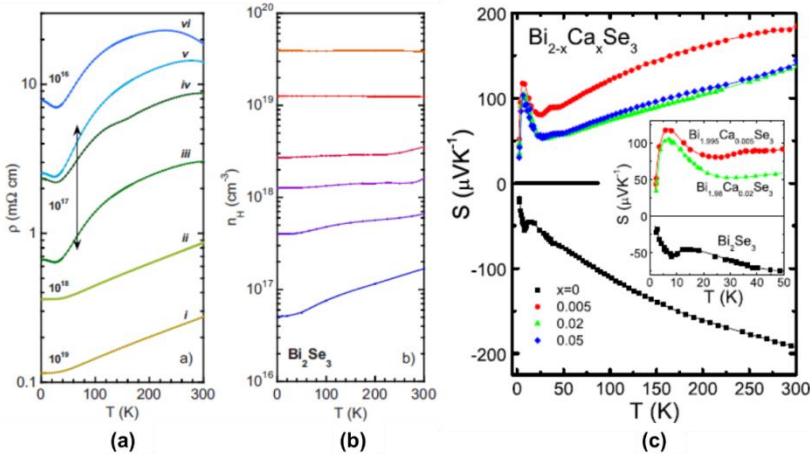


Figura 38: No gráfico em (a) é mostrada a resistividade elétrica do Bi_2Se_3 em função da temperatura, para amostras com diferentes densidades de portadores de carga e em (b) é mostrada a densidade de portadores em função da temperatura para as mesmas amostras que em (a) (figuras adaptadas¹¹⁸). Em (c) é mostrado o gráfico do coeficiente Seebeck em função da temperatura para amostra com diferentes concentrações de dopantes (Ca) (figura adaptada²⁷). As amostras utilizadas nos gráficos (a) e (b) foram obtidas com diferentes condições de equilíbrio de Selênio e Bismuto durante a síntese.

Na Figura 39(a) é mostrada a resistividade elétrica em função da temperatura para amostras de $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. Para este composto nota-se a mudança do comportamento elétrico (ρ diminui com o aumento da temperatura) típico de semicondutor não-degenerado. Outros elementos estão sendo utilizados como dopantes para obter outras propriedades, por exemplo o Cu^{126,127} e Fe¹²⁸. A dopagem com Cu induz supercondutividade no Bi_2Se_3 (hexagonal) em baixas temperaturas (<4 K). Na Figura 39(b) a transição semicondutor-supercondutor pode ser vista em amostras de Bi_2Se_3 dopadas com Cu. O Fe induz propriedades ferromagnéticas que leva a fenômenos exóticos na superfície deste semicondutor^{6,33,128}. Trabalhos com o objetivo de induzir propriedades

magnéticas foram relatados utilizando outros dopantes, como Co¹²⁹ e Mn¹²⁴.

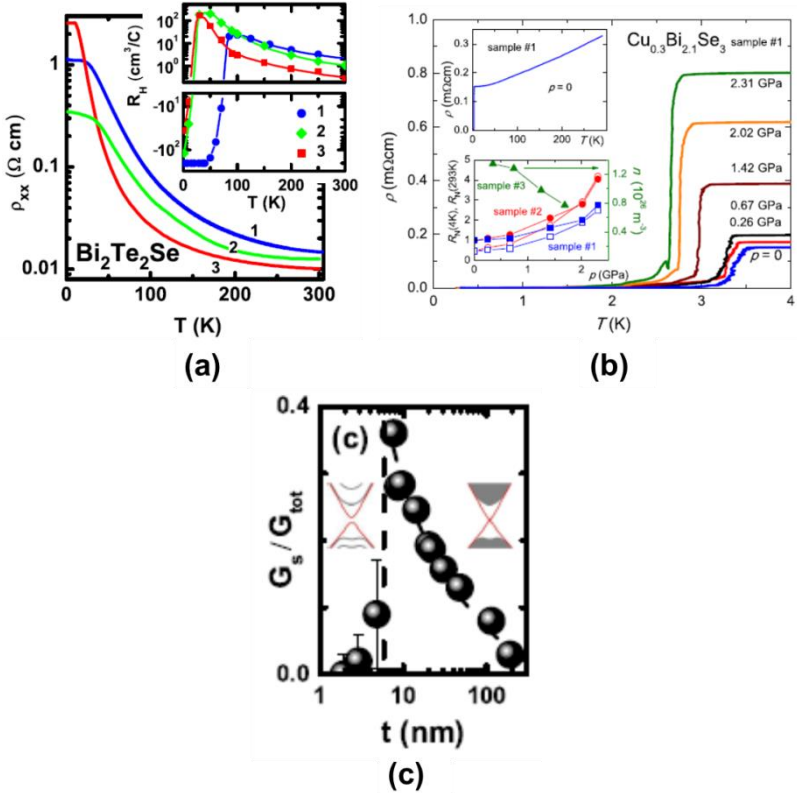


Figura 39: No gráfico em (a) é mostrada a resistividade elétrica do $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ em função da temperatura para diferentes amostras e no gráfico inserido é mostrada a inversão do sinal dos portadores de carga (imagem adaptada⁴²). Em (b) é mostrada a resistividade elétrica em função da temperatura para amostras dopadas com Cu e em diferentes pressões de compressão (imagem adaptada¹²⁷). Em (c) é mostrado o gráfico da contribuição superficial da condutância em função da espessura do filme fino (imagem adaptada⁴⁴).

Do ponto de vista de aplicação o principal efeito encontrado em isolantes topológicos é a existência da superfície condutora (Apêndice D) que possui propriedades interessantes como o transporte elétrico polarizado em spin e sem dissipação^{6,33}. No entanto, estes efeitos

Parte I: Experimental

magnetoelétricos têm sido observados com a utilização de artifícios e não através de medidas diretas de transporte. Isto ocorre porque a baixa resistividade elétrica do material mascara os efeitos superficiais. O método mais utilizado para a detecção dos estados eletrônicos superficiais é a modelagem dos dados utilizando modelos de dois canais, permitindo estimar a fração da condução superficial^{44,130}. Na Figura 39(c) é apresentado o gráfico da contribuição superficial na condução elétrica em função da espessura de filmes finos de Bi_2Se_3 . Em filmes finos mais espessos que 5 nm a contribuição da superfície diminui, devido a redução da resistência elétrica da fração volumétrica. Para espessuras menores que 5 nm não há condução na superfície, pois ocorre a abertura de um *gap* de energia nas bandas superficiais devido a auto-interação entre as superfícies superior e inferior¹³¹⁻¹³³.

A resistividade elétrica de filmes finos de Bi_2Se_3 na fase hexagonal depende da técnica de crescimento. Para filmes finos obtidos por MBE os valores relatados, a temperatura ambiente, estão entre 0,5 e 1,2 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ^{28,113}, para filmes crescidos por PLD entre 0,5 e 1,5 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ^{51,125}, para PVD em torno de 0,5 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ³⁹ e para CVD 22 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ⁵². No caso de filmes finos obtidos por eletrodeposição a quantidade de informação sobre propriedades elétricas é escassa e um pouco consistentes. Um único valor foi relatado de 50 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ⁶⁹. Existem dificuldades técnicas inerentes a caracterização de filmes finos em substratos condutores que interferem na caracterização elétrica do Bi_2Se_3 eletrodepositado. Existe também a possibilidade de que a fase ortorrômbica esteja presente, aumentando naturalmente a resistividade elétricas dos filmes finos eletrodepositados. Esta mistura de fases é a provável causa de valores extremamente altos de resistividade elétrica relatados de $3,5\cdot 10^5$ a $2,7\cdot 10^6 \Omega\cdot\text{cm}$ ^{62,102} em filmes finos de Bi_2Se_3 na fase hexagonal. Outra possível incoerência em trabalhos com síntese química e eletroquímica de Bi_2Se_3 na fase hexagonal é a detecção de comportamento elétrico ativado termicamente^{37,62,102,134}, que é a redução da resistividade com o aumento da temperatura, oposto do esperado (ver na Figura 38(a)). Os valores de energia de ativação encontrados nestes trabalhos estão entre 0,1 e 0,3 eV^{62,102,134} que são elevados e característicos de semicondutores com *gap* largo de energia.

Quanto a caracterização elétrica de amostras de Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica não há relato de estudos experimentais, tanto para filmes finos eletrodepositados quanto para filmes finos obtidos por outras técnicas. Para amostras volumétricas obtidas por métodos químicos, foram relatados valores da ordem de $1,5\cdot 10^7 \Omega\cdot\text{cm}$ ^{37,135}.

4.1.1. Objetivos e Motivações

O objetivo desta parte do trabalho é a caracterização elétrica e termoeétrica dos filmes finos de Bi_2Se_3 obtidos pela técnica de eletrodeposição. As etapas relevantes para a realização desta parte do trabalho são listadas abaixo.

- Obter a resistividade elétrica de filmes finos de Bi_2Se_3 nas fases ortorrômbica e hexagonal.
- Estudar a origem da condução elétrica em Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica.
- Analisar a influência do potencial elétrico de deposição na resistividade elétrica dos filmes finos de Bi_2Se_3 na fase hexagonal.
- Obter o coeficiente Seebeck de filmes finos de Bi_2Se_3 na fase hexagonal.

As principais motivações para a realização deste trabalho estão listadas abaixo:

O principal obstáculo para o estudo dos isolantes topológicos (Apêndice D) são as baixas resistividades elétricas do Bi_2Se_3 na fase hexagonal. A utilização da eletrodeposição, que possui condições de crescimento diferentes das técnicas padrões, baseadas em atmosfera com baixa pressão (vácuo), pode possibilitar a fabricação de filmes finos mais resistivos. Ainda, a técnica de eletrodeposição tem como apelo o baixo custo de implementação e de produção, que é essencial para futuras aplicações tecnológicas comerciais.

No caso de filmes finos de Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica o principal obstáculo está na escassez de informações sobre suas propriedades elétricas, criando poucas expectativas para a importância deste material em aplicações futuras. De modo a obtenção destas informações é fundamental no estudo deste material.

4.2. METODOLOGIA

Bi₂Se₃ na fase ortorrômbica: Os filmes finos de Bi₂Se₃ na fase ortorrômbica para este trabalho foram eletrodepositados utilizando eletrólito contendo 1 mM Bi(NO₃)₃, 1,5 mM de SeO₂ e 0,5 M de HNO₃. Para a deposição foi escolhido potencial elétrico de -0,40 V vs. ECS. Os filmes finos foram produzidos com espessura aproximada de 1080 nm (carga total eletrodepositada de 1000 mC) sobre substrato de Si(100). As medidas elétricas foram realizadas utilizando a configuração de transporte transversal e o método do diodo (Apêndice F). Este método foi escolhido pois são esperados valores de resistividade entre a 10³ a 10⁷ Ω.cm (Figura 41(a)), conforme valores que foram obtidos da literatura^{37,62,102,135}. Os contatos elétricos ôhmicos nos filmes finos e nos substratos foram realizados utilizando prata (epóxi) e Ga₃In (liga eutética de Gálio e Índio), respectivamente. Foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância (EIS) com o intuito de confirmar os resultados das caracterizações DC. Na técnica de EIS uma rampa de potencial elétrico é aplicada na amostra e sobreposta a esta rampa é adicionado um sinal perturbativo alternado (senoidal) com amplitude muito pequena (15 mV) e frequência variável. A resposta elétrica das amostras a esta perturbação AC dá a impedância do sistema em função da frequência.

Bi₂Se₃ na fase hexagonal: Os filmes finos de Bi₂Se₃ na fase hexagonal utilizados nesta parte do trabalho foram obtidos com eletrodeposição utilizando o eletrólito contendo 1 mM Bi(NO₃)₃, 1,5 mM de SeO₂ e 0,5 M de HNO₃. Os potenciais elétricos escolhidos para a deposição variam entre -0,40 a -0,55 V vs. ECS e a carga total eletrodepositada de 500 mC (~540 nm de espessura) é a mesma para todas as amostras. Para obter a fase hexagonal de Bi₂Se₃, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico com duração de 6 horas, em temperatura de 300°C e em pressão ambiente com atmosfera de Ar. O tratamento é realizado com temperatura inicialmente sendo aumentada de 30° para 300°C utilizando uma rampa com velocidade de 3°C/min, em 300° C a temperatura é mantida constante por 6 horas e então reduzida lentamente. As medidas elétricas foram realizadas utilizando a configuração planar com quatro contatos (Apêndice H). Este método foi escolhido pois são esperados valores de resistividade elétrica entre 10⁻⁴ a 10⁻¹ Ω.cm (ver seção 4.1), justificando o uso desta configuração (ver Figura 41(a)). Os contatos elétricos ôhmicos nas amostras foram obtidos com prata (epóxi). Todas as amostras foram crescidas em substratos de Si(100) que estavam recobertos por máscaras litografadas de óxido de

silício com formato de barra Hall, como indicado na Figura 47(a), cujas dimensões são 5mm x 2mm. Foram também realizadas medidas da resistência Hall das amostras, através do efeito Hall, utilizando um campo magnético transversal ao plano da superfície das amostras. Da resistência Hall são obtidas as informações sobre as densidades de portadores elétricos e das mobilidades eletrônicas destes portadores. Foi realizada a caracterização termoeétrica (Apêndice E) do Bi_2Se_3 em fase hexagonal.

4.3. PROBLEMAS E ARTIFÍCIOS NA CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS

A caracterização elétrica em filmes finos é uma parte fundamental na pesquisa de materiais e física de dispositivos. Ao contrário da caracterização elétrica de amostras volumétricas, onde diversas técnicas e métodos como IxV, Hall, espectroscopia AC, condutância diferencial, magnetorresistência, espectroscopias de transientes e muitas outras podem ser utilizadas sem demasiadas preocupações com artifícios e armadilhas devido a efeitos de dimensão, o caso dos filmes finos é muito mais complexo. Medidas elétricas nestes sistemas bidimensionais ou quasi-bidimensionais estão sujeitas a uma série de cuidados e correções que se não tomadas corretamente podem atribuir desde simples erros de precisão até a completa desfiguração da medida, levando a má interpretação dos dados. Entre os procedimentos mais comuns aplicados a estes sistemas (filmes finos) estão os fatores de correção que levam em consideração o posicionamento dos contatos elétricos e a geometria das amostras. No entanto, problemas mais graves têm origem nas resistências elétricas parasitas que podem aparecer em filmes finos em superfícies condutoras. Estas resistências podem depender de fatores ambientais como umidade e pressão, mas na vasta maioria dos casos estão ligadas ao substrato. Uma forma simples de evitar este tipo de problema é a utilização de substratos altamente isolantes. No entanto, para amostras obtidas por eletrodeposição isso não é possível, pois são necessários substratos condutores ou semicondutores para o crescimento dos depósitos.

Em se tratando da caracterização elétrica de filmes finos, duas configurações são possíveis, a primeira, é chamada planar e consiste em utilizar contatos elétricos sobre a superfície da amostra. Este tipo de configuração pode ser utilizada tanto em modo de dois terminais, como no modo de quatro terminais (Apêndice F). A outra configuração possível é a chamada de transversal e neste caso um dos contatos elétricos é o próprio substrato que deve ser necessariamente condutor, e pode ser utilizada apenas no modo de dois terminais. A escolha correta da configuração e do método depende de um conhecimento prévio da amostra. Abaixo, utilizando uma análise simples é mostrada a necessidade de cuidados especiais tanto para a preparação das amostras quanto para a realização das medidas elétricas. Para isto, as duas configurações citadas acima e apresentadas nas Figura 40(a) e 40(b), para planar e transversal, respectivamente, serão simuladas pelos circuitos mais simples possíveis, também ilustrados na Figura 40(a) e

40(b). A resistência elétrica equivalente de cada circuito é dada nas equações 7 e 8.

$$R_{(a)} = \frac{R_{FF} \cdot (R_S + 2 \cdot R_C)}{R_{FF} + R_S + 2 \cdot R_C} \quad \text{Eq. 7}$$

e

$$R_{(b)} = R_{FF} + R_S + R_C \quad \text{Eq. 8}$$

onde $R_{(a)}$ representa a resistência efetiva do circuito mostrado na Figura 40(a) e analogamente para $R_{(b)}$, R_{FF} é a resistência do filme fino, R_S é a resistência do substrato e R_C é a resistência de contato.

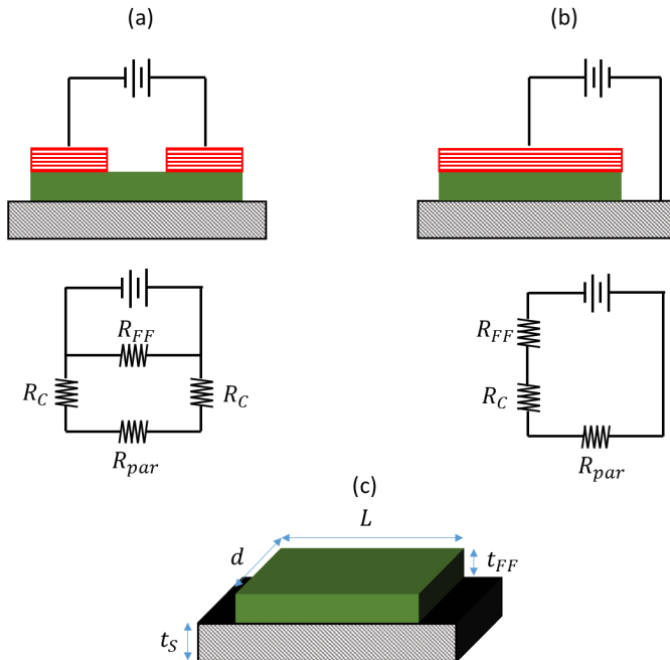


Figura 40: Em (a) ilustração da configuração planar e circuito equivalente. (b) É mostrado a ilustração e circuito equivalente da configuração transversal. Em (c) uma ilustração do sistema composto de substrato e filme fino.

Como está sendo dado um tratamento simplificado para os sistemas, R_C representa todas as possíveis resistências extras, como

Parte I: Experimental

resistências dos cabos, eletrodos e interfaces. Utilizando estas equações (7 e 8) e as que serão apresentadas abaixo é possível simular os valores de resistividade elétrica medidos para o sistema (filme, substrato e extras) sabendo as resistividades dos componentes. Para isto também serão utilizadas as seguintes expressões $\rho_{efetivo} = R_{(a)} \cdot d \cdot t_{FF} / L$ para a configuração planar e $\rho_{efetivo} = R_{(b)} \cdot d \cdot L / t_{FF}$ para a configuração transversal. Os parâmetros geométricos d , t_{FF} e L nas expressões acima podem ser identificados na Figura 40(c).

Na Figura 41(a) é mostrado o gráfico da resistividade efetiva (simulada através da resistência elétrica do sistema substrato/filme fino) em função da resistividade do material que compõe o filme fino. Estes dados foram obtidos por meio de simulações utilizando os parâmetros descritos na legenda da Figura 41. Do gráfico da Figura 41(a) é possível concluir que: (i) tanto a configuração planar quanto a transversal não são efetivas em todo o intervalo de valores de resistividade do material do filme fino, e (ii) existe uma janela de valores de resistividade de materiais que não podem ser medidos, independentemente da configuração utilizada. A existência desta janela dificulta seriamente a caracterização elétrica de filmes finos sobre substratos condutores e deve ser considerada um fator relevante na escolha do substrato. Na Figura 41(a) o eixo 'x' mostra os valores da resistividade elétrica do material que compõe o filme fino e no eixo 'y' estão os valores de resistividade calculados a partir da resistência total do sistema (filme fino e substrato), simulando uma medida experimental da resistividade elétrica. A linha pontilhada representa a situação ideal em que a medida representa o valor correto da resistividade elétrica do filme fino. Em azul estão as curvas simuladas para a configuração planar, que é efetiva para valores de resistividade elétrica baixa. Em vermelho são curvas para a configuração transversal que é efetiva para valores altos de resistividade elétrica. Nota-se que a largura da janela não mensurável é independente da resistividade elétrica do substrato. Na curva tracejada é simulada a situação onde há uma resistência interfacial entre o substrato e os filmes fino (R_c), esta resistência unicamente desloca a janela para valores mais altos de resistividade. Na Figura 41(b) são mostradas curvas da resistividade efetiva em função da razão entre as espessuras do substrato e dos filmes finos.

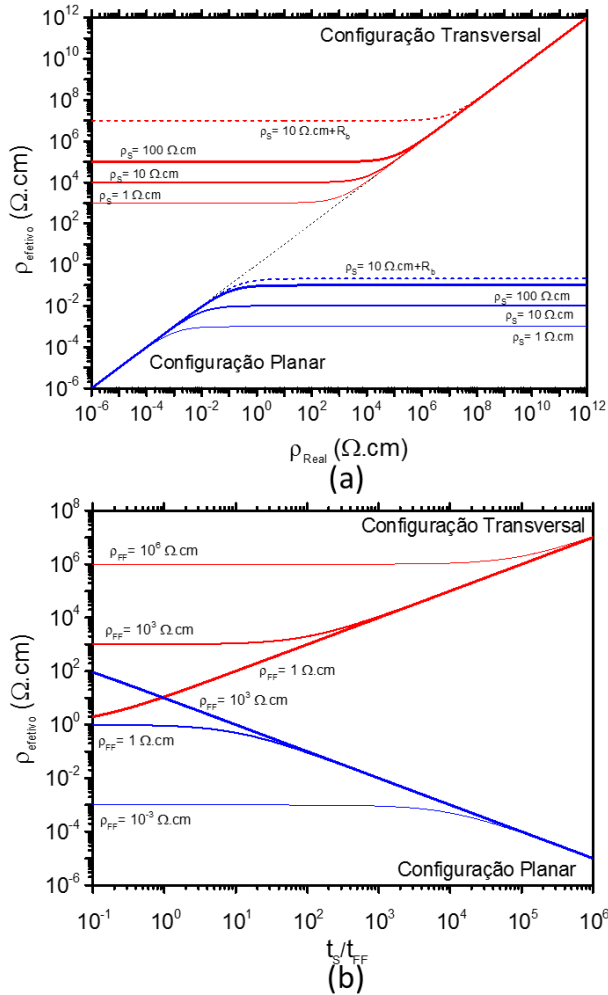


Figura 41: Em (a) é mostrado um gráfico da resistividade efetiva (calculada através da resistência efetiva do sistema) em função da resistividade real do filmes fino. As curvas vermelhas representam a configuração transversal e as azuis a configuração planar. Foram variadas as resistividades do substrato (mostrado no gráfico), e os parâmetros usados nas simulações foram, $t_{FF} = 1\mu\text{m}$, $t_S = 1\text{mm}$ (espessuras do filme fino e do substrato) e $R_C = 1000\Omega \cdot \text{cm}^2$. Em (b) gráfico da resistividade efetiva em função da razão entre as espessuras do substrato e do filmes fino, curvas obtidas com diferentes resistividades do filmes fino (mostradas no gráfico). A resistividade elétrica do substrato usada foi $10 \Omega \cdot \text{cm}$.

Parte I: Experimental

Para filmes muito finos a janela aumenta e na configuração planar só é possível realizar medidas de materiais metálicos ou com valores muito baixos de resistividade elétrica e na configuração transversal apenas materiais isolantes. A análise das resistências parasitas devido ao substrato é simples, mas muito importante para o planejamento de experimento, garantindo a consistências das medidas elétricas. Ressalte-se também que a análise realizada acima é apenas qualitativa e não tem caráter de correção

Na Figura 42 são ilustrados casos que requerem cuidados especiais para a interpretação dos resultados. Na Figura 42(a) está apresentada a resistividade elétrica de uma amostra medida na configuração transversal. A curva vermelha é para a medida da amostra composta pelo substrato e pelo filme fino e a curva preta para a medida do substrato. As semelhanças são nítidas entre os comportamentos das resistividades vs. temperatura. Isto ocorreu pois a resistência do substrato é maior que a do filme fino e portanto domina a medida. A diferença de quase três ordens de grandeza nos valores de resistividade elétrica entre as duas curvas existe pelo uso equivocado do fator geométrico, isto é, a resistividade da amostra foi calculada utilizando a espessura do filme fino, e não a do substrato que domina a medida, o substrato é cerca de 1000 vezes mais espesso que o filme fino. Na Figura 42(b) é mostrado o caso de uma medida de resistividade elétrica utilizando a configuração planar. Novamente são detectadas semelhanças nas curvas, que ocorrem pois o filme fino é muito mais resistivo que substrato, fazendo com que o substrato participe ativamente da resistência efetiva mensurada.

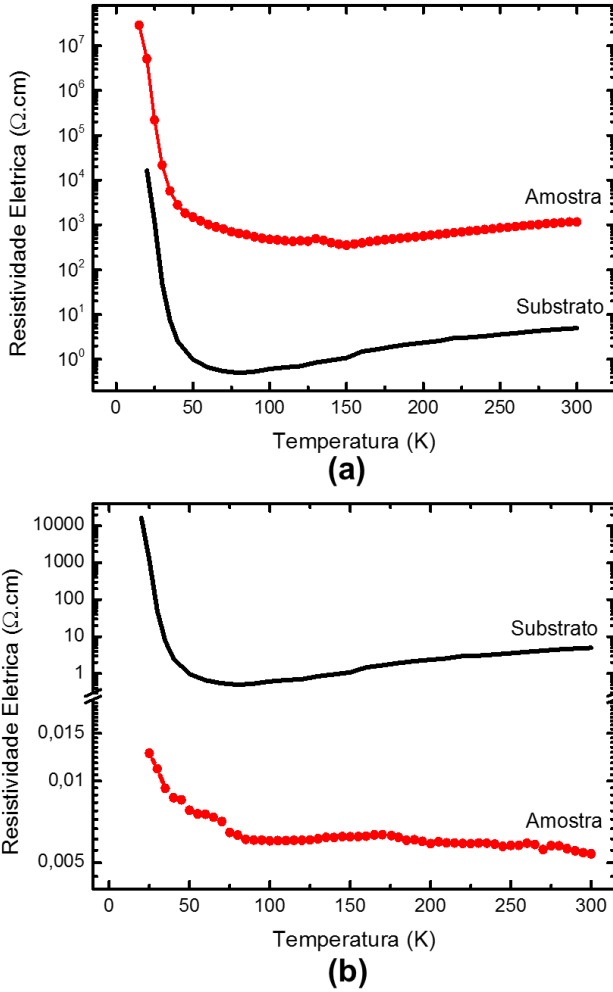


Figura 42: Gráficos de medidas de resistividade elétrica em filmes finos sobre substratos semicondutores, com erros encontrados em diferentes configurações de medidas: (a) Transversal e (b) Planar.

4.4. RESULTADOS

Os resultados estão divididos em duas seções, a primeira com foco na caracterização elétrica das amostras na fase ortorrômbica de Bi_2Se_3 e a segunda focando na caracterização elétrica e termoeétrica das amostras na fase hexagonal de Bi_2Se_3 .

4.4.1. Caracterização Elétrica da Fase Ortorrômbica de Bi_2Se_3

Caracterização DC

A Figura 43(a) mostra as curvas $I \times V$ em diferentes temperaturas ($I \times V \times T$) das amostras de Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica. O comportamento retificador é devido a heterojunção de $\text{Si}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ gerando barreira Schottky^{15,17} na interface. As curvas com diferentes cores na Figura 43(a) são para medidas em diferentes temperaturas. A redução da corrente elétrica com a diminuição da temperatura é devido ao efeito termoeétrico^{15,17} (emissão térmica de portadores sobre o potencial da barreira) e a mudança da inclinação da curva $I \times V$ em potenciais elétricos maiores que 0,5 V é devido ao aumento da resistência elétrica do filme fino. Não foram utilizados potenciais maiores que 1 V para evitar a degradação das amostras, que ocorre em correntes elétricas muito altas. A medida do coeficiente Seebeck realizada em temperatura ambiente é mostrada no gráfico inserido da Figura 43(b) e indica valor negativo característico de semiconductor tipo-n. O valor obtido para o coeficiente Seebeck foi cerca de $-350 \mu\text{V}/\text{K}$, valores desta ordem são esperados para esta fase de Bi_2Se_3 ¹³⁶. Detalhes sobre a medida do coeficiente Seebeck podem ser encontrados no Apêndice E.

Na Figura 43(b) é mostrada a resistividade elétrica em função da temperatura para um filme fino de Bi_2Se_3 . A resistividade elétrica foi obtida medindo a resistência elétrica da amostra (método do ‘diodo’, ver no Apêndice F) e utilizando as dimensões geométricas (área de contato igual a $0,01 \text{ cm}^2$ e espessura 1080 nm). O comportamento decrescente da curva é típico de semicondutores, nos quais o aumento da temperatura eleva a população de elétrons na banda de condução aumentando a densidade de portadores de carga e conseqüentemente reduzindo a resistividade elétrica.

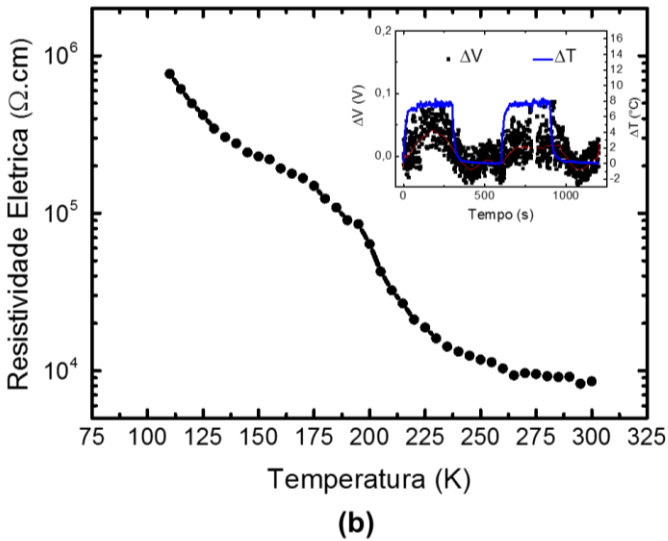
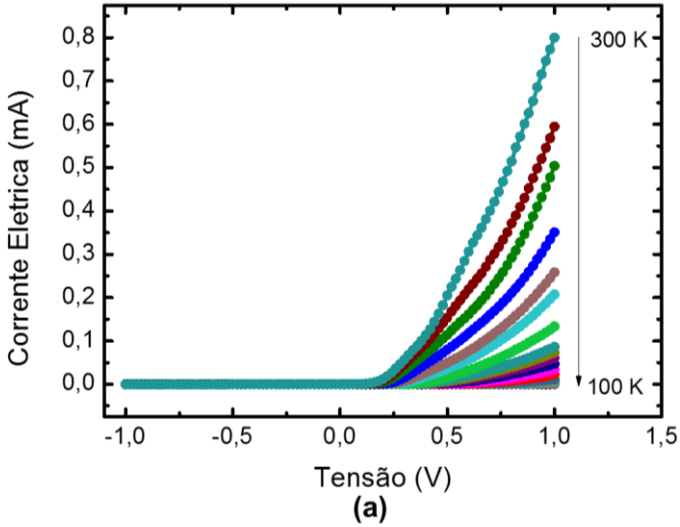


Figura 43: Em (a) curvas $I \times V \times T$ para amostra de Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica. Contatos elétricos nos filmes finos foram obtidos com prata, enquanto que no silício com liga de GaIn. Resistência elétrica da amostra é obtida através do método de diodo (resistência em série). Em (b) resistividade elétrica em função da temperatura para Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica.

Parte I: Experimental

O valor da resistividade elétrica obtido para a fase ortorrômbica de Bi_2Se_3 em temperatura ambiente é cerca de $8,5 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$. Este valor é 3 ordens de grandeza menor que os encontrados em trabalhos utilizando síntese química^{37,135} e 2 ordens de grandeza menor que os encontrados em trabalhos com filmes finos obtidos com a técnica SILAR^{62,137}. Estas diferenças podem ser atribuídas a baixa qualidade cristalográfica das amostras (amostras de materiais nanocristalinos) utilizadas nestas referências^{37,62,135}.

A curva da resistividade elétrica (na Figura 43(b)) apresenta um comportamento ativado termicamente, com duas regiões distintas de ativação: uma em baixas temperaturas entre 100 e 200 K e outra em temperaturas mais elevadas entre 200 e 300 K. Estas regiões bem definidas de ativação são típicas de semicondutores com dois níveis eletrônico dentro do *gap* de energia, sendo um raso (próximo a BV ou BC) e outro profundo (próximo ao meio do *gap*) ou o próprio *gap* de energia^{15,17}. Como o *gap* destas amostras de Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica foi medido em torno de 1,25 eV (ver Figura 24), é seguro assumir a existência de pelo menos dois níveis entre as bandas de valência e de condução. A medida de resistividade foi limitada a temperaturas maiores que 100 K, pois para temperaturas menores a resistência do substrato de silício sofre variações bruscas, dificultando a realização da medida.

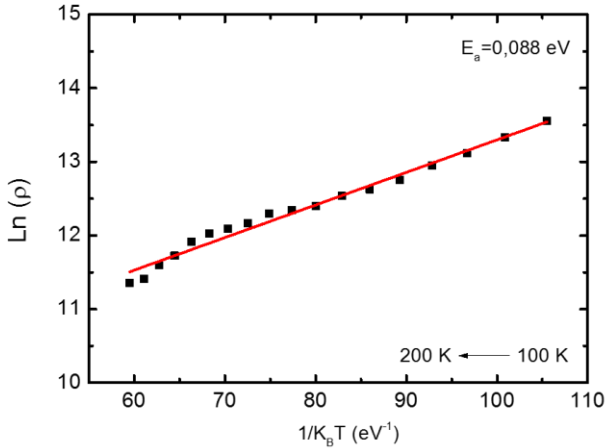
A energia dos níveis eletrônicos dentro do *gap* de energia pode ser estimada utilizando a equação abaixo^{15,17,138}.

$$\rho(T) = \rho_0 \cdot e^{\frac{E_a}{2k_B T}} \quad \text{Eq. 9}$$

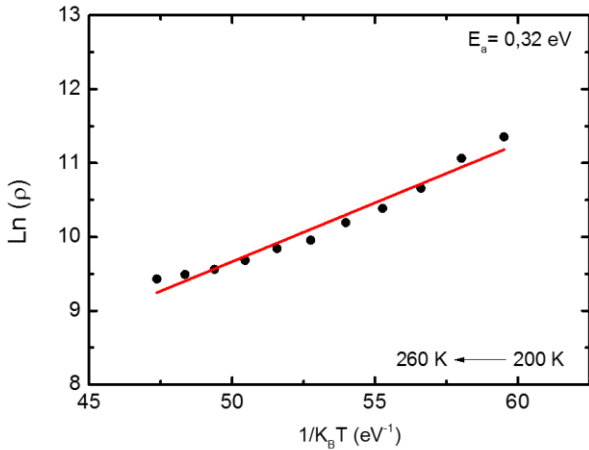
onde ρ_0 é uma constante do sistema e E_a é a energia de ativação dos portadores. Esta equação descreve um comportamento de ativação térmica do tipo Arrhenius. Na Figura 44 são mostrados dois gráficos do logaritmo da resistividade elétrica em função da temperatura recíproca dividida pela constante de Boltzmann (inverso da energia térmica).

O gráfico da Figura 44(a) é para a região da resistividade elétrica em baixas temperaturas e o gráfico da Figura 44(b) para a região de altas temperaturas (200 a 300 K). O ajuste linear destas curvas fornece o valor da energia de ativação nas respectivas regiões. Os valores encontrados foram 0,09 eV para baixas temperaturas e 0,32 eV para altas temperaturas.

^j Adsorção e reação de camadas iônicas sucessivas (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction).



(a)



(b)

Figura 44: Logaritmo da resistividade elétrica em função da temperatura recíproca, gráfico de Arrhenius. (a) Intervalo de temperatura entre 100 K e 200 K (baixas temperaturas) e (b) de 200 K á 260 K (temperaturas altas).

Parte I: Experimental

Caracterização AC

A Figura 45(a) mostra a parte real da impedância elétrica em função da temperatura para uma amostra de Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica. Para a realização destas medidas a heterojunção foi polarizada no sentido direto utilizando um potencial elétrico de 0,5 V. No gráfico cada cor corresponde a uma medida elétrica utilizando uma perturbação AC com frequência diferente. A resistividade AC (proporcional a impedância) da amostra varia com a frequência da perturbação elétrica aplicada. Para curvas obtidas em baixas frequências a impedância real aumenta com a redução da temperatura, similar ao mostrado na Figura 43, até um valor de temperatura onde a impedância é máxima. Aumentando a frequência da perturbação AC, a temperatura em que ocorre o máximo da impedância fica maior. Estes máximos ocorrem quando o período (inverso da frequência) da perturbação elétrica está próximo ao tempo de relaxação dielétrica, τ_D ¹³⁸⁻¹⁴¹. Este deslocamento do máximo de impedância indica que o tempo de relaxação dielétrica dos portadores é maior em baixas temperaturas. Um segundo máximo local é observado em torno de 200K, uma vez que é levemente deslocado para a direita com o aumento da frequência. Estes dois máximos de impedância são indicativos de portadores com tempos de relaxação dielétrica distintos. Para obter as energias de ativação destes portadores é montado o gráfico^{140,141} de $\ln(\omega/T_{max}^2)$ em função de $1/K_B T_{max}$ (temperatura recíproca), onde ω é a frequência da perturbação AC, T_{max} é a temperatura onde ocorre o máximo de impedância para cada frequência e K_B é a constante de Boltzmann. Este gráfico está inserido na Figura 45(a) e a energia de ativação obtida do ajuste linear dos pontos foi 0,09eV. Não foi possível obter o valor da segunda energia de ativação pois o deslocamento do máximo localizado em torno de 200 K é muito pequeno para o intervalo de frequência utilizado. O valor de 0,09 eV obtido na caracterização AC é igual ao encontrado na caracterização DC.

A Figura 45(b) mostra a capacitância total em função da temperatura da amostra de Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica, para diferentes frequências de perturbação AC. A capacitância em semicondutores apresenta tipicamente dois patamares, um com valor baixo de capacitância ocorrendo quando o período da perturbação é menor que τ_D e outro com valor maior de capacitância ocorrendo quando o τ_D é menor que o período^{19,139,142,143}.

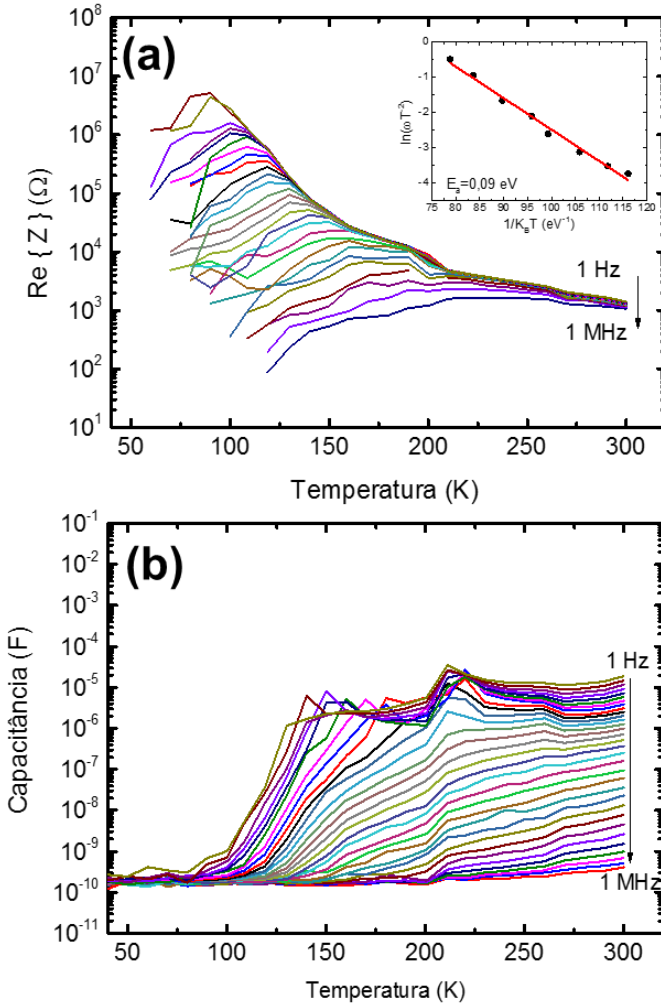


Figura 45: Caracterização de transporte AC das amostras de Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica. Em (a) parte real da impedância em função da temperatura para diferentes frequências (tensão aplicada 0,5V e sinal AC de 15 mV). O gráfico inserido mostra a obtenção da energia de ativação. Em (b) capacitância em função da temperatura para diferentes frequências.

Na Figura 45(b) em baixas frequências (1Hz) são observados três patamares de capacitância, o primeiro entre 0 e 100 K com capacitância

Parte I: Experimental

na ordem de 0,1 nF, o segundo entre 100 e 200 K com capacitâncias na ordem de 1 μ F e o terceiro entre 200 e 300 K com capacitâncias na ordem de 10 μ F. Estes três patamares confirmam a existência de dois tempos de relaxação dielétrica. Aumentando a frequência os patamares de capacitância começam a ficar menos distinguíveis.

4.4.2. Caracterização Elétrica da Fase Hexagonal de Bi_2Se_3

Caracterização DC

Na Figura 46(a) é mostrada uma ilustração e uma foto da máscara utilizada para delimitar o crescimento das camadas de Bi_2Se_3 , garantindo a mesma geometria para todas as amostras. Na Figura 46(b) é mostrado o gráfico com as curvas $I \times V \times T$ para uma amostra crescida em -0,40 V e submetida a tratamento térmico para obter a fase hexagonal de Bi_2Se_3 . Nas curvas cada cor corresponde a uma temperatura diferente, como está indicando no gráfico. A medida é realizada aplicando uma rampa de corrente elétrica entre os contatos 1 e 10 (Figura 46(a)), sendo a queda de tensão medida entre os contatos 2 e 4.

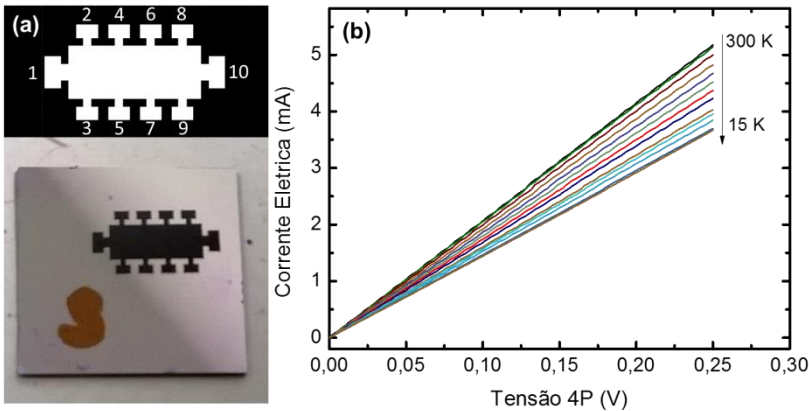


Figura 46: Em (a) desenho da geometria Hall utilizada para realização das medidas elétricas e foto de uma amostra eletrodepositada em uma peça de Si(100) com 10 mm x 10 mm. Em (b) curvas $I \times V \times T$ para amostra de Bi_2Se_3 na fase hexagonal. Contatos elétricos nos filmes finos foram obtidos com prata. Resistência elétrica das amostras é obtida através do método de 4-pontas.

As curvas apresentam comportamento linear de onde são obtidos os valores de resistência elétrica (valor inverso do coeficiente angular) da

amostra. Não foram utilizadas correntes elétricas maiores que 5 mA para evitar danos nas amostras.

Na Figura 47(a) é mostrada a resistividade elétrica em função da temperatura da amostra de Bi_2Se_3 na fase hexagonal. O valor da resistividade em temperatura ambiente é aproximadamente $4,2 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$.

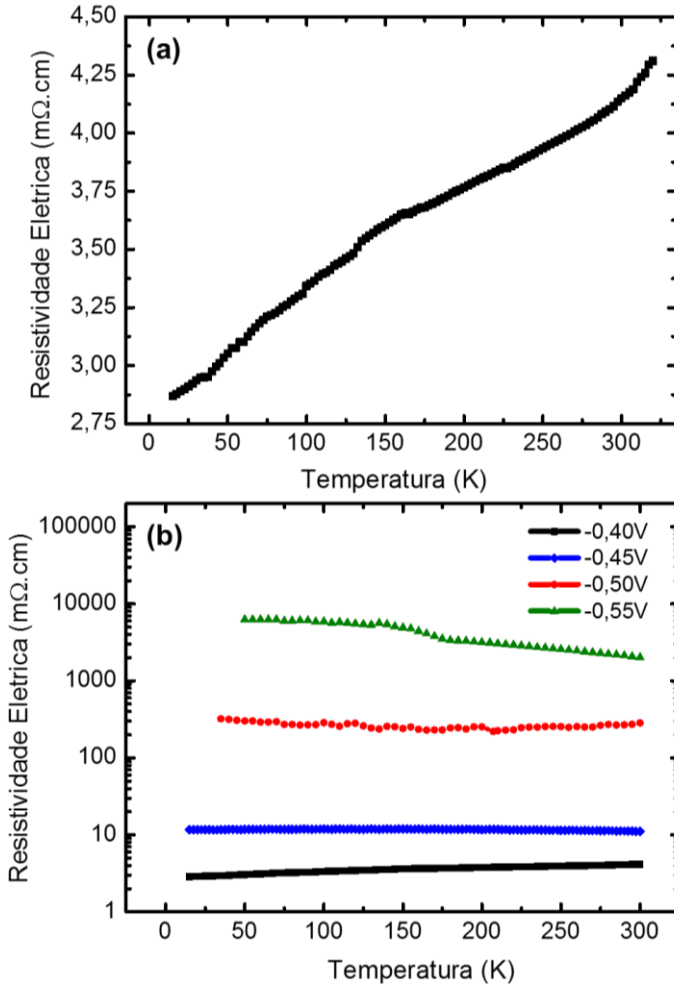


Figura 47: Em (a) resistividade elétrica em função da temperatura para Bi_2Se_3 na fase hexagonal. Em (b) resistividade elétrica em função da temperatura de amostras de Bi_2Se_3 na fase hexagonal obtidas com diferentes potenciais elétrico de deposição.

Parte I: Experimental

O comportamento da curva em relação a temperatura é típico de metais, que apresentam resistividades elétricas crescentes com aumento da temperatura. Este comportamento é esperado para filmes finos de Bi_2Se_3 na fase hexagonal, como foi comentado na seção 3.1. Com a redução da temperatura de 300 K para 15 K a resistividade diminui cerca de 1,5 vezes, indicando que é praticamente constante para as temperaturas utilizadas. Variações pequenas da resistividade com a temperatura foram encontradas em outros trabalhos¹¹⁸ e também podem ser vistas na Figura 38(a).

Buscando entender o comportamento elétrico degenerado nestas amostras eletrodepositadas, foram crescidos filmes finos com diferentes potenciais elétrico e submetidos a tratamento térmico para recristalização na fase hexagonal. Os resultados são mostrados na Figura 47(b), para os potenciais de -0,40, -0,45, -0,50 e -0,55 V vs. ECS. Com potencial de deposição mais negativo, -0,55 V, a resistividade elétrica em temperatura ambiente tem um aumento considerável de cerca de 4,2 m Ω .cm para 2.0 Ω .cm, que significa 500 vezes de aumento. O comportamento da resistividade em função da temperatura inverte, de crescente para decrescente, quando o potencial de deposição passa de -0,40 V para -0,45 V. Os potenciais utilizados não inferem na estequiometria (ver Figura 11(b)) e também não induzem mudanças relevantes nas propriedades cristalinas (ver Figura 30), desta forma as alterações na resistividade podem ser diretamente atribuídas as condições de crescimento, como a presença em excesso de defeitos pontuais tipo átomos intersticiais e antisítios.

Para a análise da inversão do comportamento elétrico é mostrada na Figura 48(a) as densidades de portadores e as mobilidades eletrônicas das amostras produzidas utilizando os potenciais de -0,40 e -0,45 V vs. ECS. A densidade de portadores é medida através do efeito Hall. Ambas as amostras apresentam o mesmo comportamento, decrescente em baixas temperaturas e crescente em altas. As variações de densidade no intervalo de temperatura são muito pequenas e consideradas constantes. O comportamento decrescente em baixas temperaturas é usual de semicondutores degenerados¹⁵. A amostra obtida com -0,45 V apresentou valores de densidade um pouco menores que a amostra produzida com -0,40 V. Os valores encontrados na ordem de $1,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ são próximos aos esperados para o Bi_2Se_3 na fase hexagonal. Não foi possível realizar medidas de efeito Hall em amostras obtidas com potenciais elétricos mais altos que -0,45 V, pois as altas resistências das amostras impossibilitaram a medida, gerando alto ruído e imprecisão. A medida do efeito Hall foi realizada utilizando um campo magnético

constante e uniforme, transversal ao plano da amostra e com amplitude de $0,4 T^{138}$. A medida consiste na aplicação de uma rampa de corrente elétrica entre os contatos 1 e 10 (Figura 46(a)), e a medida da tensão Hall entre os contatos 2 e 3.

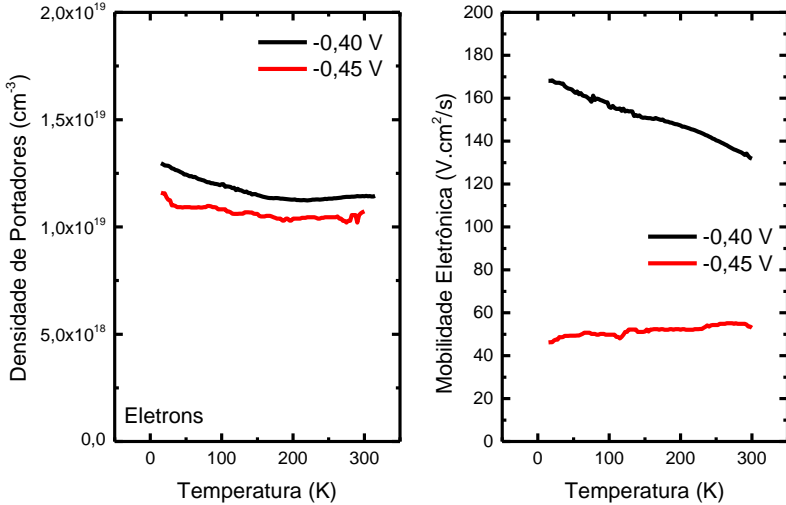


Figura 48: Gráficos das densidades de portadores (a) e mobilidade eletrônica (b) em função da temperatura para amostras obtidas em dois potenciais elétricos de crescimento distintos.

Na Figura 48(b) é apresentada a mobilidade eletrônica das amostras obtidas em -0,40 e -0,45 V. A mobilidade eletrônica é calculada com os valores de resistividade e da densidade de portadores utilizando a equação mostrada abaixo,

$$\mu_e = \frac{1}{e \cdot n \cdot \rho}, \quad \text{Eq. 10}$$

na qual é assumido que apenas um tipo de portador domina o sistema. Onde ‘e’ é a carga elementar do elétron, n a densidade de portadores e ρ a resistividade elétrica. Com a diminuição do potencial de -0,40 para -0,45 V, a mobilidade eletrônica muda consideravelmente, com os valores em temperatura ambiente reduzindo de 132 para 53 V.cm²/s. A forma como a mobilidade muda em função da temperatura também é

Parte I: Experimental

alterada utilizando potenciais mais negativos, na amostra obtida com $-0,40$ V é decrescente e na amostra em $-0,45$ V é crescente, sugerindo uma mudança no mecanismo de espalhamento. Esta mudança de mecanismo em amostras obtidas com diferentes potenciais de deposição pode estar relacionada com aumento da quantidade de defeitos ionizados no Bi_2Se_3 na fase hexagonal, como o antisítio de bismuto¹²³.

Caracterização Termoelétrica

Na Figura 49 é mostrada a medida do coeficiente Seebeck de uma camada de Bi_2Se_3 na fase hexagonal crescida com potencial de $-0,40$ V vs. ECS. O método utilizado na realização das medidas é descrito no Apêndice E. O valor encontrado em temperatura ambiente é de $65 \mu\text{V/K}$ e é mais baixo (em modulo) do que aqueles relatados para amostras obtidas pela técnica Bridgeman de aproximadamente $-190 \mu\text{V/K}$ ²⁷. No entanto, os valores encontrados são relativamente altos comparados com outras amostras obtidas por de eletrodeposição, sobre substratos metálicos, cujo coeficiente Seebeck publicado é cerca de $26,5 \mu\text{V/K}$ ⁶⁹.

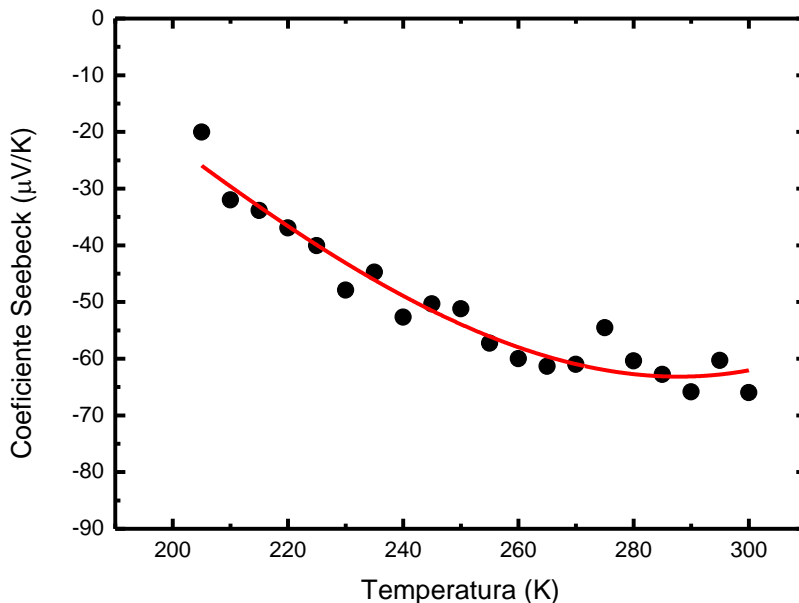


Figura 49: Coeficiente Seebeck de Bi_2Se_3 na fase hexagonal em função da temperatura de medida. A medida foi realizada gerando um gradiente de temperatura de aproximadamente 2°C ao longo da amostra.

Este resultado é comparável com valores obtidos por MBE de $-60 \mu\text{V/K}$ ^{122,144}. Estes valores elevados do coeficiente Seebeck encontrados em Bi_2Se_2 crescido em substrato de Si(100) em relação aos obtidos em amostras eletrodepositadas sobre substrato metálico (literatura) pode ser atribuída a melhoria nas propriedades cristalinas induzida pelo uso de substrato semiconductor monocristalino. A redução do coeficiente Seebeck em baixas temperaturas é típico de metais e semimetais e ocorre devido a diminuição da capacidade térmica do material. A linha vermelha mostra o ajuste polinomial de terceira ordem esperado para semimetais ou semicondutores degenerados¹⁹.

4.5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As amostras de Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica foram caracterizadas utilizando a configuração de medida transversal. Para a obtenção da resistência elétrica dos filmes finos foi utilizado o método de extração da resistência em série (Apêndice F). A resistividade elétrica apresentou comportamento termicamente ativado característico de semicondutores, com duas energias distintas de ativação 0,09 eV e 0,32 eV, em temperaturas baixas e próximas a ambiente, respectivamente. As energias de ativação são atribuídas a existência de níveis eletrônicos dentro do *gap* de energia, como indicado na Figura 50. Devido à falta de informações sobre a fase ortorrômbica do Bi_2Se_3 , os resultados podem ser comparados com os do composto Bi_2S_3 , que possui mesma estrutura cristalina e propriedades eletrônicas semelhantes. Em relação a monocristais de Bi_2S_3 ¹⁴⁵, que possuem resistividade elétrica de ordem de 200 $\Omega\cdot\text{cm}$, a resistividade elétrica dos filmes finos de Bi_2Se_3 é muito maior, cerca de $8,3\cdot 10^3 \Omega\cdot\text{cm}$. No entanto, filmes finos de Bi_2S_3 apresentam resistividade na ordem de $10^5 \Omega\cdot\text{cm}$ ¹⁴⁵⁻¹⁴⁷, que são maiores que os valores obtido para Bi_2Se_3 neste trabalho. As energias de ativação encontradas de 0,09 e 0,32 eV estão próximas as já relatadas para o Bi_2S_3 , de 0,085 eV e 0,41 eV^{36,145-147}. A presença de um nível com energia de ativação menor como 0,32 eV, para o Bi_2Se_3 , em relação ao de 0,41 eV, para o Bi_2S_3 , pode ser a causa para diferença de resistividade elétrica entre estes dois compostos Bi_2S_3 . Outro material similar ao Bi_2Se_3 é o Sb_2Se_3 que também possui valores próximos de energia de ativação de 0,53 eV¹⁴⁸.

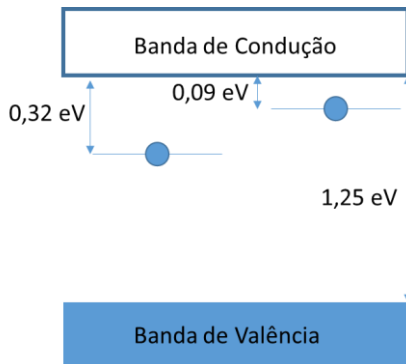


Figura 50: Diagrama de bandas e níveis de energia medidos para o Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica.

Para a fase hexagonal de Bi_2Se_3 (amostras obtidas por tratamento térmico) a resistividade elétrica medida está dentro do intervalo de valores encontrados usualmente em filmes finos policristalinos crescidos por técnicas baseadas em vácuo e em altas temperaturas^{29,50,51}. No entanto, o valor obtido é menor que o já relatado em trabalho utilizando eletrodeposição³⁰, fato explicado pelas melhorias estruturais induzidas pela utilização de substratos de Si(100). A resistividade apresentou comportamento de semiconductor degenerado, que assim como em outros trabalhos foi atribuído a alta concentração de defeitos pontuais^{27,117}. A utilização de potenciais de deposição mais negativos na fabricação das amostras faz com que a resistividade aumente e que o comportamento em relação a temperatura mude de crescente para decrescente. Estes efeitos nas propriedades elétricas gerados pela mudança do potencial de deposição não podem ser explicados por variações na densidade de portadores. O aumento da resistividade elétrica é atribuído a redução da mobilidade dos portadores de carga, como indicado na Figura 48(b), e que pode ocorrer devido ao aumento da quantidade de átomos de bismuto em antisítio de selênio quando o potencial de deposição é reduzido para valores mais negativos. A redução do potencial propicia a deposição do Bi_2Se_3 rico em bismuto, pois o bismuto tem potencial de redução mais negativo que o selênio. Os defeitos tipo antisítio de Bi induzem níveis anfotericos¹⁵, que aumentam consideravelmente a quantidade de defeitos ionizados e reduzem levemente a densidade de portadores.

4.6. CONCLUSÕES PARCIAIS

Na seção 4.3 mostramos com a utilização de diagramas simples de circuitos elétricos que a escolha adequada do substrato e do método de medida são fundamentais para a caracterização elétrica, termoelétrica, optoeétrica e magnetoelétrica de forma correta em filmes finos.

Mostramos que a fase ortorrômbica de Bi_2Se_3 eletrodepositada tem comportamento elétrico ativado termicamente, com valor de resistividade em temperatura ambiente na ordem de $10^4 \Omega\cdot\text{cm}$. As amostras obtidas apresentam duas energias de ativação distintas e atribuídas a níveis eletrônicos dentro do *gap* de energia. Estes resultados atestam o Bi_2Se_3 como candidato a aplicações futuras em células solares (DSSC^{79,103,104}). A fase ortorrômbica do Bi_2Se_3 pode ser considerada mais promissora que o composto Bi_2S_3 , que também é cotado como candidato para estas aplicações e que possui *gap* similar, mas a resistividade é maior que a do Bi_2Se_3 .

Os valores de resistividade elétrica e do coeficiente Seebeck obtidos para a fase hexagonal do Bi_2Se_3 eletrodepositado em Si(100) são respectivamente, menor e maior que os relatados para outras amostras eletrodepositadas^{69,100,107,108}, e são similares aos encontrados por técnicas mais ‘finas’ de deposição, como MBE¹²² ou PLD¹²⁵. Isto garante a aplicabilidade destes filmes finos em dispositivos termoelétricos como termogeradores. As amostras obtidas são policristalinas e com rugosidades altas, não sendo possível a obtenção de amostras com espessuras de apenas poucos nanômetros, necessárias para o estudo de propriedades isolantes topológicas.

Parte II - TEÓRICO

5. Conceitos Fundamentais

5.1. TEORIA DOS FUNCIONAIS DE DENSIDADE (DFT)

A teoria dos funcionais de densidade (DFT) consiste em um conjunto de equações quantum-mecânicas baseadas na densidade eletrônica ($n(\vec{r})$), cuja solução fornece o estado fundamental de um sistema quântico. DFT tornou-se um método muito utilizado para calcular a estrutura eletrônica de sistemas de muitos corpos, análogo a outros métodos como Hartree-Fock^{149,150}. Por utilizar parâmetros totalmente teóricos (sem nenhuma influência empírica) são considerados cálculos de primeiros princípios. Três diferenças principais diferem o DFT de outros métodos similares de cálculo de estrutura eletrônica, que são: (i) a teoria de DFT é uma forma exata de obter a estrutura eletrônica, onde as aproximações ficam limitadas a escolha dos funcionais e dos truncamentos das bases, contrário de outros métodos que são fundamentalmente aproximativos^{149,151}; (ii) a presença da interação de correlação entre os elétrons, em geral não tratadas em outros métodos¹⁵¹; (iii) a possibilidade de calcular sistemas com números elevados de átomos, >100, com baixo custo computacional comparado outros métodos, tornando viável o cálculo em sistemas grandes.

Esta teoria é fundamentada em dois teoremas propostos e demonstrados por P. Hohenberg e W. Kohn^{152,153}. O primeiro garante que o potencial elétrico, a que um sistema está submetido, pode ser unicamente determinado pela densidade eletrônica do estado fundamental. Já o segundo garante que a energia do estado fundamental é unicamente definida pela densidade eletrônica do estado fundamental. Através destes teoremas e de uma aproximação em um sistemas de muitos corpos não interagentes, W. Kohn e L. J. Sham propuseram uma equação similar à de Schroedinger, chamada de equação de Kohn-Sham (equação KS)^{149,151,152}, mostrada na equação 11 abaixo, que pode ser resolvida de modo auto-consistente para obter a solução que representa o estado fundamental de um sistema,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[n(\vec{r})] - \epsilon_j \right) \varphi_j(\vec{r}) = 0, \quad \text{Eq. 11}$$

onde $n(\vec{r})$ é a densidade eletrônica, $v(\vec{r})$ é o potencial elétrico nuclear, $v_{xc}[n(\vec{r})]$ é o chamado funcional de troca e correlação, $\varphi_j(\vec{r})$ é

Parte II: Teórica

uma função de onda fictícia, representando uma partícula com energia ϵ_j e chamado de orbital de Kohn-Sham. A densidade eletrônica é calculada a partir dos orbitais KS, como mostrado na equação 12, e $v_{xc}[n(\vec{r})]$ é o potencial de troca e correlação e é um funcional^k que depende unicamente da densidade eletrônica, como na equação 13. Este funcional é aproximado dentro de diferentes situações, como LDA^{154,155} e GGA^{149,151,156}. As equações 12 e 13 comentadas acima são:

$$n[\vec{r}] = \sum_j |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad \text{Eq. 12}$$

$$v_{xc}[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta [n(\vec{r})]} \quad \text{Eq. 13}$$

onde $E_{xc}[n(\vec{r})]$ é o funcional de troca e correlação.

Estas equações são resolvidas através de métodos autoconsistentes para uma densidade eletrônica inicial fornecida através de uma suposição (por exemplo a superposição das densidades eletrônicas atômicas), então são obtidos os potenciais elétricos e o hamiltoniano do sistema. Resolvendo a equação KS obtém-se uma nova densidade eletrônica (equação 12) que é misturada com a densidade eletrônica inicial e recomeça novamente o ciclo autoconsistente. Este procedimento é realizado até que a diferença entre a energia total do sistema em um ciclo e a energia total do ciclo anterior seja menor que um critério pré-determinado, garantindo a solução única do sistema^{151,153}.

Os funcionais de troca e correlação $E_{xc}[n(\vec{r})]$ (funcional XC) são fundamentais para a realização de cálculos precisos e condizentes com a realidade e determinam o nível de aproximação do método de DFT. Estes funcionais contêm implicitamente todas as informações sobre as interações de muitos corpos “não conhecidas” do sistema, como as interações quânticas entre elétrons, e podem ser divididos em duas partes independentes que são a interação de troca e a interação de correlação¹⁵¹. A forma mais simples de tratar este funcional é a aproximação de densidade local (LDA), na qual é assumido que o funcional depende apenas da densidade eletrônica local, que é igual a energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo^{151,152}. Esta aproximação usualmente leva a bons resultados, mas os parâmetros estruturais em

^k Funcional é uma função que transforma um espaço vetorial de funções em um corpo de escalares, ou mais usual, uma função de uma função.

sólidos (parâmetros de rede e distância de ligações) e o *gap* de energia são muitas vezes subestimados, enquanto que as energias de ligação são usualmente superestimadas^{153,157}. Outros tipos mais completos de funcionais são os de aproximação de gradiente generalizado, GGA, onde o funcionais XC contêm um termo local e mais um termo que depende do gradiente da densidade eletrônica. Embora os funcionais GGA tenham aprimorado os cálculos de primeiros princípios para alguns sistemas, alguns problemas continuam ocorrendo, como o cálculo de distâncias de ligação e parâmetros de rede que em alguns casos ficam superestimados. Existem diversas parametrizações de funcionais GGA, algumas totalmente teóricas, como PW91¹⁵⁸, PBE¹⁵⁹, rPBE¹⁶⁰, PBEsol¹⁶¹, AM05¹⁶² e outras semiempíricas como BLYP¹⁶³. A parametrização PBE é a mais difundida para cálculos de DFT em sólidos e recentemente foi corrigida para melhorar a precisão dos cálculos estruturais sendo chamada de PBEsol. Um terceiro tipo de funcional são os chamados híbridos, que misturam uma fração de funcional de troca exato de Hartree com os funcionais semilocais de troca e correlação^{149,151}. Estes funcionais híbridos permitem a correção de propriedades de estados excitados como o *gap* de energia e outras transições ópticas.

Outra aproximação usualmente tomada nos cálculos de DFT é a de pseudopotenciais^{151,153}, que tem como principal motivo a redução do custo computacional necessário para a realização dos cálculos. Nesta aproximação o potencial dos elétrons de valência é tratado integralmente, no entanto os elétrons mais internos dos átomos ('caroço') são tratados por potenciais mais suaves e que se igualam aos potenciais reais a partir de um raio de corte centrado no núcleo do átomo. Um método eficaz para gerar pseudopotenciais é o método PAW¹⁶⁴ (Projected Augmented Wave) que tem como princípio a separação da função de onda dos elétrons internos da função de onda dos elétrons de valência. As funções de ondas dos elétrons internos são geradas utilizando esfera muffin-tin¹⁵¹ e a dos elétrons de valência ondas planas. DFT vem sendo usada em diversos ramos da química e física, como o estudo de defeitos e dopantes em sólidos^{165,166}.

5.2. DEFEITOS PONTUAIS

Os defeitos em sólidos podem ser classificados em diferentes tipos, de acordo com extensão espacial. São eles, defeitos pontuais (dimensão zero), deslocamentos (unidimensionais), falhas de empilhamento ou contornos de grão (bidimensionais) e ainda defeitos estendidos

Parte II: Teórica

(tridimensionais). No entanto, neste trabalho será dado enfoque ao primeiro caso, os defeitos pontuais. Os defeitos com dimensão zero são imperfeições localizadas que ocorrem em um sítio da rede cristalina e são separados de outros defeitos semelhantes por pelo menos uma célula cristalina unitária do material que hospeda o defeito. Os principais tipos de defeitos pontuais são listados abaixo¹⁶⁷:

Vacância: Consiste em um sítio de rede vazio, onde deveria haver um átomo.

Intersticial: Consiste em um átomo extra em uma posição intermediária entre posições esperadas de átomos na rede.

Antisítios: Consiste em átomos de uma espécie ocupando a posição de átomos de outra espécie (substituição).

Frenkel: Consiste em um átomo deslocado do seu sítio natural para uma posição intersticial.

Schottky: Consiste em um par de vacâncias de espécies diferentes e com estados de oxidação opostos.

A existência de defeitos pontuais leva a um desdobramento dos níveis eletrônicos gerados pelas ligações pendentes deixadas pelos defeitos. Estes níveis podem estar ressonantes dentro das bandas de valência ou de condução ou ainda dentro do *gap* de energia, para o caso de semicondutores e isolantes. Os níveis eletrônicos que existem dentro do *gap* de energia podem ser classificados de acordo com sua ocupação (por elétrons) e pela proximidade das bandas de condução e valência. Quanto a ocupação, os níveis eletrônicos podem ser tipo aceitador, quando não estão carregados com elétrons, ou tipo doador, quando estão ocupados por elétrons^{15,17}. Os níveis devido a defeitos podem ser classificados em rasos (*shallow*) ou profundos (*deep*), de acordo com a proximidade do nível das bandas de condução ou de valência. Níveis eletrônicos rasos são aqueles que estão muito próximos da banda de condução no caso de níveis doadores, ou muito próximos a banda de valência no caso de níveis aceitadores. Estes níveis rasos podem ter seus elétrons facilmente promovidos (por flutuação térmica) as respectivas bandas mais próximas e agir como um portador de carga livre, aumentando o número de elétrons ou buracos e consequentemente a condutividade elétrica no semicondutor. Os outros tipos de níveis eletrônicos possíveis são os profundos, que ocorrem quanto os estados induzidos pelos defeitos ficam localizados próximos ao meio do *gap* de energia¹⁵. Estes níveis são gerados por orbitais extremamente localizados e que necessitam de muita energia para liberar seus elétrons ou buracos para as bandas de condução ou valência, respectivamente. Geralmente estes níveis eletrônicos agem como armadilhas de elétrons

ou de buracos, prendendo o nível de Fermi no meio do *gap* de energia e compensando os portadores de carga elétrica. Os semicondutores com altas concentrações de níveis profundos possuem alta resistividade elétrica e também comportamento elétrico ativado termicamente, isto é, resistividade elétrica diminui exponencialmente com a temperatura¹⁵. Este comportamento elétrico ativado também ocorre em semicondutores intrínsecos (sem dopantes e sem defeitos).

Atualmente a grande maioria dos trabalhos com foco no estudo de defeitos pontuais em semicondutores tem sido realizada utilizando métodos de primeiros princípios, como DFT^{166,168}. Se baseiam na solução das equações quantum-mecânicas do sistema para obter, entre outras, propriedades como conformação dos defeitos, distâncias de ligações, energias de formação e energias de transição. A metodologia consiste na utilização de supercélulas grandes o suficientes para simular os efeitos de diluição dos defeitos. A obtenção da energia de formação ocorre através da diferença entre a energia total da supercélula deficiente e da energia total da supercélula sem defeitos. Também podem ser estudadas condições de crescimento utilizando considerações termodinâmicas¹⁶⁶.

Os níveis de energia induzidos pelos defeitos podem ser encontrados com métodos de primeiros princípios através do cálculo da energia de transição termodinâmica. Para isso, supercélulas contendo diversas células unitárias são simuladas em diferentes estados de carga elétrica, isto é, com diferentes quantidades de cargas elétricas adicionadas ou removidas da supercélula^{168,169}. A energia de transição é obtida da diferença das energias totais entre supercélulas com cargas elétricas diferentes. Outra forma de se obter a energia de transição é encontrar o nível de Fermi para que dois estados de carga elétrica diferentes tenham mesma energia de formação. A energia de transição consiste na quantidade de energia para que um elétron seja promovido termodinamicamente a um nível excitado e relaxado.

Na Figura 51(a) é mostrado um diagrama típico de energia de formação de defeitos, utilizando supercélulas carregadas eletricamente e em função da energia de Fermi dentro do *gap* de energia do semicondutor (para o composto PbO¹⁷⁰). A energia de formação dos defeitos carregados varia linearmente com a energia de Fermi e a inclinação da reta é a quantidade de carga elétrica no defeito. Para defeitos neutros a energia de formação não depende da energia de Fermi. Os pontos do eixo x onde ocorrem intersecções entre as energias de formação de distintos estados de cargas de um mesmo defeito é a energia de transição termodinâmica. Por exemplo a linha azul na Figura 51(a),

Parte II: Teórica

referente ao defeito de um oxigênio intersticial, para energias de Fermi entre zero (topo da BV) e 0,9 eV o estado de carga neutro (linha contínua) tem energia de formação menor, e portanto é mais provável, que o estado de carga -2 (linha pontilhada). Para energias de Fermi maiores que a energia de transição termodinâmica, isto é, 0,9 eV, o estado de carga -2 (agora linha contínua) passa a ter energia de formação menor que o estado de carga neutro (agora linha pontilhada) defeito é mais estável na configuração de carga neutra. Este defeito é um aceitador profundo, pois pode ser carregado com elétrons, liberando buracos na banda de valência, no entanto a energia necessária para promover esta transição é alta. No gráfico da Figura 51(a) outros defeitos são apresentados, como as vacâncias de oxigênio, que geram níveis doadores profundos.

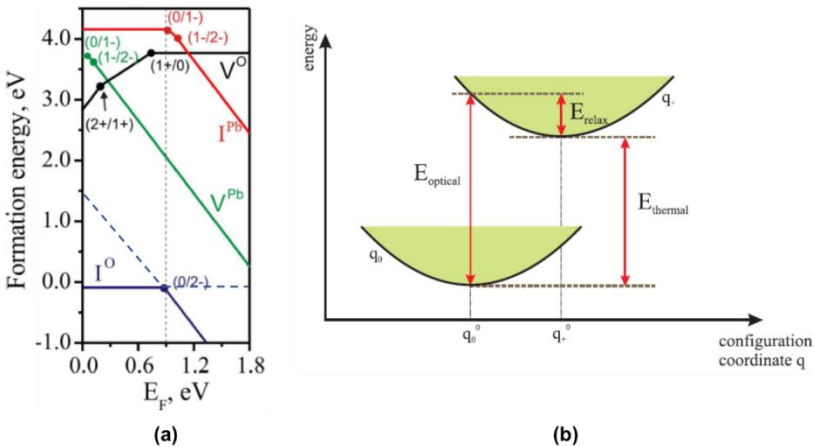


Figura 51: Em (a) diagrama de energia de ativação em função da energia de Fermi (adaptado¹⁷⁰) e em (b) diagrama de configuração de coordenação (adaptado¹⁶⁷).

No cálculo da energia de formação, para que os resultados possam ser comparados com energias de ionização térmicas observadas experimentalmente é fundamental que as supercélulas de cada defeito e cada estado de carga sejam devidamente relaxadas para as posições de equilíbrio. Caso contrário, sem a relaxação, os níveis eletrônicos teóricos deveriam ser comparados com as energias de excitações obtidas em experimentos ópticos¹⁶⁶⁻¹⁶⁸. Na Figura 51(b) é mostrado um diagrama de configuração de coordenação, que mostra a energia total do defeito em função da configuração de carga elétrica¹⁶⁷, no qual pode ser entendido a

origem desta diferença entre experimentos elétrico e ópticos. Na figura está representando o aumento da energia total quando um defeito passa da configuração de carga de equilíbrio q_0 para q_+ , nesta transição o defeito perde um elétron, que pode ocorrer via a ionização térmica ou absorção de um fóton. Se a transição ocorrer devido a absorção de um fóton, a emissão (decaimento) ocorre em tempos muito rápidos, privando o sistema do tempo necessário para relaxar a estrutura do defeito. Desta forma, a energia medida nos experimentos de absorção ou luminescência será a energia E_{optical} indicada na Figura 51(b). Caso a transição ocorra via a ionização térmica, que é um processo termodinâmico de equilíbrio e portanto têm escalas de tempo muito maiores, permitindo que a estrutura do defeito relaxe, reduzindo a energia total e consequentemente a reduzindo a energia que é obtida nos experimentos de transporte, chamada de E_{relax} na Figura 51(b).

6. Comparação das Propriedades Eletrônicas das Fases Hexagonal e Ortorrômbica de Bi_2Se_3

6.1. INTRODUÇÃO

A grande parte dos trabalhos envolvendo a estrutura eletrônica do Bi_2Se_3 na fase hexagonal tem como foco o estudo de propriedades de isolantes topológicos. Estes trabalhos seguem duas linhas de desenvolvimento, uma que consiste no estudo teórico de Bi_2Se_3 dopado com outros elementos^{171,172}, para diversos fins. E outra linha que busca estudar os efeitos eletrônicos superficiais deste composto^{132,133}, inclusive mediante dopagem^{173,174}. Diferentemente do caso experimental, a pesquisa teórica das propriedades eletrônicas do Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica tem sido mais explorada, com alguns trabalhos publicados^{26,34,35}. Esta maior quantidade de informações disponível é motivada pela possibilidade de aplicação do Bi_2Se_3 na fabricação de novos dispositivos fotovoltaicos sensibilizados por corante³⁴ e também em fotocatalise de hidrogênio⁸⁰.

A principal essência da estrutura eletrônica do Bi_2Se_3 na fase hexagonal é a inversão do *gap* de energia devido ao forte acoplamento spin-órbita. Zhang, et al.³², demonstraram que aumentando (artificialmente) a força do acoplamento spin-órbita, o *gap* de energia do Bi_2Se_3 em fase hexagonal reduz. Com cerca de 60% do total da interação spin-órbita sendo considerada o *gap* é zero (no ponto Γ). Aumentando ainda mais esta interação, são encontrados valores negativos para o *gap* de energia, isso indica que as bandas de valência e condução passam a ser formadas (considerando o total do acoplamento spin-órbita), por orbitais 6p de bismuto (cuja paridade dos orbitais é +, ou par) e por orbitais 4p de selênio (com paridade -, ou impar), respectivamente. Na Figura 52(a) é mostrado um diagrama de bandas para o Bi_2Se_3 em fase hexagonal, no qual pode ser visto no ponto Γ , que o topo da banda de valência apresenta caráter de banda de condução, enquanto que, a base da banda de condução apresenta caráter de banda de valência, indicando a inversão do *gap* de energia e a fase topológica do composto. Na Figura 52(b) é mostrado um diagrama de bandas de energia de uma superfície de Bi_2Se_3 (001) em fase hexagonal, onde podem ser vistas as bandas superficiais cruzando o meio do *gap* de energia, com dispersão praticamente linear. O cálculo de bandas de energia em superfícies tem sido outro método bastante utilizado para identificar isolantes topológicos.

Parte II: Teórica

As pesquisas teóricas na área dos isolantes topológicos têm avançado mais rapidamente em comparação com as experimentais, sendo propostos diversos efeitos magnetoelétricos¹⁷⁵⁻¹⁸¹, isto é, efeitos devido ao acoplamento entre carga e spin. Entretanto, poucos destes efeitos obtiveram comprovação experimental, reforçando a importância da busca por experimentos de transporte de carga e spin nestes novos materiais.

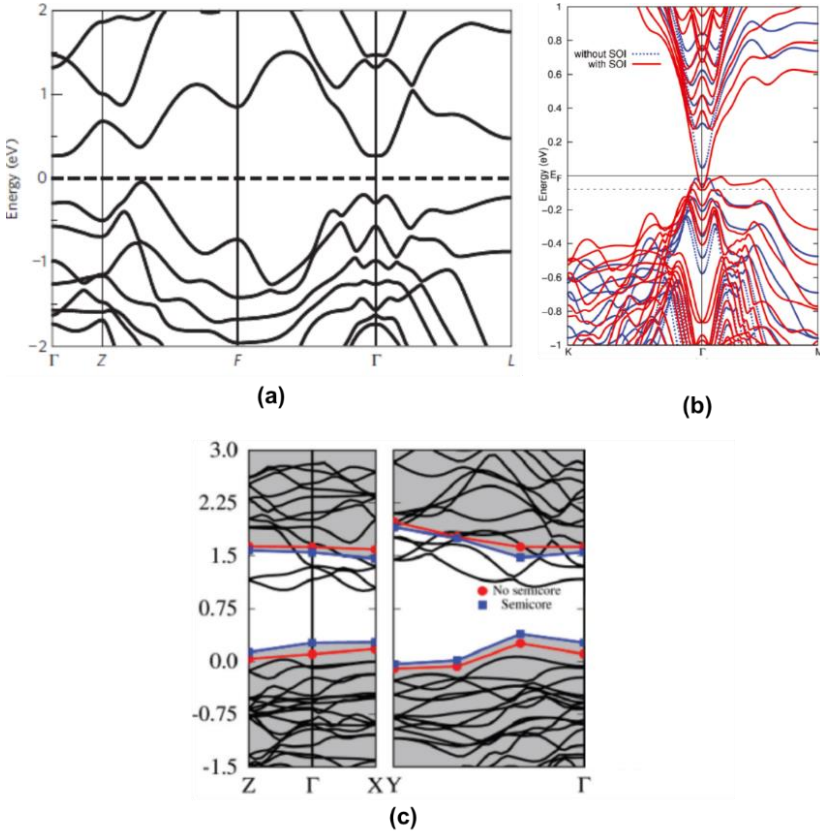


Figura 52: Em (a) é mostrado o diagrama de bandas de energias da fase hexagonal do Bi_2Se_3 (figura adaptada³⁵) e em (b) o diagrama de bandas de energia de uma superfície de Bi_2Se_3 (figura adaptada¹⁸²). Em (c) é mostrado o diagrama de bandas de energias do Bi_2Se_3 em fase ortorrômbica (figura adaptada³⁴).

Recentemente foi mostrado, dentro do escopo de cálculos de primeiros princípios com DFT, que a utilização de funcionais de troca e correlação locais e semilocais não são suficientes para calcular com precisão o *gap* de energia de semicondutores com estrutura ortorrômbica (Pnma) como o Bi_2S_3 e o Bi_2Se_3 ^{26,34,35,106}, subestimando os valores experimentais. Correções utilizando métodos de quasi-partículas como o GW ³⁴ foram propostas para corrigir estes problemas, alcançando um valor coerente com o esperado para o caso do Bi_2S_3 , e o valor relativamente baixo de 0,9 eV para o caso do Bi_2Se_3 . Medidas realizadas neste trabalho mostraram que o valor do *gap* dever ser próximo a 1,2 eV, sugerindo a necessidade de outros métodos para o cálculo do *gap* de energia deste composto. Na Figura 52(c) é apresentado um diagrama de bandas em um esquema de pontos de simetria reduzidos. Neste diagrama são mostradas as bandas calculadas com funcionais de troca e correlação locais (linhas pretas) e também as correções de quasi-partículas (pontos vermelhos e azuis), indicando que a utilização de GW não altera significativamente a formação do *gap* de energia. Outros dois trabalhos recentes têm foco no cálculo das propriedades elásticas³⁵ e ópticas¹⁰⁶ e mostram que a fase ortorrômbica é mais resistente a deformações que a fase hexagonal¹⁸³, comparando propriedades como módulo volumétrico (bulk modulus) e constantes elásticas. Para o cálculo de futuras propriedades eletrônicas e ópticas envolvendo estados excitados é necessário definir métodos mais precisos para o cálculo do *gap* de energia.

6.1.1. Objetivos e Motivações

O objetivo desta parte do trabalho é estudar a estrutura eletrônicas do Bi_2Se_3 nas fases hexagonal e ortorrômbica. As etapas necessárias para a realização desta parte do trabalho são listadas abaixo:

- Determinar a influência do acoplamento spin-órbita nos cálculos da estrutura eletrônica do Bi_2Se_3 nas fases hexagonal e ortorrômbica.
- Determinar os funcionais de troca e correlação adequados para a realização dos cálculos computacionais em Bi_2Se_3 nas fases hexagonal e ortorrômbica.
- Determinar os parâmetros estruturais e o *gap* de energia das duas fases estruturais de Bi_2Se_3 .

Parte II: Teórica

- Determinar as constantes elásticas e entender os efeitos que ocorrem nas propriedades eletrônicas devido a uma tensão linear na estrutura cristalina da fase ortorrômbica do Bi_2Se_3 .

As duas principais motivações deste trabalho são: a determinação dos parâmetros computacionais, estruturais e eletrônicos necessários para futuros estudos computacionais do Bi_2Se_3 . E também entender e comparar as estruturas eletrônicas destas duas fases de Bi_2Se_3 , permitindo a explicação dos fenômenos observados experimentalmente.

6.2. METODOLOGIA

6.2.1. Métodos e Procedimentos

Métodos Teóricos: Os cálculos de primeiros princípios foram baseados na Teoria dos Funcionais de Densidade (DFT)^{149,151-153}. Foram utilizados funcionais de troca e correlação do tipo LDA (Aproximação de Densidade Local)^{151,152,154,155}, GGA (Aproximação de Gradiente Generalizado)¹⁵¹ e Híbridos¹⁵¹. As parametrizações escolhidas para os funcionais foram:

LDA: PZ81 (Perdew-Zunger)¹⁵⁵

GGA: PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)¹⁵⁹ e PBEsol (Perdew-Burke-Ernzerhof modificado)¹⁶¹.

Híbrido: HSE06 (Heye-Scuderia-Ernzerhof)^{184,185}

Para a descrição dos potenciais atômicos foram utilizados pseudopotenciais cuja interação entre os elétrons das camadas internas (*core electrons*) com os elétrons de valência foi tratada utilizando o método PAW¹⁶⁴ (Projector Augmented Waves). Foi utilizado um pseudopotencial (PP) para o selênio e dois para o bismuto, um com núcleo fechado e outro com núcleo semi-fechado (semicore ou caroço-aberto), cuja configuração eletrônica dos átomos são:

Se - [Ar-3d¹⁰]4s²4p⁴ (6 elétrons de valência).

Bi - [Xe-4f¹⁴5d¹⁰]6s²6p³ (Núcleo fechado - 5 elétrons de valência).

Bi-d - [Xe-4f¹⁴] 5d¹⁰6s²6p³ (Núcleo semi-fechado - 15 elétrons de valência).

onde os orbitais incluídos dentro dos colchetes pertencem as camadas eletrônicas internas (caroço).

Métodos Computacionais: Os cálculos foram realizados com o pacote comercial de simulação VASP (Vienna Ab initio Simulation Package)¹⁸⁶, o qual fornece seus próprios pseudopotenciais devidamente certificados. A descrição dos orbitais é realizada com expansão em base de ondas planas e a interação com as células vizinhas é tratada com condições de contorno periódicas. A energia total, densidade de estados e outros parâmetros são obtidos através de integrais no espaço recíproco que necessitam de uma discretização da primeira zona de Brillouin, chamada de grade. Esta grade é obtida automaticamente utilizando o método de Monkhorst-Pack¹⁸⁷.

Abaixo estão listados os principais parâmetros utilizados para a realização dos cálculos computacionais:

Energia de truncamento das funções de onda: Foram utilizados os valores de 400 eV para relaxação total das células com os

Parte II: Teórica

pseudopotenciais de Se e Bi (com núcleo fechado) e 500 eV para relaxação total das células com os pseudopotenciais Se e Bi-d (com núcleo aberto). Para os cálculos de energia total, densidades de estados (DOS) e bandas de energias foram utilizados os valores de 240 eV para os pseudopotenciais Se e Bi e 400 eV para os pseudopotenciais Se e Bi-d.

Discretização do espaço recíproco: Para os cálculos em células de Bi_2Se_3 na fase hexagonal (15 átomos), os testes mostraram que uma grade de $12 \times 12 \times 4$ (576 pontos K ou 164 pontos K irredutíveis) levam a resultados com precisão de convergência da energia total menores que 5.10^{-5} eV/átomo. Para as células de Bi_2Se_3 em fase ortorrômbica (20 átomos) foi utilizado uma grade de $4 \times 12 \times 4$ (192 pontos K ou 63 pontos irredutíveis) que também leva a precisões de convergência da energia total da ordem de 5.10^{-5} eV/átomo. Todas as grades utilizadas são centradas no ponto gama (zero)

Critério de convergência autoconsistente: Os critérios utilizados nos ciclos autoconscientes para convergência das energias totais foram: 10^{-5} eV para a relaxação iônica e 10^{-6} eV para os cálculos de energia total.

Cálculo das cargas nos sítios atômicos: Para a análise de Bader¹⁸⁸, as cargas elétricas em cada sítio foram calculadas dentro de uma esfera muffin-tin¹⁵¹ cujo raio atômico utilizado para a bismuto foi 1,635 Å e para o selênio foi 1,164 Å.

Otimização das células: As relaxações dos parâmetros de rede das células com defeitos tiveram como critério de convergência de força valores menores que 0,01 eV/Å. O método utilizado para a relaxação foi algoritmo de gradiente conjugado e todas as relaxações foram realizadas com cálculos polarizados em spin (colineares).

6.2.2. Testes

Na Figura 53 é mostrado o teste de pontos K para a célula de Bi_2Se_3 hexagonal, no gráfico da energia total em função da quantidade de pontos K. Este teste foi realizado com uma célula hexagonal cujo eixo basal (parâmetro de rede 'c') é cerca de 7 vezes mais longo que os eixos da base (parâmetro 'a'). A linha azul é apenas um guia para os olhos. O aumento do número de pontos K faz com que a energia total da célula sature em torno de -60,4288 eV, no entanto a utilização de grades com tamanhos menores como 164 pontos ($12 \times 12 \times 4$) resulta em energia total de -60,4292 eV, que simboliza uma precisão de cerca de 4.10^{-5} eV/átomo. A utilização de grades assimétricas que contenham maiores

quantidades de repartições nos eixos do plano (x e y) levam a bons resultados para números de pontos K muito menores.

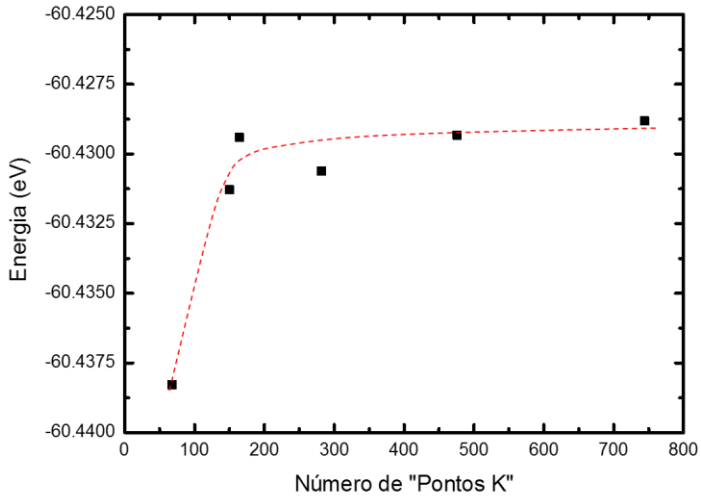


Figura 53: Energia total de uma célula calculado utilizando diferentes grades de pontos K.

6.3. RESULTADOS

Os resultados obtidos acerca das propriedades estruturais e eletrônicas utilizando cálculos de primeiros princípios são apresentados abaixo e divididos em duas seções. A primeira dedicada apenas a fase hexagonal do Bi_2Se_3 e a segunda dedicada a fase ortorrômbica.

6.3.1. Fase Hexagonal

Na Figura 54 é mostrada a estrutura utilizada para obter as propriedades estruturais e eletrônicas do Bi_2Se_3 . Como introduzido na seção 2.1, o seleneto de bismuto tem uma estrutura hexagonal cuja célula unitária é formada por 15 átomos que se empilham em diferentes configurações. O empilhamento de 5 camadas na ordem Se1-Bi-Se2-Bi-Se1 forma uma CQ e as distâncias características desta estrutura são ‘a’ parâmetro de rede, ‘b’ distância entre Se1-Bi, ‘b’ distância entre Bi-Se2 e ‘bi’’ que é a distância entre Se1 de CQ consecutivas.

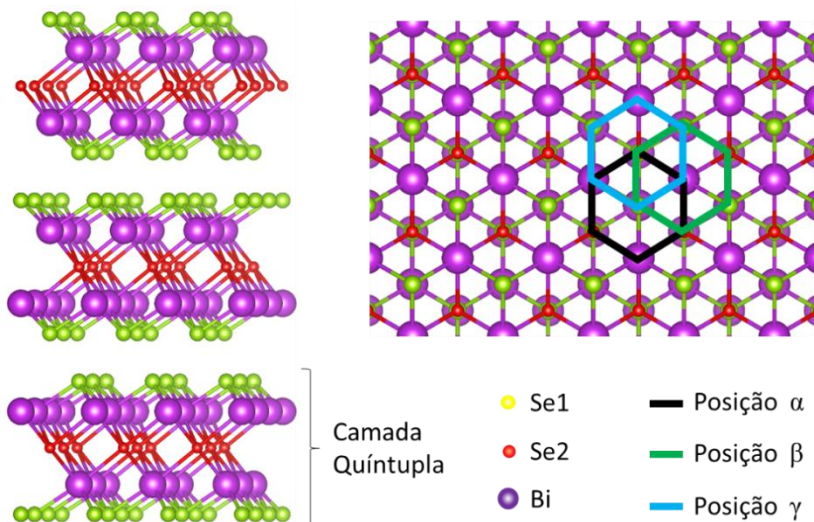


Figura 54: À esquerda é mostrada a estrutura transversal do Bi_2Se_3 em fase hexagonal, onde é indicada a camada quintupla (CQ). À direita é mostrada a estrutura do plano basal da estrutura hexagonal. Os três hexágonos são para os três possíveis empilhamentos de átomos.

A ordem do empilhamento segue sempre $\alpha\beta\gamma\alpha\beta\gamma\alpha\dots$, como mostrado na Figura 54, na imagem da direita. Os selênios dos extremos da CQ (ou Se1) se ligam fracamente aos Se1 de outras CQ, por interação de vdW. Estes sítios de selênio possuem simetria piramidal trigonal, com três ligações equidistantes de 2,862Å dos átomos de bismuto, como listado na Tabela 1. Os átomos de bismuto ficam posicionados em sítios com simetria trigonal antiprismática com três primeiros vizinhos mais próximos de Se1 à distância de 2,862 Å e segundos vizinhos mais próximos de Se2 a distâncias de 3,0669 Å. Os Se2 ficam localizados em sítios com simetria trigonal antiprismática, com seis átomos de bismuto como vizinhos mais próximos e localizados a 3,0669 Å de distância.

Tabela 1: Simetrias, distância de primeiros vizinhos e carga elétrica no sítio atômico para o Bi_2Se_3 em fase hexagonal. Valores de distância experimentais¹⁸⁹ e cargas de ‘Bader’ foram obtidas em cálculos utilizando os parâmetros experimentais (apenas orbitais p foram considerados).

Átomo	#	Simetria	NPV	d Bi-Se (Å)	Carga de Bader
Bismuto	2	Trigonal Antiprismático	3+3	2,862; 3,0669	0,676
Selênio 1	2	Piramidal Trigonal	3	2,862	0,628
Selênio 2	1	Trigonal Antiprismático	6	3,0669	0,636

Na Tabela 1 são mostradas as cargas de ‘Bader’, que são as cargas eletrônicas localizadas em uma esfera ao redor de um átomo. O valor mostrado da carga consiste na carga total localizada no sítio atômico e normalizada pelo número de elétrons de valência do átomo. Esta carga indica que os elétrons são levemente mais confinados nos sítios de Se2 que nos sítios de Se1.

A influência da utilização de pseudopotenciais com núcleo fechado ou núcleo semi-fechado é mostrada na Figura 55(a) e 55(b). Para a realização dos cálculos, as células de Bi_2Se_3 foram totalmente relaxadas até que a energia total fosse mínima. Os resultados obtidos da otimização estrutural são mostrados na Tabela 2. As densidades de estados mostram que a utilização do acoplamento spin-órbita altera significativamente as propriedades eletrônicas do composto. Comparando-se as densidades de estados de cálculos com PP de núcleo fechado e semi-fechado não são identificadas alterações significativas, indicando que os orbitais adicionais no PP semi-fechado não são relevantes para a valência do Bi_2Se_3 . A utilização de PP semi-fechado

Parte II: Teórica

também não gera alterações relevantes nos parâmetros estruturais do sistema, como é mostrado na Tabela 2, com variações menores que 0,05% para parâmetro de rede relaxado com os diferentes PP.

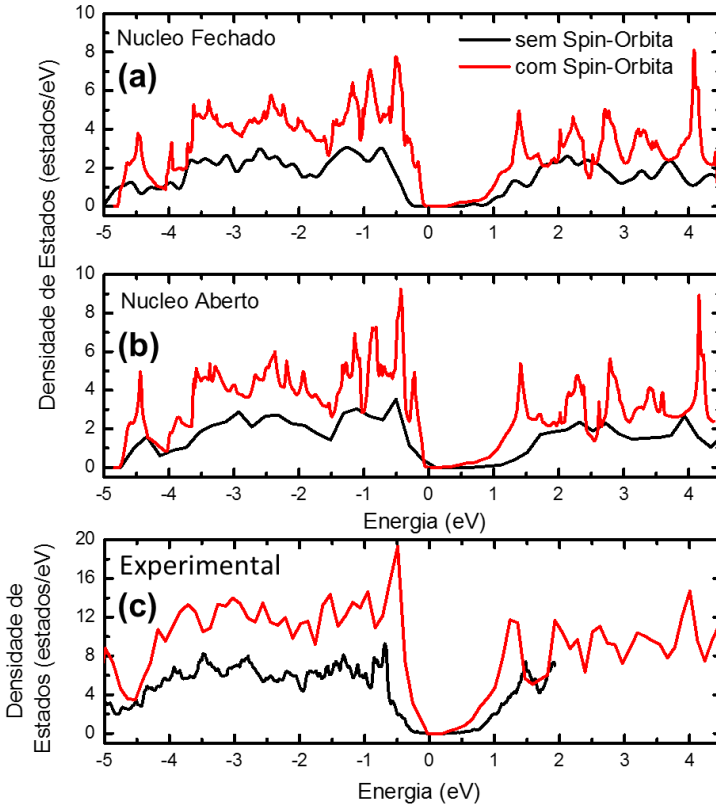


Figura 55: Densidade de estados calculadas com: (a) Pseudopotenciais cujo núcleo (*core electrons*) é fechado e com (curva preta) e sem (curva vermelha) utilização de acoplamento spin-órbita. Em (b) para pseudopotenciais com núcleo é semi-fechado e em (c) com núcleo fechado e parâmetros de rede experimentais.

Na Figura 55(c) é mostrada a densidade de estados para uma célula utilizando os parâmetros estruturais obtidos experimentalmente e PP com núcleo fechado (os parâmetros experimentais empregados no cálculo também estão descritos na Tabela 2). Novamente o acoplamento spin órbita promove alterações significativas na DOS, indicando que é

uma interação fundamental para a simulação das propriedades eletrônicas do Bi_2Se_3 . Na Tabela 2 são mostrados os parâmetros de rede otimizados com os diferentes PP, com e sem acoplamento spin-órbita e também os *gaps* de energias calculados. O valor esperado experimental é próximo a de 0,35 eV. Utilizando os parâmetros de rede relaxados, tanto com núcleo fechado como com semi-fechado os valores calculados do *gap* de energia giram em torno de 0,16 eV no ponto gama, que é inferior ao encontrado experimentalmente. No entanto, a utilização dos parâmetros experimentais corrige parcialmente este problema, levando a valores de *gap* de energia para 0,27 eV.

Tabela 2: Parâmetros de rede e *gap* de energia para cálculos utilizando e não o acoplamento spin-órbita e pseudopotenciais com núcleo fechado e semi-fechado.

Núcleo	Parâmetro de Rede	Spin-Órbita	a (Å)	c (Å)	E_g (eV)
Fechado	Relax.	Sem	4,18752	31,29364	0,20
Fechado	Relax.	Com	4,19797	30,59731	0,12
Semi-fechado	Relax.	Sem	4,19297	30,69592	0,20
Semi-fechado	Relax.	Com	4,19940	30,78547	0,16
Fechado	Experimental ¹⁸⁹	Sem	4,13549	28,61499	0,18
Fechado	Experimental ¹⁸⁹	Com	4,13549	28,61499	0,27

Utilizando PP com núcleo semi-fechado, acoplamento spin-órbita e parâmetros estruturais experimentais (condições determinadas acima) foram obtidas as densidades de estados locais que são mostradas na Figura 56. Na Figura 56(a) foram colocadas as densidades de estados total e parcial para o Bi_2Se_3 , com os elétrons de valência agrupados em quatro grupo de bandas separadas por três *gaps* de energia. A primeira, em torno de -13 eV é composta essencialmente por orbitais 4s dos átomos de selênio e a segunda em -10 eV é composta por orbitais 6s dos átomos de bismuto. A terceira e a quarta são as bandas de valência e condução, que estão preenchidas por elétrons dos orbitais atômicos 4p e 6p dos átomos de selênio e bismuto, respectivamente. A banda de valência é altamente dominada por orbitais ‘p’ do selênio, enquanto a banda de condução é dominada igualmente por orbitais ‘p’ do selênio e do bismuto. Na Figura 56(b) é uma ampliação da região próxima ao *gap* de energia das bandas de condução e valência, onde os orbitais ‘p’ foram abertos nas componentes px, py e pz. Na Figura 56(c) é mostrado um

Parte II: Teórica

diagrama indicando a formação do *gap* de energia a partir dos orbitais atômicos.

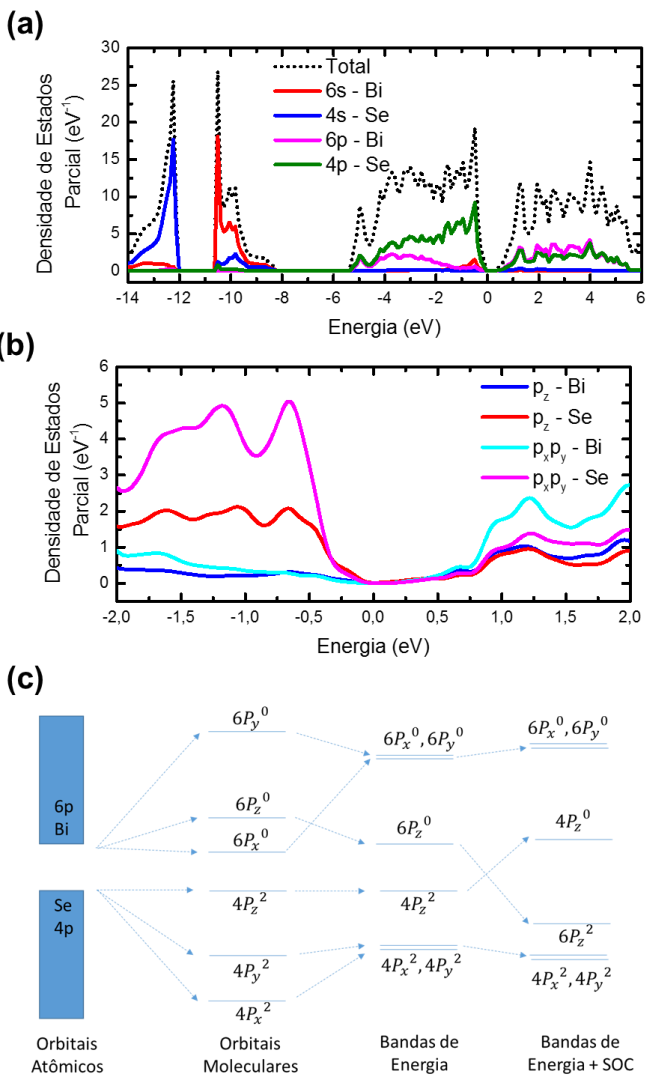


Figura 56: Em (a) é mostrada a densidade de estado parcial para o Bi_2Se_3 e em (b) ampliação da densidade de estados na região próxima do *gap*. Em (c) é mostrado um diagrama da formação das bandas de energia a partir dos orbitais atômicos.

O diagrama é montado levando em consideração a contribuição majoritária de cada orbital no ponto Γ e os dados referentes a configuração ‘orbitais moleculares’ foram obtidos simulando apenas uma molécula de Bi_2Se_3 isolada (sem relaxação).

Duas particularidades são notórias, primeira que as bandas de valência e condução, a partir da adição do campo cristalino e formação das bandas de energias, são formadas por orbitais p_z de selênio e bismuto, respectivamente. Segundo, que a inclusão do acoplamento spin-órbita induz a inversão do topo da banda de valência com a base da banda de condução, como esperado de isolantes topológicos³².

Na Figura 57(a) é mostrado o diagrama de bandas para o Bi_2Se_3 (com acoplamento spin-órbita) e na Figura 57(b) é mostrada a primeira zona de Brillouin e os pontos de alta simetria do sistema. No caso sem a interação spin-órbita, o *gap* de energia é direto e localizado no ponto Γ com valor de 0,18 eV. Para as bandas de energias calculadas com acoplamento spin-órbita, o *gap* de energia deixa de ser direto e passa a ser indireto com valor de 0,27 eV. O *gap* de energia direto no ponto Γ é igual a 0,35 eV, que é exatamente o valor observado experimentalmente. Outro aspecto interessante do diagrama de bandas poder ser visto no ponto Γ , onde a banda de valência apresenta curvatura positiva, característica da inversão das bandas de valência e condução.

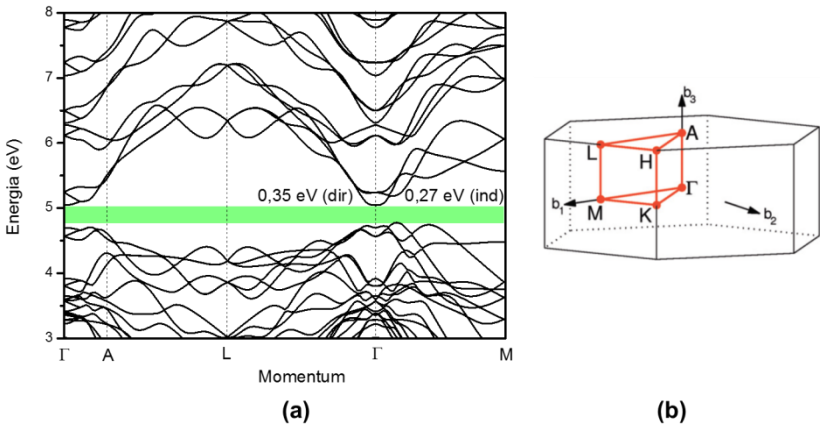


Figura 57: Em (a) diagrama de bandas de energia do Bi_2Se_3 nos pontos de simetria $\Gamma - A - L - \Gamma - M$ e em (b) ilustração da primeira zona de Brillouin contendo os pontos de alta simetria (imagem adaptada¹⁹⁰).

Parte II: Teórica

6.3.2. Fase Ortorrômica

Na Figura 58(a) é mostrada a célula unitária da estrutura cristalina do Bi_2Se_3 na fase ortorrômica. Esta estrutura tem três diferentes parâmetros de rede ‘a’, ‘b’ e ‘c’, cujos valores experimentais relatados são 11,83, 4,09 e 11,62 Å^{26,191}. As duas principais diferenças da fase ortorrômica em relação a fase hexagonal do Bi_2Se_3 é a impossibilidade de construir a célula unitária através do empilhamento de planos independentes de selênio e bismuto e a existência de dois bismutos não equivalentes. O Bi_2Se_3 possui um agrupamento de duas em duas moléculas (Bi_4Se_6) que se separam umas das outras por uma região vazia e que se desenvolvem ao longo da direção [010] como é mostrado na Figura 58(b), formando colunas moleculares.

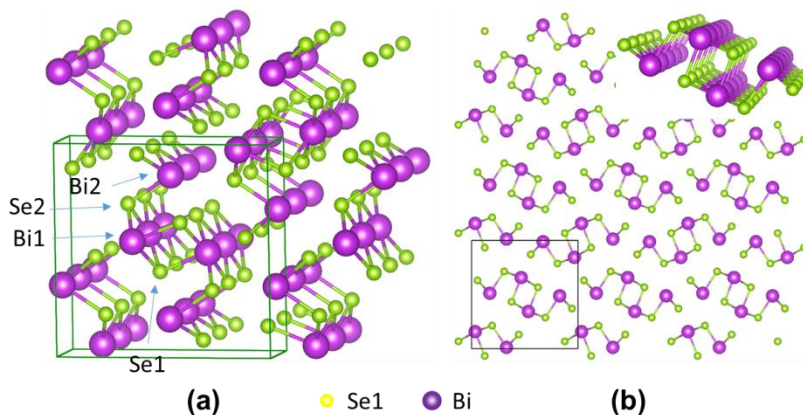


Figura 58: Imagens ilustrativas da estrutura cristalina do Bi_2Se_3 em sua fase ortorrômica. Em (a) célula unitária da estrutura, indicando os selênios e bismutos não equivalentes. Em (b) imagem da face (010) evidenciando a formação de colunas moleculares e a imagem inserida mostra a visão tridimensional da coluna.

Os átomos de bismuto indexados como Bi1, indicados na Figura 58(a), ficam localizados em sítios com simetria piramidal quadrada possuindo um primeiro vizinho, dois segundos vizinhos e dois terceiros vizinhos cujas distâncias são mostradas na Tabela 3. Os átomos de bismuto indexados como Bi2 possuem sítios com simetria octaédrica distorcida cuja distância dos vizinhos mais próximos varia de 2,828 Å a 3,103 Å, como indicado na Tabela 3. Comparando os comprimentos das ligações e o número de coordenação com a fase hexagonal, nota-se que a

fase ortorrômbica tem ligações mais curtas e menores números de coordenação. A distância entre bismutos mais próximos também diminui em relação a fase hexagonal, sendo 4,102 Å, no entanto esses sítios possuem apenas dois primeiros vizinhos. Os dois selênios Se1 e Se2 são encontrados em sítios com simetrias piramidais quadrada e triangular, respectivamente.

Tabela 3: Simetria de cada sítio, número de primeiros vizinhos, distância de primeiros vizinhos e carga de Bader para cada átomo não equivalente do Bi_2Se_3 . As distâncias e as cargas foram obtidas de cálculos de uma estrutura otimizada utilizando PP com parametrização PBEsol.

Átomo	#	Simetria	NPV	d Bi-Se (Å)	Q_{Bader}
Bismuto 1	1	Piramidal Quadrada	1+2+2	2,7564; 2,8516; 3,0819	0,703
Bismuto 2	1	Octaédrica Distorcida	2+1+1+2	2,8281; 2,8862; 3,0232; 3,1030	0,698
Selênio 1	1	Piramidal Quadrada	1+2+2	2,7564; 3,0819; 3,1030	0,633
Selênio 2	2	Piramidal Trigonal	2+1	2,8516; 2,8862	0,631

A análise de Bader, das cargas elétricas em uma esfera em torno do átomo, apresentada na Tabela 3, indica que os átomos em sítios piramidais quadrados têm densidade eletrônicas levemente mais localizada que os outros sítios. Comparando com as cargas de Bader obtidas para a fase hexagonal nota-se que para os selênios não há variações relevantes. No entanto, os bismutos da fase ortorrômbica têm cerca de 0,025 de carga a mais que a fase hexagonal, isto pode indicar maior dificuldade em transferência de carga de um sítio para outro.

Para a obtenção de propriedades eletrônicas corretas e também para futuros cálculos de defeitos nativos é necessário encontrar o funcional ideal que melhor representa as propriedades estruturais e eletrônicas para o Bi_2Se_3 , comparados a experimentos ópticos e estruturais. Para isso uma série de funcionais de troca e correlação foram testado. Na Figura 59(a) e 59(b) são mostradas as densidades de estados calculadas com os diferentes funcionais e na Tabela 4 são resumidos os parâmetros de rede e *gap* de energia obtidos para cada funcional. O *gap* de energia para o Bi_2Se_3 em fase ortorrômbica não possui relatos experimentais e outros trabalhos teórico estimaram valores na ordem de

Parte II: Teórica

0,9 eV^{26,34}, no entanto neste trabalho foi obtido um valor experimental para o *gap* de energia em torno de 1,2 eV.

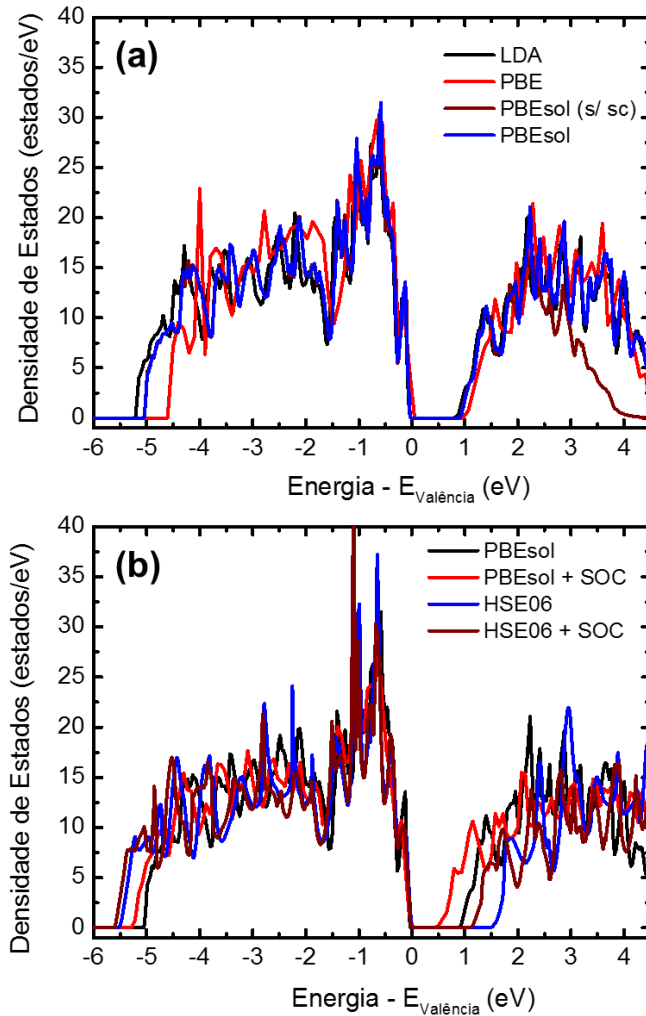


Figura 59: Densidade de estados para o Bi_2Se_3 com diferentes funcionais (a) e também com adição de acoplamento spin-órbita e funcionais híbridos (b).

Na Figura 59(a) são mostradas as densidades de estados para três diferentes funcionais. Os funcionais LDA e PBEsol apresentam estrutura eletrônica semelhantes e diferem levemente da densidade de estados

obtida para o funcional PBE, principalmente em energias entre -5 eV a -3 eV. A utilização de PP com núcleo fechado (indexado com s/ sc no gráfico da Figura 59(a)) apresenta mesmas características que o PP com núcleo semi-fechado até aproximadamente 3 eV, quando para energias mais altas os dois diferem fortemente. Os *gaps* de energia calculados para os funcionais LDA, PBE e PBEsol foram respectivamente 0,79 eV, 0,96 eV e 0,85 eV e estão ligeiramente subestimados em relação aos valores obtidos experimentalmente. Os valores de parâmetros de rede calculado, mostrado na Tabela 4, para a parametrização PBE estão muito longe dos valores esperados experimentais^{26,191}, apresentando alongamento dos parâmetros ‘a’ e ‘b’. Para o caso do funcionais LDA e PBEsol, os parâmetros ‘a’ e ‘c’ ficam contraídos, isto é, valores menores que os esperados experimentalmente. No entanto, ressalta-se que os valores dos parâmetros de rede encontrados experimentalmente na primeira parte deste trabalho são 11,7052 Å, 4,1138 Å e 11,4346 Å que estão ligeiramente próximos aos parâmetros de rede otimizados com o funcional PBEsol, como mostrado na Tabela 4. Comparando os resultados LDA com PBEsol, o primeiro apresenta célula unitária mais comprimida, que é característico de funcionais locais.

Tabela 4: Valores dos parâmetros de rede da estrutura cristalina e do *gap* de energia do Bi₂Se₃ ortorrômbico obtidos pela otimização estrutural com diferentes funcionais de troca e correlação.

Funcional	a	b	c	E _g
LDA	11,5212	4,0770	11,3079	0,79
PBE	12,4615	4,1604	11,6220	0,96
PBE (SOC)	12,4615	4,1604	11,6220	0,61
PBEsol	11,7011	4,1031	11,4101	0,85
PBEsol (s/sc)	11,7106	4,1021	11,4039	0,85
HSE (PBE)	12,4058	4,1552	11,6069	1,55
HSE (PBEsol)	11,7106	4,1021	11,4039	1,51
PBEsol (SOC)	11,7314	4,1166	11,4252	0,51
HSE (PBEsol+SOC)	11,7314	4,1166	11,4252	1,18
Experimental (1) ^{25,26}	11,830	4,090	11,620	--
Experimental (2) [Aqui]	11,705	4,114	11,435	1,20

A influência do acoplamento spin-órbita também foi avaliada e os resultados são mostrados na Figura 59(b) e na Tabela 4. Na Figura 59(b) para a DOS obtida com o funcional PBEsol, com e sem a adição do acoplamento spin-órbita, pode-se notar que não há alterações

Parte II: Teórica

significativas na banda de valência, mas na banda de condução as alterações são mais bruscas, resultando na redução do *gap* de energia, em valores de cerca de 0,2 a 0,3 eV, dependendo do funcional. A DOS ainda indica que o SOC promove a separação de alguns orbitais, gerando mais picos no gráfico. A utilização do SOC na otimização da célula não induz mudanças significativas nos parâmetros de rede. Assim, a utilização do SOC é fundamental para o entendimento das propriedades eletrônicas do composto Bi_2Se_3 .

Na tentativa de corrigir os valores de *gap* de energia foi utilizado o funcional híbrido HSE, que incorpora ao funcional PBE uma fração do funcional de Hartree^{151,185}, que é por definição exato e permite a correção do *gap* de energia em semicondutores. Os resultados são mostrados na Figura 59(b) e na Tabela 4. No caso do funcional HSE, a célula unitária não é otimizada, mantendo os parâmetros obtidos da otimização com PBEsol, isto porque a otimização com HSE é extremamente custosa. Na Figura 59(a) é possível ver que o funcional alonga em cerca de 0,5 eV a banda de valência do Bi_2Se_3 e também aumenta o valor do *gap* de energia de 0,85 eV para 1,51 eV para o caso sem SOC e de 0,51 eV para 1,18 eV para o caso com SOC. Esse valor de 1,18 eV é muito próximo do valor obtido experimentalmente de cerca de 1,20 eV e mostra que a utilização do funcional híbrido pode ser uma opção interessante para estudar este composto, bem como outros que possuem estruturas similares como o caso dos Bi_2S_3 , Sb_2S_3 e Sb_2Se_3 .

Na Figura 60(a) é mostrada a densidade de estado parcial para o Bi_2Se_3 calculada utilizando o funcional híbrido HSE, em uma célula unitária otimizada com o funcional PBEsol. Assim como no caso da fase hexagonal, a fase ortorrômbica tem seus elétrons distribuídos em quatro grupo de bandas e separados por três diferentes *gaps* de energia. Os dois primeiros grupos, localizado em torno de -14 eV e -10 eV são compostos por orbitais 4s e 6s de selênio e bismuto, respectivamente. Os dois últimos, que formam as bandas de valência e condução são formados por orbitais 4p e 6p de selênio e bismuto respectivamente. A banda de valência é formada em sua maioria por elétrons dos orbitais 4p do selênio, enquanto que a banda de condução é formada por orbitais hibridizados pp de bismuto e selênio. Na Figura 60(b) é mostrado uma ampliação da DOS na região próxima ao *gap* de energia, indicando que o topo da banda de valência (ponto Γ) é composto por orbitais $4p_z$ e a base da banda de condução (ponto Γ) composta por orbitais hibridizados $6p_x$ e $6p_y$, contrário da fase hexagonal onde o *gap* era limitados somente por orbitais p_z .

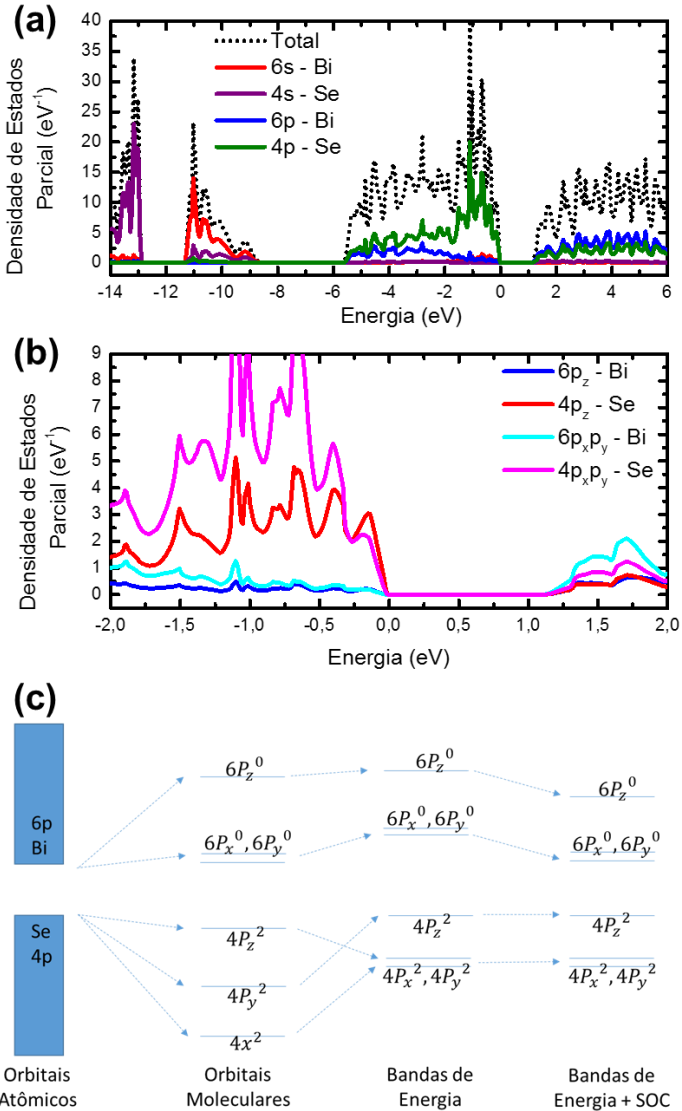


Figura 60: Em (a) densidade de estados parcial da Bi_2Se_3 em fase ortorrômbica e em (b) ampliação da densidade de estados nas proximidades do *gap* de energia. Em (c) diagrama de orbitais atômicos mostrando a formação das bandas de energia (no ponto Γ).

Parte II: Teórica

No diagrama da Figura 60 (c) é mostrado que a adição do acoplamento spin-órbita não é suficiente para inverter o gap de energia e apenas o diminui. Portanto, a fase ortorrômbica do Bi_2Se_3 não é um isolante topológico.

Na Figura 61 são mostrados os diagramas de bandas para o Bi_2Se_3 em fase ortorrômbica. Na Figura 61(a) está um diagrama calculado com o funcional PBE em uma estrutura otimizada (utilizando o mesmo funcional). O cálculo foi realizado cobrindo todos os principais pontos de simetria do espaço recíproco e sem a utilização do acoplamento spin-órbita. Neste diagrama é possível notar que o *gap* de energia mínimo é direto e não está localizado no ponto Γ , mas sim entre os pontos Γ e Z.

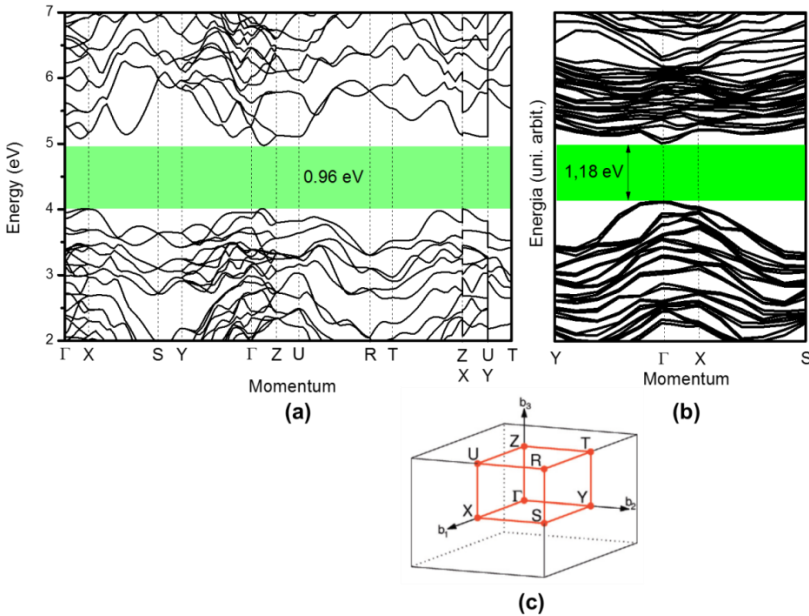


Figura 61: Em (a) diagrama de bandas sem a utilização do acoplamento spin-órbita e calculada com o funcional PBE em todos os pontos de alta simetria da estrutura cristalina. Em (b) diagrama de bandas com a inclusão do acoplamento spin-órbita e calculada com o funcional híbrido HSE em reduzidos pontos de alta simetria. Em (c) esquema dos pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin.

Outro ponto importante das bandas é a dispersão ao longo do eixo y (entre os pontos Y e Γ), que em geral é maior que a dispersão ao longo

dos outros eixos, isto indica que nesta direção os elétrons (ou buracos) terão menor massa efetiva e conseqüentemente serão menos localizados ao longo do eixo onde se formam colunas moleculares de Bi_2Se_3 (ver Figura 58(b)). Na Figura 61(b) é mostrado o diagrama de bandas, em um esquema de pontos de simetria reduzido, utilizando o funcional HSE06 e acoplamento spin-órbita. Para o funcional HSE que corrige o *gap* de energia do semicondutor, também é possível notar que o *gap* continua sendo direto, mas neste caso está centrado no ponto Γ . Os pontos de alta simetria comentados acima podem ser vistos na Figura 61(c).

Na Figura 62 é mostrado o gráfico da energia total em função da tensão linear aplicada ao longo dos eixos principais. Para gerar a tensão linear, um parâmetro de rede é esticado ou contraído, mantendo os outros dois inalterados. A tensão é definida com a diferença entre o parâmetro de rede utilizado e o parâmetro de rede da célula unitária otimizada (em equilíbrio), normalizada pelo mesmo parâmetro otimizado. Na figura a energia total tem comportamento parabólico e o coeficiente quadrático dá a constante elástica do sistema. Ajustando as curvas de energia total vs. tensão com um polinômio de segunda ordem, foram obtidos os valores para as constantes elásticas C_{xx} , C_{yy} e C_{zz} , ao longo dos eixos principais x, y e z, iguais a 105,9 GPa, 106,1 GPa e 98,2 GPa, respectivamente. Estes valores indicam que os eixos x e y são mais duros que o eixo z, isto é, os parâmetros de rede ‘a’ e ‘b’ são mais resistentes a deformações que o ‘c’. As outras constantes elásticas características de estruturas ortorrômbicas não foram calculadas³⁵. Na imagem inserida na Figura 62 é mostrado como o *gap* de energia (Ponto Γ) se comporta sob tensão linear e exemplifica que a compressão da célula gera um aumento do *gap* de energia. O parâmetro de rede ‘b’ é mais sensível a tensões, levando a maiores variações do valor do *gap* de energia.

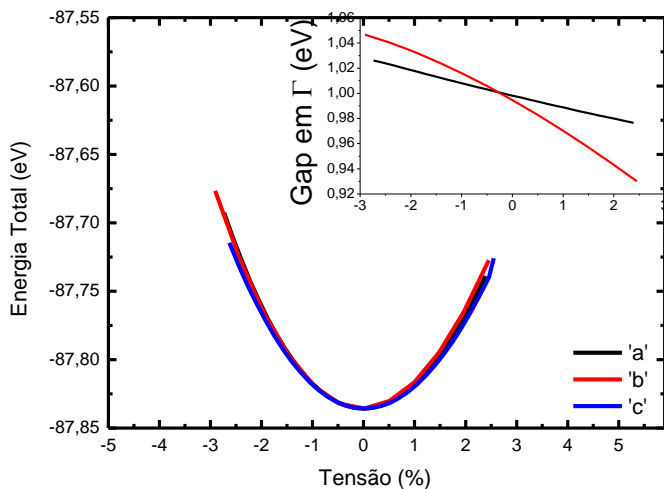


Figura 62: Gráfico da energia total em função da tensão linear induzida nos diferentes parâmetros de rede. No gráfico inserido é mostrado a variação do gap de energia em função da tensão linear nos parâmetros de rede.

6.4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A utilização de pseudopotenciais de bismuto com núcleo semi-fechado (semicore) não interfere nos cálculos das propriedades eletrônicas de valência do Bi_2Se_3 , tanto na fase hexagonal como na ortorrômbica. Isso ocorre porque as bandas formadas pelos orbitais 5d são extremamente localizadas em energias muito menores que -15eV, e portanto não constituem a banda de valência destes materiais. Um caso excepcional do efeito dos orbitais 5d pode ser visto na Figura 59(a) com a utilização de PP com núcleo fechado (sem os orbitais 5d) gerando uma contração (redução da dispersão) da banda de condução. No entanto, os motivos desta contração não são discutidos. A utilização do acoplamento spin-órbita nos cálculos também se mostrou importante, no caso do Bi_2Se_3 na fase hexagonal para descrever tanto a banda de condução como a de valência (Figura 55). No caso do Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica apenas a banda de condução é fortemente dependente do acoplamento spin-órbita, isto é, tem importância no cálculo do gap de energia (Figura 59). Isto ocorre pois as bandas de valência para ambas as fases são formadas basicamente por orbitais 4p de selênio (Figura 56 e Figura 60), cujo acoplamento spin-órbita é praticamente nulo, enquanto que, as bandas de condução são formadas por orbitais 6p dos bismutos, que tem alto SOC. Para a fase hexagonal, devido a inversão do gap de energia nas proximidades do ponto Γ , o topo da banda de valência, é formado por orbitais 6p do bismuto. A invariância do *gap* de energia com a utilização de PP com e sem núcleo semi-fechado já foi verificada na referência 34. E a necessidade da utilização do acoplamento spin-órbita para o caso hexagonal é conhecido a muito tempo^{32,120}, para o caso da fase ortorrômbica foi mostrado neste trabalho.

Dois pontos principais da estrutura eletrônica do Bi_2Se_3 em fase hexagonal são apontados, que são a inversão do *gap* de energia (Figura 56(c)) e a existência de um gap de energia indireto (Figura 57(a)), ambos devido ao forte acoplamento spin-órbita nos orbitais 6p dos bismutos. Estes dois pontos já foram demonstrados teoricamente tanto em cálculos de amostras volumétricas³² como em cálculos de superfícies¹⁸², além de confirmações experimentais¹³⁰. Mostramos que a utilização de parâmetros de rede totalmente relaxados para o Bi_2Se_3 em fase hexagonal leva a valores de *gap* de energia levemente subestimados. O valor experimental de 0,35 eV é recuperado ao utilizar parâmetros de rede tensionados compreensivamente, como é o caso dos parâmetros de rede experimentais. Isso ocorre principalmente pela compressão ao logo

Parte II: Teórica

do plano basal, que propicia a aproximação dos átomos de bismuto de uma mesma camada (resultado não mostrado).

Para o caso do Bi_2Se_3 ortorrômbico, funcionais locais ou semilocais (GGA) não são suficientes para tratar corretamente o *gap* de energia, sendo necessário a utilização de métodos híbridos ou tratamentos de quasi-partículas. Mostramos que a utilização do funcional HSE (25% de funcional exato somado ao usual funcional semilocal), que junto com a utilização de acoplamento spin-órbita nos cálculos, corrigem o problema no cálculo do *gap* de energia. O valor obtido neste trabalho foi 1,18 eV (Figura 59(b)), que está em bom acordo com os valores medidos experimentalmente nesta tese, de 1,20 eV. Outro aspecto importante é no cálculo das bandas de energias que mostraram que o *gap* de energia neste composto é direto, contrariamente ao proposto pelas referência 35³⁵. No entanto, nestes trabalhos citados não são computados os diagramas de bandas completos, sendo excluído o caminho de alta simetria ΓZ , onde está o *gap* de energia direto. A utilização de funcionais híbridos desloca o *gap* de energia direto para o ponto Γ (Figura 61(b)), reforçando a necessidade de utilizar métodos híbridos para tratar a estrutura eletrônica deste material. As bandas de energia apresentam maior dispersão ao longo das direções ΓY , comparadas às direções ΓX e ΓZ , isso indica que uma maior hibridização dos orbitais ao longo desta direção, que forma as colunas moleculares apresentadas na Figura 58(b). Esta hibridização forte ao longo de uma dimensão gera os picos encontrados nas densidades de estados (Figura 50(a)), e fazem com que a massa efetiva ao longo desta direção seja menor que ao longo das outras direções, indicando que o material tem condutividade elétrica anisotrópica.

6.5. CONCLUSÕES PARCIAIS

Nesta seção mostramos que a utilização de pseudopotenciais com núcleo fechado ou semi-fechados não afeta os resultados dos cálculos de primeiros princípios para os Bi_2Se_3 em fase hexagonal. No entanto, a utilização de acoplamento spin-órbita é fundamental para a obtenção das propriedades eletrônicas corretas. A utilização de parâmetros de rede experimentais com as posições iônicas relaxadas levam a cálculos de *gap* de energia muito próximos aos encontrados experimentalmente, enquanto que a utilização de parâmetros estruturais otimizados para o cálculo do *gap* de energia resulta em valores subestimados.

Mostramos que a banda de valência na fase hexagonal do Bi_2Se_3 é formada basicamente por orbitais 4p do selênio e que a banda de condução é formada pela hibridização pp dos orbitais 4p do selênio e 6p do bismuto. Excepcionalmente no caso do ponto de alta simetria Γ , o topo da banda de valência é formado por orbitais 6p do bismuto e a base da banda de condução por orbitais 4p do selênio, dando origem ao *gap* de energia invertido característico de materiais isolantes topológicos, resultado este similares aos obtidos na Ref. ³². Foi mostrado que o *gap* de energia nesta fase do Bi_2Se_3 é curto e indireto com valor de 0,27 eV, e com menor transição direta no ponto Γ , com 0,35 eV.

Para a fase ortorrômbica do Bi_2Se_3 concluímos que a utilização de pseudopotenciais de núcleo semi-fechado não altera a estrutura eletrônica nas proximidades do *gap* de energia. E que a utilização do acoplamento spin-órbita é fundamental para tratar corretamente a banda de condução do material, e conseqüentemente, o *gap* de energia. A utilização do funcional PBE corrigido para sólidos (PBEsol-GGA) proporciona a otimização dos parâmetros de rede para valores muito próximos aos experimentais. Também mostramos que independentemente do funcional (LDA ou GGA), o *gap* de energia do Bi_2Se_3 não pode ser calculado corretamente, sendo necessário a utilização de métodos híbridos. Mesmo métodos de quasi-partículas subestimam o valor do *gap* de energia ³⁴. Assim como no caso do Bi_2Se_3 na fase hexagonal, a fase ortorrômbica também tem sua banda de valência formada por orbitais 4p do selênio e a banda de condução por orbitais híbridos pp. No entanto, para a fase ortorrômbica não ocorre a inversão do *gap* de energia em nenhum momento, sendo classificado com um isolante de banda trivial.

7. Cálculo e Estudo dos Defeitos Pontuais Nativos em Bi_2Se_3

7.1. INTRODUÇÃO

Abaixo será dada uma breve introdução aos trabalhos recentes envolvendo estudos teóricos e experimentais acerca da existência de defeitos pontuais e suas implicações nas propriedades elétricas, ópticas, estruturais e eletrônicas de Bi_2Se_3

7.1.1. Cálculos de Primeiros Princípios

A discussão sobre defeitos pontuais nativos na fase hexagonal do Bi_2Se_3 tem sido assunto recorrente nos trabalhos envolvendo este semicondutor há mais de 40 anos^{115,116}. Estes defeitos pontuais são considerados as principais causas das altas densidades de portadores de carga e condutividade elétrica metálica^{27,115}, que dão a este material destaque na área de pesquisa em propriedades e dispositivos termoelétricos. Mais recentemente, com a descoberta dos isolantes topológicos^{3,6,33,192,193}, estes defeitos passaram a ser um obstáculo, impulsionando o número de trabalhos cujo foco é o estudo das propriedades elétricas e de defeitos pontuais^{27,42,44}. No entanto, ainda são encontrados poucos trabalhos teóricos utilizando métodos de primeiros princípios. Mesmo com os esforços já destinados ao estudo dos defeitos na fase hexagonal de Bi_2Se_3 , ainda existem algumas questões que não puderam ser resolvidas, como a supressão da condutividade elétrica a níveis intrínsecos, que permitiria a visualização dos estados de superfície característicos de isolantes topológicos^{42,44,117,130}. Outra questão em aberto é a inversão do tipo de portador de carga sem a necessidade de dopantes, que poderia ser obtida alterando as condições de síntese ou o tipo de defeito em maior concentração^{55,118}. Esta possibilidade de inversão do tipo de portador é originada no composto Bi_2Te_3 , que possui propriedades elétricas e eletrônicas muito semelhantes às do Bi_2Se_3 , e que pode ter o tipo de condução modificado alterando levemente a estequiometria do composto. Isto ocorre no Bi_2Te_3 pois os átomos de bismuto e telúrio têm tamanhos similares, fato que aumenta a concentração de defeitos antisítios^{194,195,1}. Os primeiros trabalhos aplicando o formalismo de primeiros princípios para o estudo de defeitos

¹ Antisites consiste em um átomo de um elemento ocupando o sítio de outro elemento.

Parte II: Teórica

pontuais em Bi_2Te_3 ^{196,197} confirmaram que os defeitos tipo antisítio são os mais prováveis e dependem das condições de equilíbrio de crescimento entre Bi e Te.

Para o caso da fase hexagonal de Bi_2Se_3 , diversos trabalhos experimentais apontam para a vacância de selênio como o defeito mais provável e responsável pelo caráter tipo-n natural deste composto^{27,118,119,122}. Algumas evidências experimentais serão discutidas na próxima seção. Mais recentemente, cálculos de primeiros princípios para o Bi_2Se_3 confirmaram que a vacância de Se1 (V_{Se1}) é o defeito mais estável e que age como fonte de elétrons, induzindo comportamento elétrico tipo-n^{120,123,172,198,199}. O índice 1 no selênio é utilizado para diferenciar selênios não equivalentes da estrutura hexagonal (vide capítulo 1). Na Figura 63(a) é apresentado um diagrama da energia de formação em função da energia de Fermi, que indica que a V_{Se1} tem a menor energia de formação e portanto é o defeito mais provável. A região em cor rosa no gráfico é para cálculos incluindo o acoplamento spin-órbita (SOC), enquanto que a região roxa é para cálculos sem SOC. A utilização do acoplamento spin-orbita é fundamental para tratar corretamente a estrutura eletrônica da fase hexagonal de Bi_2Se_3 . O gráfico mostra (região rosa) que o estado de carga da V_{Se1} é +2 (indicado pela inclinação da curva) em todo o *gap* de energia, que significa que a vacância doa 2 elétrons para a banda de condução do semiconductor. Na Figura 63(b) é mostrado um diagrama de fase de defeitos¹²³, no qual o eixo horizontal indica o potencial químico do selênio e o eixo vertical o potencial químico dos elétrons (nível de Fermi dentro do *gap* de energia), as cores indicam diferentes defeitos mais estáveis para dada condição, e que podem ser vacâncias de selênio (azul), Bi antisítio em Se (vermelho) ou Se antisítio em Bi (roxo). O diagrama de fase comentado acima mostra que a modificação das condições de equilíbrio durante a síntese leva a uma alteração do tipo de defeito com maior concentração. Os trabalhos teóricos demonstram que os principais defeitos pontuais na fase hexagonal de Bi_2Se_3 são as V_{Se1} , entretanto estes trabalhos também preveem comportamento elétrico tipo-p em amostra com alta concentração de bismuto¹⁷², devido aos defeitos de Bi antisítio em Se, que até então não foi observado experimentalmente.

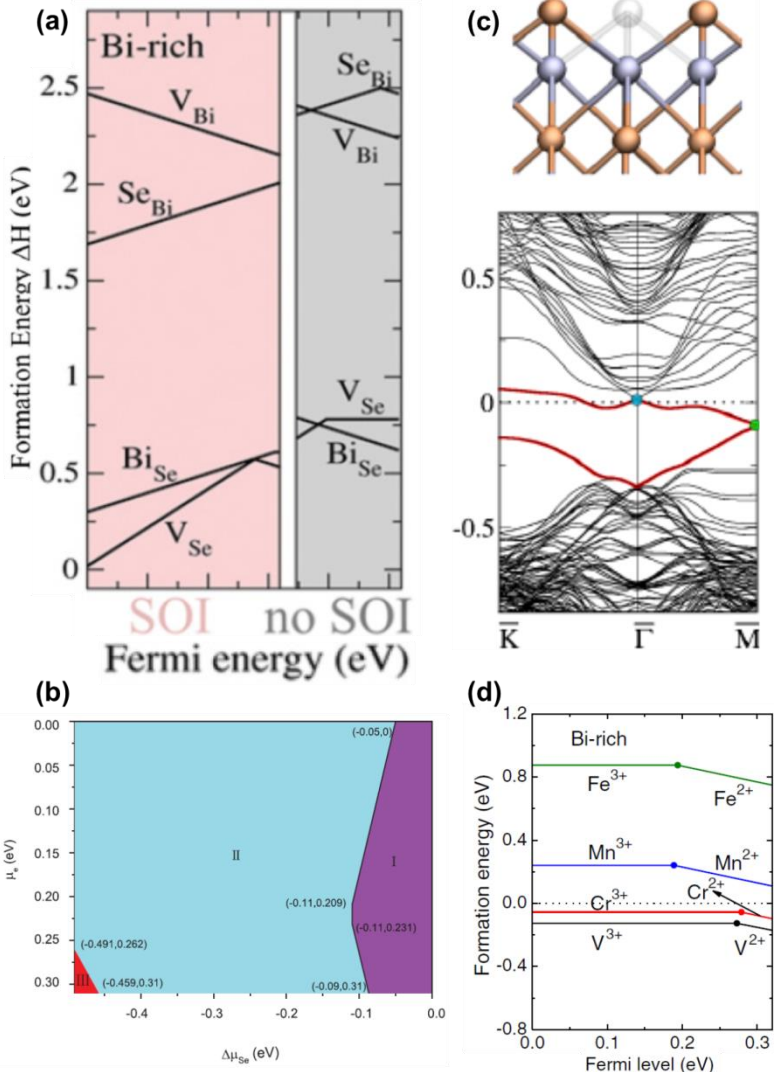


Figura 63: Em (a) gráfico da energia de formação em função da energia de Fermi para diferentes tipos de defeitos (imagem adaptada¹²⁰). Em (b) diagrama de fase em função dos potenciais químicos de selênio e dos elétrons (imagem adaptada¹²³). Em (c) Esquema da estrutura de uma vacância localizada na superfície do Bi_2Se_3 e o diagrama de bandas da mesma superfície (imagem adaptada²⁰⁰). Em (d) gráfico da energia de formação em função da energia de Fermi para diferentes tipos de dopantes ferromagnéticos (imagem adaptada¹⁷¹).

Parte II: Teórica

A influência dos defeitos pontuais nas propriedades das superfícies condutoras em Bi_2Se_3 (fase hexagonal) também tem sido estudada^{200,201}. Foi descoberto que baixa concentração de defeitos na superfície leva a alterações drásticas das bandas eletrônicas superficiais, podendo até mesmo destruir os cones de Dirac²⁰². Altas concentrações de defeitos ou a adsorção de pequenas moléculas como O_2 e NO_2 podem modificar levemente a dispersão das bandas superficiais mas dificilmente destroem a fase topológica²⁰⁰. Na Figura 63(c) é apresentado um diagrama de bandas de uma superfície que contém $V_{\text{Se}1}$ (ilustrada acima do diagrama), no qual a banda superficial mostrada em vermelho tem sua forma alterada em relação a uma superfície sem defeito (ver Figura 52(b)). Outro foco é o estudo por primeiros princípios da adição de dopantes ferromagnéticos¹⁷¹⁻¹⁷⁴ em Bi_2Se_3 , buscando por novas propriedades magnetoelétricas^{112,128}. A Figura 63(d) mostra um gráfico da energia de formação em função do nível de Fermi, dentro do *gap* de energia, para diferentes dopantes inseridos substitucionalmente nos sítios de bismuto¹⁷¹. Estes cálculos indicam que o V (vanádio) e o Cr (cromo) são dopantes estáveis para o Bi_2Se_3 já que possuem energia de formação negativa, mas apenas o Cr induz ordem magnética no semiconductor. Resultado já confirmado experimentalmente²⁰³.

Para a fase ortorrômbica do Bi_2Se_3 não há relatos de cálculos de primeiros princípios para o estudo de defeitos pontuais nativos. Muito recentemente, foi publicado um estudo sobre a estabilidade das vacâncias no composto Bi_2S_3 , mostrando que as vacâncias de S (enxofre) são relativamente mais estáveis que as de Bi e responsáveis pelo comportamento tipo-n deste composto²⁰⁴. A pouca literatura disponível para a fase ortorrômbica de Bi_2Se_3 mostra a necessidade por mais trabalhos nesta área.

7.1.2. Evidências Experimentais

Os métodos mais difundidos para o estudo das propriedades eletrônicas de defeitos em semicondutores são os baseados em transporte elétrico ou em absorção óptica¹³⁸. No entanto, a fase hexagonal de Bi_2Se_3 possui comportamento degenerado que inviabiliza a utilização destes métodos. Estudos envolvendo transporte são qualitativos, observando as mudanças induzidas no Bi_2Se_3 com a alteração das condições de síntese, como é o caso da resistividade elétrica da Figura 38(a) em que as amostras foram produzidas com diferentes concentrações de Se/Bi ¹¹⁸. Quando a quantidade de selênio é aumentada

a densidade de portadores diminui, indicando que a falta de selênio é a causa da alta condutividade elétrica. Este tipo de evidência aponta para a vacância de selênio como defeito mais provável. Outras técnicas têm sido utilizadas para o estudo de defeitos pontuais, como as baseadas em imagem como STM^{119,205} e STEM-HAADF⁵⁵.

Na Figura 64(a) está uma imagem de STM de um filme fino de Bi_2Se_3 (fase hexagonal), na qual os triângulos claros podem indicar defeitos na superfície ou em planos pouco abaixo da superfície, dependendo do tamanho do triângulo. Estes defeitos foram considerados vacâncias de selênio, devido ao acúmulo de carga positiva no sítio. Outros defeitos que têm sido identificados por STM são os antisítios de bismuto, que apresentam estrutura de “flor” nas imagens de topografia²⁰⁵, apresentada na imagem inserida a direita da Figura 64(a). Um esquema da estrutura do defeito antisítio de Bi é mostrado inserido a esquerda da Figura 64(a). Outra técnica interessante para o estudo de defeitos pontuais é a microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM), que permite a visualização direta dos defeitos pontuais em toda a extensão volumétrica do material. Na Figura 64(b) está uma imagem de STEM obtida de um cristal da fase hexagonal do Bi_2Se_3 , a imagem é formada por colunas de átomos e cada coluna é uma CQ.

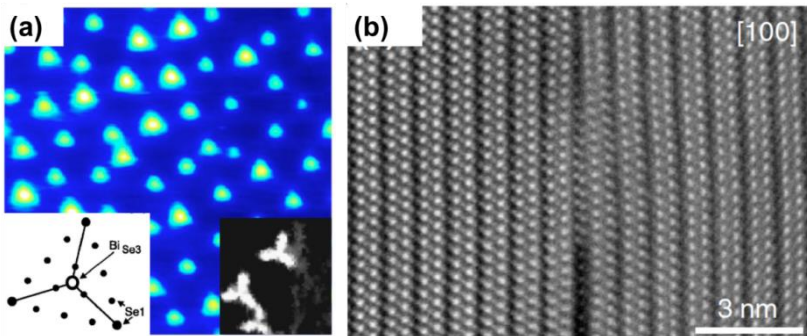


Figura 64: Em (a) imagem de STM da superfície de Bi_2Se_3 (imagem adaptada²⁷), as imagens inseridas mostram (imagem adaptada²⁰⁵), uma região da amostras com outro padrão e outra um esquema ilustrativo de um defeito tipo $\text{Bi}_{\text{Se}1}$. Em (b) imagem de STEM-HAADF da uma amostra de Bi_2Se_3 (imagem adaptada⁵⁵).

Na imagem fica evidente a presença de átomos de bismuto nos interstícios entre as camadas quádruplas⁵⁵. A técnica de STEM tem sido utilizada também para mapear outros tipos de defeitos como deslocamentos

Parte II: Teórica

e contornos tipo *twin*^{43,56}, no entanto, estes tipos de defeitos são extremamente difíceis de serem simulados teoricamente com métodos de primeiros princípios.

Para a fase ortorrômbica de Bi_2Se_3 não há trabalhos envolvendo o estudo de defeitos nativos. Na primeira parte desta tese foram obtidas as energias de ativação de portadores em filmes finos de Bi_2Se_3 . Estas energias de ativação podem ser comparadas diretamente com parâmetros obtidos em cálculos de primeiros princípios, servindo de evidência para estabelecer quais os possíveis defeitos que contribuem para a condução deste material. As energias de ativação obtidas foram 0,09 e 0,32 eV, com concentrações muito maiores do defeito cuja energia de ativação é 0,32 eV.

7.1.3. Objetivos e Motivações

O objetivo desta parte do trabalho é estudar os defeitos pontuais nas duas principais fases de Bi_2Se_3 , bem como entender as propriedades eletrônicas e estruturais induzidos pelos mesmos. Para isto as seguintes etapas serão realizadas:

- Determinar as conformações dos defeitos pontuais para as fases hexagonal e ortorrômbica.
- Calcular as energias de formação dos defeitos pontuais e estudar a estabilidade em diferentes condições de equilíbrio.
- Calcular as energias de transição dos defeitos pontuais e correlacionar com as energias de ionização obtidas experimentalmente.
- Comparar os níveis eletrônicos obtidos em supercélulas carregadas com os obtidos na estrutura eletrônica das supercélulas deficientes.
- Inferir o efeito dos defeitos pontuais nas propriedades elétricas das duas fases do composto Bi_2Se_3 .

As motivações para o estudo dos defeitos pontuais é entender quais os principais responsáveis pelo comportamento degenerado da fase hexagonal e os responsáveis pelo comportamento tipo-n e alta resistividade elétrica da fase ortorrômbica.

7.2. METODOLOGIA

7.2.1. Métodos e Procedimentos

Métodos Teóricos: Os cálculos de primeiros princípios foram baseados na Teoria dos Funcionais de Densidade (DFT)^{152,154}, utilizando funcionais de troca e correlação do tipo GGA (Aproximação de Gradiente Generalizado) dentro das parametrizações de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)¹⁵⁹ e Perdew-Burke-Ernzerhof modificado (PBEsol)¹⁶¹. Para a descrição dos potenciais atômicos foram utilizados pseudopotenciais cuja interação entre os elétrons das camadas internas^m (caroço) com os elétrons de valência foi tratada através do método PAW¹⁶⁴ (Projector Augmented Waves). Dois pseudopotenciais foram utilizados neste trabalho, um para o átomo de bismuto com configuração eletrônica [Xe-4f¹⁴5d¹⁰]6s²6p³ (5 elétrons de valência) e outro para o selênio com configuração eletrônica [Ar-3d¹⁰]4s²4p⁴ (6 elétrons de valência).

Métodos Computacionais: Os cálculos foram realizados com o pacote comercial de simulação VASP (Vienna Ab initio Simulation Package)¹⁸⁶, que fornece seus próprios pseudopotenciais. A descrição dos orbitais é realizada com expansão em base de ondas planas e condições de contorno periódicas, onde a energia de truncamento da base para os cálculos foi 240 eV. As grades de pontos K (discretização do espaço recíproco) utilizadas para as supercélulas hexagonais foram: 5 x 5 x 2 (26 pontos K irredutíveis) para cálculos de supercélulas com 60, 90 e 135 átomos; 3 x 5 x 2 (16 pontos K irredutíveis) para os cálculos de supercélulas com 120 e 180 átomos; e 3 x 3 x 2 (10 pontos K irredutíveis) para cálculos de supercélulas com 240 átomos. Para as supercélulas ortorrômbicas foram utilizadas grades com 4 x 4 x 4 divisões (36 pontos K irredutíveis). Todas as grades utilizadas foram centradas no ponto gama e geradas utilizando o método de Monkhorst-Pack¹⁸⁷. As grades utilizadas garantem a convergência das energias totais em torno de 2 meV/supercélula. O critério utilizado no ciclo autoconsciente para convergência da energia total em relaxações iônicas foi 10⁻⁵ eV e para os cálculos de energia total foi 10⁻⁶ eV. A relaxação iônica das supercélulas deficientes (com defeitos) tiveram como critério de convergência de força o valor de 0,01 eV/Å. Todas as células

^m do inglês: 'Core electrons'

Parte II: Teórica

utilizadas foram relaxadas com cálculos polarizados em spin (colineares), mas sem a utilização do acoplamento spin-órbita.

Estruturas e Defeitos: As duas fases cristalinas do Bi_2Se_3 utilizadas nos cálculos foram a hexagonal, com estrutura cristalina romboédrica (grupo espacial $R\bar{3}m$)^{32,189} e a ortorrômbica (grupo espacial Pnma)^{26,191}. A célula unitária da fase hexagonal possui 15 átomos e a da fase ortorrômbica 20 átomos. Para a simulação de células com defeitos foi utilizado o método de supercélulas^{165,166,168}, onde a unidade fundamental (célula unitária) é repetida diversas vezes aumentando o número de átomos na célula e consequentemente a diluição dos defeitos que evita perda de estequiometria. As supercélulas utilizadas no estudo dos defeitos da fase hexagonal tem dimensão $2 \times 2 \times 1$, que consiste em uma repetição da célula unitária de cada eixos no plano hexagonal e nenhuma repetição no eixo basal, resultando em uma célula com 60 átomos, 24 de bismuto e 36 de selênio. Para testes foram realizados cálculos em supercélulas maiores, com dimensões de $3 \times 2 \times 1$, $3 \times 3 \times 1$, $4 \times 2 \times 1$, $4 \times 3 \times 1$ e $4 \times 4 \times 1$, as quais possuem 90, 135, 120, 180 e 240 átomos, respectivamente. A supercélula utilizada para a fase ortorrômbica tem dimensão $1 \times 3 \times 1$, totalizando 60 átomos. Os parâmetros de rede utilizados para ambas a fases foram obtidos no capítulo anterior através da relaxação (otimização) total da estrutura. Três tipos diferentes de defeitos pontuais foram estudados, são as vacâncias, os substitucionais (antisítios) e os intersticiais. A introdução dos defeitos na supercélula ocorre através da remoção, substituição ou adição de átomos. A nomenclatura utilizada para os defeitos foi, V_x para uma vacância do elemento x, Y_x para um átomo Y ocupando o lugar de um átomo X e I_Y para um átomo Y ocupando uma posição intersticial.

Energia de Formação: A estabilidade dos defeitos foi estudada utilizando a energia de formação. Para o cálculo da energia de formação é utilizada a equação^{165,166,169,206} mostrada abaixo,

$$\Delta H_{D,q}(\varepsilon_F, \mu_i) = E_{D,q}^{corr} - E_H + \sum_i n_i (E_i + \mu_i) + q(E_{VBM} + \varepsilon_F), \quad \text{Eq. 14}$$

onde $\Delta H_{D,q}$ é a energia de formação de uma supercélula com defeito 'D' e carga elétrica 'q', ε_F é a energia de Fermi, μ_i é o potencial químico relativo do reservatório de átomos, $E_{D,q}^{corr}$ é a energia total da supercélula com defeito 'D' e carga 'q' com as correções necessárias, E_H é a energia total da supercélula sem defeito, n_i é o número de átomos retirados ou doados ao reservatório, E_i é a energia de referência dos átomos do reservatório e E_{VBM} é a energia do topo da banda de valência. As

energias referentes aos reservatórios serão discutidas abaixo na seção 7.2.3. A energia do topo da banda de valência é obtida através da equação^{123,165,169} abaixo:

$$E_{VBM} = E_H(q = 0) - E_H(q = +1), \quad \text{Eq. 15}$$

onde $E_H(q = 0)$ é a energia total da supercélula sem defeito e $E_H(q = +1)$ a energia total da supercélula sem defeito com um elétron removido.

Energia de Transição: A energia de transição é definida como a distância energética entre os níveis eletrônicos induzidos pelos defeitos e o topo da banda de valência, sendo calculada utilizando a equação^{165,166,169,206} abaixo:

$$\varepsilon(q/q') = \frac{E_{D,q}^{corr} - E_{D,q'}^{corr}}{q' - q} - E_{VBM}, \quad \text{eq. 16}$$

onde $E_{D,q}^{corr}$ é a energia total da supercélula com defeito ‘D’ e carga ‘q’ e $E_{D,q'}^{corr}$ a energia total da supercélula com o mesmo defeitos mas diferente estado de carga ‘q’’. A energia de transição $\varepsilon(0/-)$ dá a energia necessária para ocupar um nível eletrônico vazio com um elétron, gerando um buraco na banda de valência (nível aceitador), já a energia $E_g - \varepsilon(+/0)$ dá a energia necessária para promover um elétron de um nível ocupado para a banda de condução (nível doador), onde E_g é o valor *gap* de energia.

7.2.2. Correções

A simulação de defeitos pontuais utilizando a metodologia de DFT e condições de contornos periódicas estão sujeitas a alguns erros inerentes ao cálculo, mas que podem ser corrigidos^{165,166,169}. Abaixo são listadas as principais correções necessárias, com um breve comentário de cada uma.

Deslocamento rígido do *gap* de energia (BEC): Alguns erros podem ocorrer devido a incapacidade do método de DFT de calcular o *gap* de energia. A correção do *gap* de energia do Bi_2Se_3 para os valores experimentais foi realizada deslocando a base da banda de condução para valores maiores pela soma de uma constante $\Delta E_g = E_g^{\text{exp}} - E_g^{\text{DFT}}$. Este termo ΔE_g é somado a energia total das supercélulas que geram níveis doadores rasos^{165,169}.

Correção do Preenchimento das Bandas (BFC): Um outro erro comum ocorre devido ao tamanho não suficientemente grande das supercélulas, que leva a altas concentrações de defeitos e induzindo a formação de bandas dentro do *gap* de energia. A ocupação destas bandas por elétrons introduz um erro na energia total. A correção ocorre via a subtração da energia dos elétrons que ocupam estas bandas, que é calculada seguindo a equação^{165,169,207} abaixo:

$$\Delta E_{BFC}^{corr} = \sum_{n,k} \Theta(e_{n,k} - e_{\Gamma}^0) w_k \eta_{n,k} (e_{n,k} - e_{\Gamma}^0), \quad \text{Eq. 17}$$

onde Θ é uma função degrau, $e_{n,k}$ é a energia no ‘n’-ésimo nível ocupado no momento ‘k’, e_{Γ}^0 é o último nível ocupado no ponto gama ($k=0$), w_k é o ‘peso’ do ponto k, $\eta_{n,k}$ é a ocupação do nível ‘n’ no momento ‘k’. A energia calculada deve ser subtraída da energia total das supercélula.

Alinhamento do Potencial Eletrostático (PA): A remoção ou a adição de uma carga elétrica em uma supercélula muda a configuração eletrostática dos elétrons, gerando uma alteração no potencial elétrico da supercélula. Esta alteração deve ser compensada utilizando a equação^{165,169,206} abaixo:

$$\Delta E_{PA}^{corr} = q(\epsilon_{core}^{D,q} - \epsilon_{core}^H), \quad \text{Eq. 18}$$

onde $\epsilon_{core}^{D,q}$ é a energia de um elétron de um nível das camadas interna da supercélula com defeito ‘D’ e carga ‘q’ e ϵ_{core}^H energia de um elétron de um nível das camadas internas da supercélula sem defeito. O nível deve ser de um átomo distante da posição onde é inserido o defeito. Neste trabalho o nível escolhido para a correção de foi o $4s^2$ do bismuto. Esta correção deve ser somada a energia total.

Carga Imagem (CIC): A adição/remoção de uma carga em uma supercélula, devido as condições de contorno, vai ser repetida periodicamente gerando cargas-imagens que interagem entre si e aumentam a energia total do sistema²⁰⁸. Para corrigir este problema foi utilizada a metodologia de Lany & Zunger^{165,209} que consiste em subtrair da energia total o valor calculado com a equação abaixo:

$$\Delta E_{CIC}^{corr} = (1 + f) \frac{q^2 \alpha_M}{2\epsilon L}, \quad \text{Eq.19}$$

onde f é uma constante que depende da estrutura cristalina, α_M é a constante de Madelung dependente da estrutura, ε permissividade elétrica do meio e L é a distância entre as cargas (parâmetro de rede). O valor de f foi aproximado por -0,333, seguindo as recomendações de Lany & Zunger^{165,209}. A constante de Madelung utilizada para as supercélulas hexagonais foi 2,244²¹⁰ e para as supercélulas ortorrômbicas foi 1,5358²¹¹.

7.2.3. Condições de Equilíbrio

Na expressão utilizada para o cálculo da energia de formação (Equação 14) o termo E_i (com i sendo Bi ou Se) é a energia de referência dos átomos de bismuto e selênio e tem a função corrigir o desbalanço introduzido na energia total da supercélula devido a adição de um defeito. Esta energia de referência foi encontrada através da energia média (energia total dividida pelo número de átomos) dos sólidos bismuto e selênio. Para o cálculo destas energias médias foram simuladas células unitárias das fases hexagonais de bismuto e selênio (grupos espaciais $R\bar{3}m$ e $P3_121$) contendo 6 e 3 átomos, respectivamente. Os resultados encontrados sem a utilização de SOC nos cálculos foram $E_{Bi} = -3,87$ eV e $E_{Se} = -3,33$ eV. Para as simulações com SOC a energia média do selênio não sofreu alterações e a do bismuto reduziu-se para $E_{Bi}^{SOC} = -4,48$ eV.

A entalpia de formação do Bi_2Se_3 foi calculada utilizando a equação¹⁶⁶ mostrada abaixo:

$$\Delta H_f^{Bi_2Se_3} = E_t^{(Bi_2Se_3)_n} - \frac{1}{3}n \cdot E_t^{6Bi} - n \cdot E_t^{3Se}, \quad \text{Eq. 20}$$

onde $\Delta H_f^{Bi_2Se_3}$ é a entalpia de formação de uma molécula de seleneto de bismuto, $E_t^{(Bi_2Se_3)_n}$ é a energia total da supercélula de Bi_2Se_3 contendo 'n' moléculas, E_t^{6Bi} é a energia total obtida na simulação do bismuto e E_t^{3Se} é a energia total obtida na simulação do selênio. As entalpias calculadas foram -2,504 e -2,200 eV para a fase hexagonal do Bi_2Se_3 sem e com a utilização de SOC, respectivamente. E para a fase ortorrômbica os valores de entalpia calculados foram -4,232 e -4,089 eV com e sem SOC, respectivamente. A entalpia indica o quão estável é o composto.

Para uma análise mais realista da energia de formação é necessário a inclusão de reservatórios de átomos que controlam as

Parte II: Teórica

condições de equilíbrio e permitem o estudo da influência das condições de crescimento/síntese na estabilidade dos defeitos em Bi_2Se_3 . A condição de equilíbrio que garante que o Bi_2Se_3 vai se manter estável quando em contato com reservatórios de Bi e Se é mostrada na equação^{123,166} abaixo:

$$2\mu_{\text{Bi}} + 3\mu_{\text{Se}} \leq \Delta H_f^{\text{Bi}_2\text{Se}_3}, \quad \text{Eq. 21}$$

sendo $\mu_{\text{Bi}/\text{Se}}$ o potencial químico dos reservatórios de bismuto/selênio. A situação extrema consiste em $2\mu_{\text{Bi}} + 3\mu_{\text{Se}} = \Delta H_f^{\text{Bi}_2\text{Se}_3}$ e neste caso podem ser definidas duas condições de equilíbrio para o sistema, uma chamada de ‘rico em bismuto’, na qual é assumido que o Bi_2Se_3 está em total equilíbrio com o reservatório de bismuto, isto é, o $\mu_{\text{Bi}} = 0$ eV e consequentemente $\mu_{\text{Se}} = \Delta H_f^{\text{Bi}_2\text{Se}_3} / 3$ eV. A outra condição é chamada de ‘rico em selênio’, na qual o Bi_2Se_3 está em equilíbrio com o selênio, logo $\mu_{\text{Se}} = 0$ eV e $\mu_{\text{Bi}} = \Delta H_f^{\text{Bi}_2\text{Se}_3} / 2$ eV. Estas condições equivalem, por exemplo, a situações experimentais de crescimento de Bi_2Se_3 a partir de gás de selênio e bismuto sólido (rico em Bi) ou gás de bismuto e selênio sólido (rico em Se). Os valores utilizados dos potenciais químicos para as fases hexagonal e ortorrômbica estão listados na Tabela 5:

Tabela 5: Valores utilizados dos potenciais químicos.

Fase	SOC	Rico em Bismuto		Rico em Selênio	
		μ_{Bi} (eV)	μ_{Se} (eV)	μ_{Bi} (eV)	μ_{Se} (eV)
Hex	Sem	0	-0,83	-1,25	0
Hex	Com	0	-0,73	-1,10	0
Ort	Sem	0	-1,41	-2,16	0
Ort	Com	0	-1,36	-2,04	0

7.2.4. Testes

É importante garantir que o tamanho da supercélula seja grande o suficiente para evitar acoplamentos ou hibridizações entre os defeitos. No entanto, supercélulas grandes dependem muito recurso computacional. De forma a encontrar a melhor condição para os cálculos foram realizados testes em supercélulas de Bi_2Se_3 na fase hexagonal com diferentes tamanhos e os resultados são mostrados na Figura 65. Na Figura 65(a) é mostrado que a energia total por molécula satura para

supercélulas com dimensões iguais ou maiores que $2 \times 2 \times 1$ (12 moléculas).

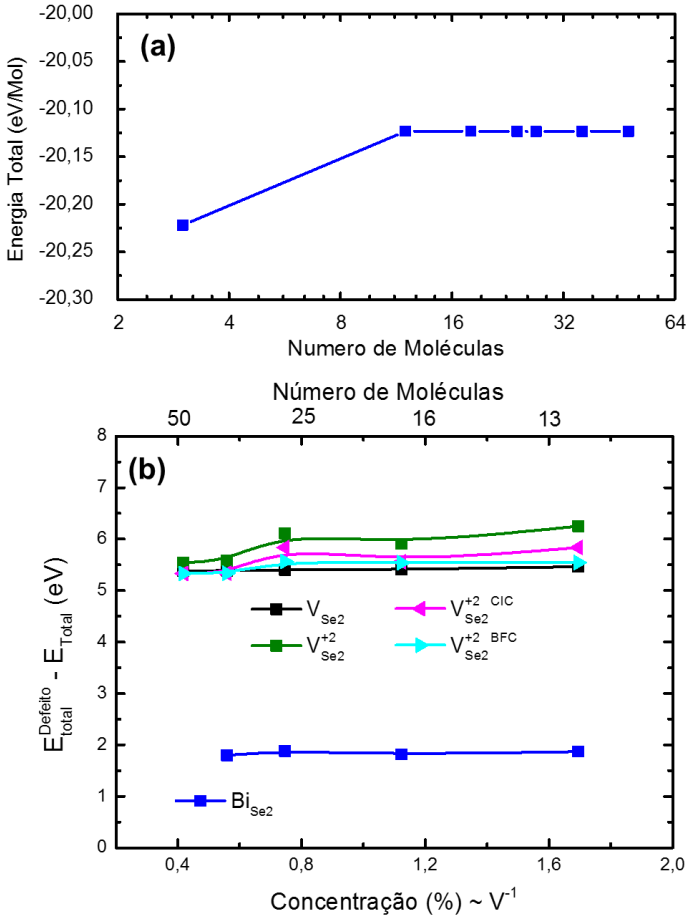


Figura 65: Em (a) é mostrada a energia total por molécula de Bi_2Se_3 em função do número de moléculas (tamanho da supercélula). Em (b) é mostrado a diferença de energia entre as supercélulas com e sem defeitos em função da concentração de defeitos (inverso do tamanho da supercélula).

A Figura 65(b) apresenta a diferença entre a energia total das supercélulas com e sem defeitos em função da concentração de defeitos. Os cálculos foram realizados com um único defeito inserido em supercélulas de diferentes dimensões. Dois tipos diferentes de defeitos

Parte II: Teórica

foram testados: vacância de selênio 2 (V_{Se2}) e bismuto antisítio (Bi_{Se2}). Os defeitos V_{Se2} foram calculados nos estados de carga neutra e +2 (duplamente ionizado). Não foram verificadas mudanças na diferença de energia variando as concentrações de defeitos neutros. No entanto, para a V_{Se2} no estado de carga +2, foram observadas variações significativas com a concentração.

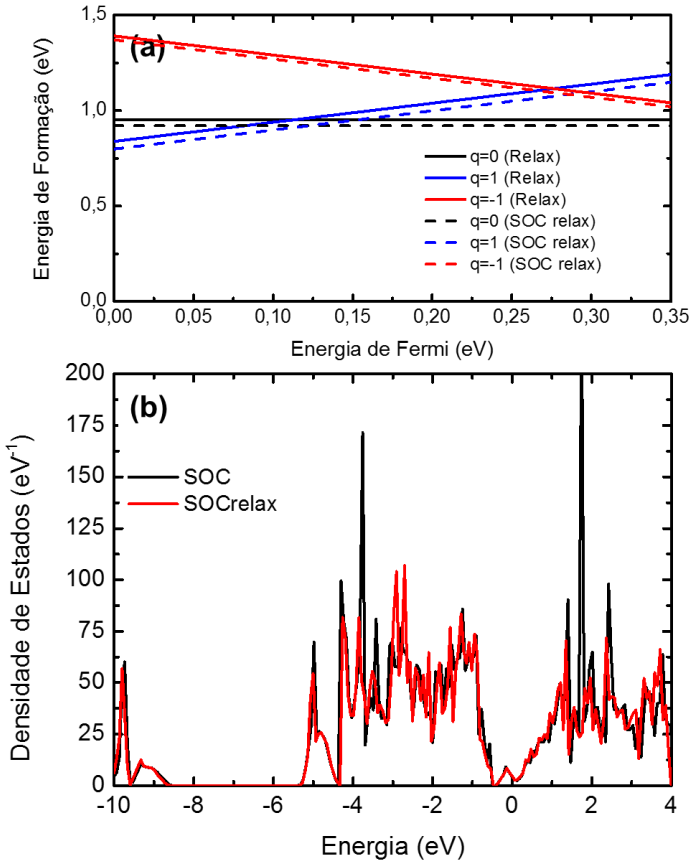


Figura 66: Em (a) energia de formação de uma vacância de Se2 em diferentes estados de carga, calculada em supercélulas relaxadas com (linha contínua) e sem (linha tracejada) a utilização de acoplamento spin-órbita. Em (b) densidade de estados do Bi_2Se_3 na fase hexagonal contendo um defeito V_{Se2} obtidos com (vermelho) e sem (preto) utilização de acoplamento spin órbita na relaxação iônica.

Os valores encontrados para baixas concentrações estão mais corretos, pois os erros devidos ao tamanho da supercélula são menores. Utilizando as correções (CIC e BFC) propostas na seção anterior, a diferença de energia para altas concentrações é corrigida e assume valores semelhantes aos encontrados para baixas concentrações (supercélulas maiores). Estas correções permitem a utilização de supercélulas muito menores com resultados semelhantes. Os resultados da Figura 65 confirmam que a escolha de uma supercélula com dimensão $2 \times 2 \times 1$ é adequada para tratar os defeitos pontuais em na fase hexagonal de Bi_2Se_3 . Supercélulas com dimensões de $2 \times 2 \times 1$ contendo 60 átomos já foram utilizadas para cálculo de defeitos nativos em Bi_2Te_3 levando a resultados satisfatórios^{171,172,196}.

Outro teste realizado foi verificar a influência do acoplamento spin-órbita na relaxação iônica das supercélulas, simulando supercélulas com vacância de Se2 com e sem o acoplamento spin-órbita. Os resultados são apresentados na Figura 66(a) e 66(b). A utilização do SOC na relaxação iônica levou a uma redução da energia total de cerca de 0,04 eV em relação a supercélula relaxada sem SOC. Na Figura 66(a) nota-se que utilizando o SOC na relaxação de supercélulas neutras e carregadas as alterações das energias de formação ocorrem igualmente para todos os estados de carga. Isto implica em variações desprezíveis nas energias de transição. Na Figura 66(b) a similaridade entre as densidades de estados confirmam que a relaxação com SOC não afeta as propriedades eletrônicas das supercélulas. As supercélulas utilizadas neste trabalho foram relaxadas sem a utilização de SOC.

7.3. RESULTADOS

Os resultados obtidos nos cálculos de defeitos pontuais nativos foram divididos em duas seções, uma com os resultados referentes a defeitos pontuais na fase hexagonal de Bi_2Se_3 e outra com os resultados referentes a defeitos pontuais em na fase ortorrômbica de Bi_2Se_3 .

7.3.1. Fase Hexagonal

Os diferentes defeitos pontuais calculados são mostrados nas Figura 67, 68 e 69 separados em vacâncias, antisítios e intersticiais, respectivamente. Nas estruturas apresentadas os átomos já estão relaxados nas posições de equilíbrio (forças internas nulas). Nas Figuras 67(a), 68(a) e 69(a) são mostradas as supercélulas sem defeito.

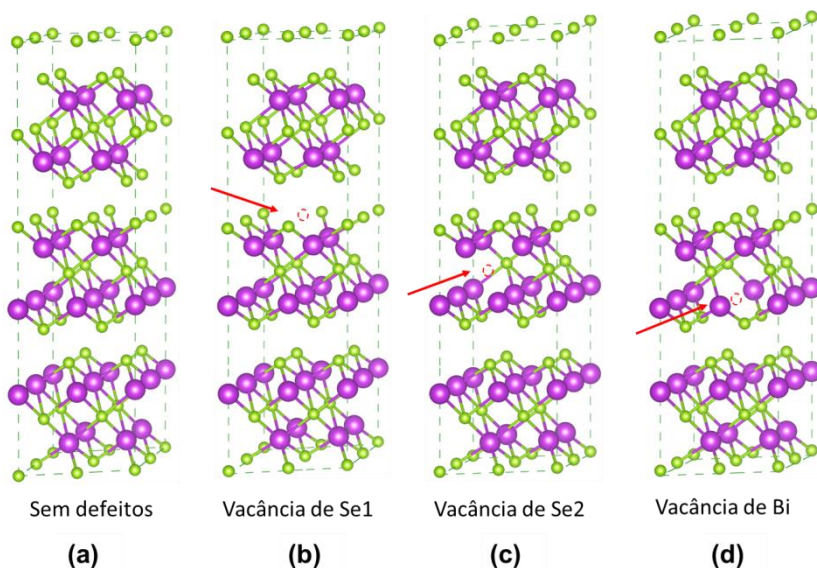


Figura 67: Em (a) é mostrada a supercélula sem defeitos, em (b) é mostrada a supercélula com uma vacância de selênio 1, em (c) é mostrada a supercélula com uma vacância de selênio 2 e em (d) é mostrada a supercélula com uma vacância de Bi.

Na Figura 67(b) é apresentada a supercélula com uma vacância de Se1 (V_{Se1}), a remoção deste átomo faz com que os selênios vizinhos de uma

mesma camada se afastem, aumentando a distância interatômica de 4,180 Å para 4,224 Å, enquanto que os bismutos próximos ao defeito (camada vizinha) se aproximam, com a distância interatômica alterando de 4,180 Å para 3,992 Å. A camada de Se1 localizada na CQ vizinha é levemente perturbada. Para o caso da vacância de Se2 (V_{Se2}), mostrado na Figura 67(c), os átomos vizinhos de selênio na mesma camada não sofrem deformações. As tensões induzidas pela V_{Se2} são compensadas pelos átomos das camadas vizinhas de bismuto, que se aproximam do sítio do defeito, com as distâncias atômicas entre bismutos reduzida de 4,180 para 4,049 Å. A supercélula com uma vacância de bismuto (V_{Bi}) é mostrada na Figura 67(d), este defeito distorce a camada de bismuto transformando a simetria C_6 (rotação de 60°) em simetria C_3 (rotação de 120°). Também foi detectada a compressão da camada vizinha de Se1 e uma expansão da camada vizinha de Se2.

As relaxações iônicas não foram realizadas com o objetivo de estudar a estrutura dos defeitos, mas para garantir que os átomos não fiquem sujeitos a forças interatômicas e que o sistema se encontre na posição de equilíbrio. Nas relaxações iônicas realizadas para os diferentes defeitos, as reduções da energia total variaram entre 0,5 e 2 eV. As relaxações em supercélulas carregadas (relaxação devido a adição de cargas elétricas) resultaram em reduções da energia total variando de 0,01 até 0,2 eV. E para os defeitos que foram relaxados utilizando o acoplamento spin-órbita, a variação de energia total foi menor que 0,04 eV.

Na Figura 68(b) é mostrada a supercélula com um Bi antisítio em Se1 (Bi_{Se1}). Este antisítio promove apenas uma pequena expansão da camada de Se1, com variações de distância menores que 0,01 Å. O átomo de Bi é deslocado de 0,25 Å para fora da CQ e para dentro do vácuo de VdW (região vazia entre CQ consecutivas), pois possui raio atômico maior que o do Se. O Bi antisítio em Se2 (Bi_{Se2}) é apresentado na Figura 68(c), indicando que ocorrem distorções esféricas em torno do defeito. A Figura 68(d) representa a supercélula com um antisítio de Se em sítios de Bi (Se_{Bi}), na qual o átomo de Se é deslocado de 0,65 Å em direção a camada de Se1, assumindo um sítio trigonal piramidal e reduzindo a distância entre os Se1 vizinhos de uma mesma camada.

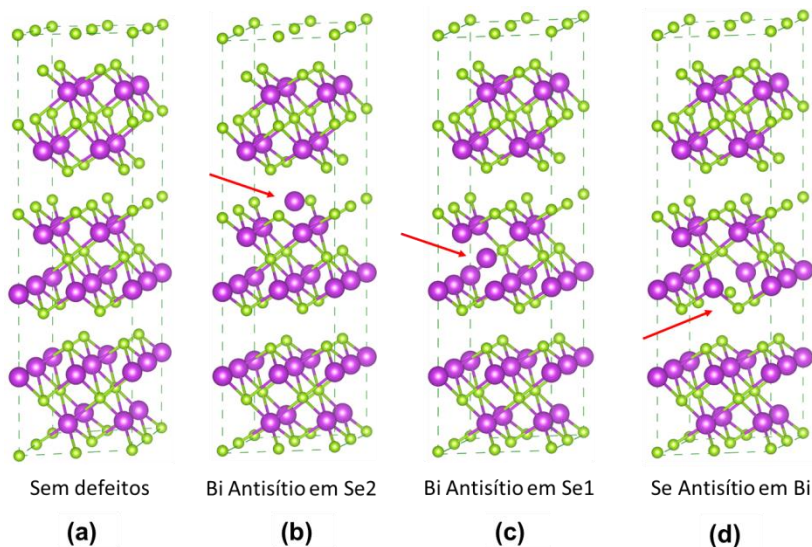


Figura 68: Em (a) é mostrada a supercélula sem defeitos, em (b) é mostrado a supercélula com um antisítio de bismuto na posição de um selênio 1, em (c) é mostrado a supercélula com um antisítio de bismuto na posição de selênio 2 e em (d) é mostrado a supercélula com um antisítio de selênio na posição de bismuto.

Na Figura 69(b) e 69(c) são apresentadas supercélulas que contêm bismutos intersticiais entre camadas consecutivas de Se1, isto é, dentro do vácuo de VdW. A presença de Bi intersticial pode ocorrer em duas conformações diferentes ((b) e (c)), que são encontradas em diferentes formas de empilhamento dos planos. A conformação mostrada na Figura 69(b), chamada de alfa neste trabalho ($I_{\text{Bi-Se1}\alpha}$), consiste de um átomo de bismuto ocupando uma posição esperada para uma falha de empilhamento com planos repetidos (ver Figura 54) tipo $\alpha\alpha\beta$ ou $\beta\gamma\gamma$, onde o plano sublinhado representa o defeito. A configuração alfa tem como característica a ocupação de um sítio tetraédrico distorcido pelo bismuto intersticial, cujos ângulos tetraédricos (em relação ao centro) são $122,4^\circ$ e 94° . A incorporação deste bismuto faz com que as CQ vizinhas se afastem cerca de $1,3 \text{ \AA}$ da vizinhança do defeito. Este defeito gera deformações assimétricas em relação as CQ que o cercam, a camada quántupla que sofre maiores deformações é a que está abaixo do defeito na imagem da Figura 68 (b).

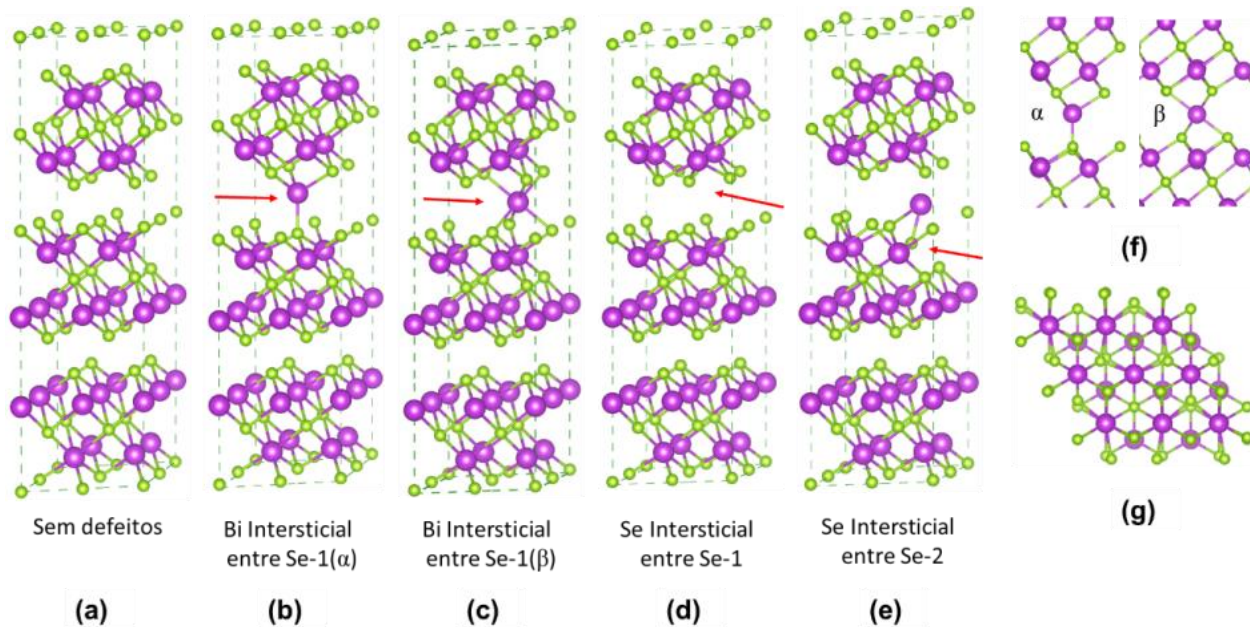


Figura 69: Em (a) é mostrada a supercélula sem defeitos, em (b) é mostrada a supercélula com um bismuto intersticial entre camadas de selênio 1 na conformação alfa, em (c) é mostrada a supercélula com um bismuto intersticial entre camadas de selênio 1 na configuração beta, em (d) é mostrada a supercélula com um selênio intersticial entre camadas de selênio 1, em (e) é mostrada a supercélula com um selênio intersticial dentro de uma camada de selênio 2. Em (f) são mostradas as diferenças entre as configurações alfa e beta do bismuto intersticial entre camadas Se1. Em (g) é mostrada uma imagem do eixo basal da supercélula contendo um selênio intersticial entre camadas Se1.

Parte II: Teórica

Na Figura 69(c) é mostrada a outra conformação possível do Bi intersticial entre camadas Se1, chamada de beta neste trabalho ($I_{\text{Bi-Se1}\beta}$), que ocorre quando o bismuto assume a posição de um átomo esperado em uma falha da ordem de empilhamento como $\alpha\gamma\beta$ ou $\beta\alpha\gamma$ (ver Figura 54). Nesta conformação o Bi intersticial ocupa um sítio trigonal antiprismático, gerando menos deformações nas CQ e que ocorrem de forma simétrica. O aumento da distância entre as camadas Se1 vizinhas é menor que na conformação alfa, com valor em torno de 0,8 Å. Na Figura 69(d) é mostrada uma supercélula com um selênio intersticial entre camadas de Se1 ($I_{\text{Se-Se1}}$), onde após a relaxação o selênio passa ocupar um sítio trigonal planar distorcido em uma camada de Se1. Este defeito também induz um afastamento entre as CQ de aproximadamente 0,5 Å. Na Figura 69(e) é mostrada a supercélula com um defeito intersticial de selênio entre átomos de Se2 de uma mesma camada ($I_{\text{Se-Se2}}$). Este defeito se mostrou extremamente instável, com a relaxação resultando em outros dois defeitos, um antisítio de Se em Bi e um bismuto intersticial. Foi realizada a relaxação de uma supercélula com um Bi intersticial entre bismutos de uma mesma camada, mas a relaxação acabou formando um Bi intersticial tipo α . Na Figura 69(f) são apresentadas imagens dos defeitos $I_{\text{Bi-Se1}\alpha}$ e $I_{\text{Bi-Se1}\beta}$ evidenciando as diferenças de coordenação, a primeira com 4 e a segunda com 6. Na Figura 69(g) é mostrada a visão do plano basal para o defeito de $I_{\text{Se-Se1}}$ indicando as distorções estruturais na camada Se1.

Na Figura 70 estão os gráficos com as energias de formação em função da condição de equilíbrio de crescimento dos diversos defeitos pontuais calculados. Na Figura 70(a) as energias foram calculadas sem a utilização de acoplamento spin-órbita, enquanto que na Figura 70(b) o SOC foi introduzido nos cálculos. O bismuto é um elemento pesado e possui elétrons de valência cujo acoplamento spin-órbita é relevante. O mesmo ocorre para o Bi_2Se_3 , em que a utilização de SOC reduz a energia total das supercélulas em média 10 eV, que consiste em pouco menos que 5% da energia total das supercélulas. Isto indica que o SOC deve ser considerado nos cálculos dos defeitos. A energia de formação é calculada utilizando a Equação 14, onde os valores de μ_i (ver tabela 5) são utilizados para simular as condições de crescimento. A condição Rico em Bi consiste em uma situação de crescimento onde há muito mais bismuto que selênio e análogo para Rico em Se. Comparando as energias de formação com e sem SOC, duas diferenças são notáveis, a primeira é a redução geral das energias de formação em cerca de 0,2 eV, deixando os defeitos mais estáveis com a utilização de SOC. A segunda diferença é específica dos defeitos intersticiais, que mostraram maior

sensibilidade para a inclusão do SOC e passando a ser mais estáveis, com redução da energia de formação em até 1 eV. Dando origem a condições de crescimento onde o bismuto intersticial $I_{\text{Bi-Se1}\beta}$ é o defeito mais estável.

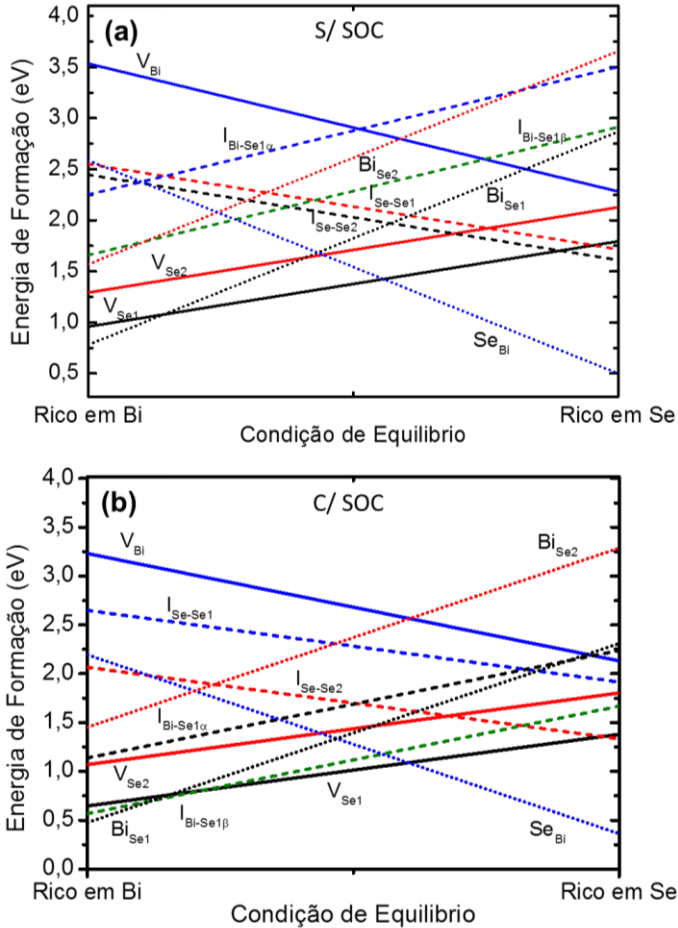


Figura 70: Em (a) energia de formação dos defeitos em função da condição de crescimento em cálculos realizados sem a utilização de acoplamento spin-órbita. Em (b) energia de formação obtida em cálculos utilizando o acoplamento spin-órbita. Linhas contínuas são para defeitos tipo vacâncias, linhas tracejadas para defeitos tipo intersticiais e linhas pontilhadas para defeitos tipo antisítio.

Parte II: Teórica

Os resultados dos cálculos nas diferentes supercélulas apresentados na Figura 70(b) indicam que o defeito mais estável (menor energia de formação) varia com a condição de crescimento. Para ambientes muito ricos em bismuto este defeito é o Bi_{Se1} e aumentando quantidade de selênio durante o crescimento, os defeitos mais estáveis passam a ser $\text{I}_{\text{Bi-Se1}\beta}$, V_{Se1} e Se_{Bi} , nesta ordem. A vacância V_{Se1} , considerada o defeito mais provável^{27,118-120} só ocorrem em condições intermediárias entre rico em Bi e rico em Se. Os defeitos V_{Se1} são em torno 0,4 eV mais estáveis que os V_{Se2} , que ocorre pois os sítios de Se2 são muito menos reativos, possuindo maior número de coordenação. Outros defeitos que envolvem a camada Se2 também são menos prováveis. O $\text{I}_{\text{Bi-Se1}\beta}$ tem energia de formação menor que o $\text{I}_{\text{Bi-Se1}\alpha}$, mesmo possuindo maior número de coordenação, maior 6 contra 4 da conformação α , fato que é atribuído as maiores distorções estruturais envolvidas na formação da conformação α . Átomos intersticiais de selênio são altamente improváveis de ocorrerem, confirmando a falta de observação experimental.

Na Figura 71 são mostradas as energias de formação calculadas para os defeitos em diferentes estados de cargas em função do nível de Fermi. Nestes cálculos foi utilizado o acoplamento spin-órbita. Os cálculos foram realizados em supercélulas carregadas eletricamente. Conforme esperado da equação 14, a energia de formação deve mudar linearmente com a energia de Fermi, sendo a inclinação da curva a quantidade de carga elétrica adicionada a supercélula, isto é, o estado de carga. Além da inclinação, os diferentes estados de carga na Figura 71, são representados por cores específicas indicadas na legenda da figura. Cada gráfico, (a) até (h), é para um tipo de defeito diferente. Quando uma carga elétrica negativa (elétron) é adicionada à supercélula, a energia total do sistema aumenta exatamente uma quantia igual a energia do nível eletrônico que o elétron adicionado passa a ocupar¹⁵¹, que é o primeiro estado eletrônico disponível. O mesmo ocorre para a situação inversa, na qual uma carga elétrica é removida e a energia total fica reduzida pela energia do orbital que foi desocupado. Utilizando os gráficos da Figura 71 obtêm-se as energias de transição (análogo a equação 16), que é a energia de Fermi onde dois estados de carga distintos têm a mesma energia de formação (onde as curvas se cruzam nos gráficos). Para entender o efeito da energia de Fermi na energia de formação dos defeitos carregados eletricamente é necessário entender o efeito do reservatório de cargas do sistema, que é o próprio nível de Fermi. O caso mais simples ocorre para um defeito gerando um nível doador, como no defeito V_{Se1} mostrado na Figura 71(a). Na situação

usual, que é considerada quando existem apenas V_{Se1} , sem a presença de outros defeitos, a energia de Fermi deve estar entre a energia do nível eletrônico do defeito e a energia da base da banda de condução, fazendo o defeito permanecer com estado de carga neutro. A redução da energia de Fermi (causada pela adição de outros níveis aceitadores) faz com que a energia média dos elétrons no reservatório diminua, desta forma o nível eletrônico (do defeito) ocupado, tende a doar seu elétron para o reservatório ficando carregado positivamente, como mostrado na Figura 71(a). Quanto menor for a energia de Fermi (mais próxima ao topo da banda de valência), maior será a probabilidade do nível doador perder o elétron para o reservatório (elétron é recombinado com um buraco), fazendo com que a energia de formação da supercélula carregada positivamente reduza e fique mais estável. Esta mesma análise pode ser estendida para o caso de níveis aceitadores e para todos os outros defeitos mostrados nos gráficos das Figuras 71(b) a 71(h).

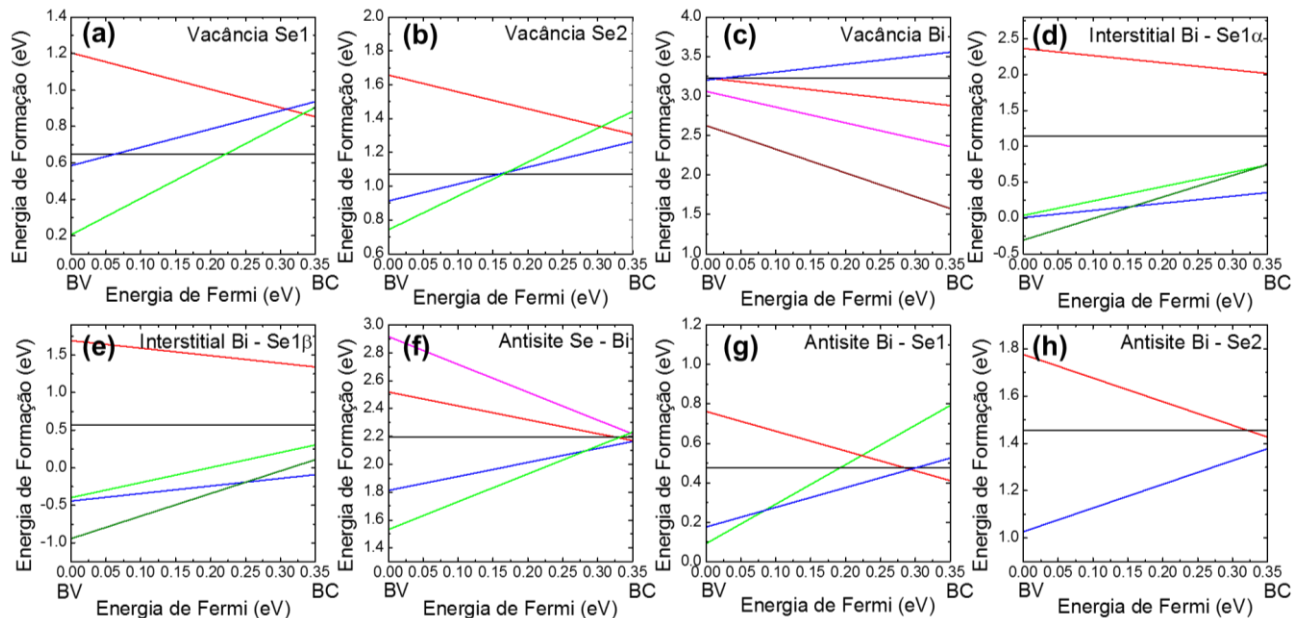


Figura 71: Energia de formação dos defeitos calculados em diferentes estados de carga em função da energia de Fermi do reservatório de carga. Em (a) para V_{Se1} para $q = -1, 0, 1$ e 2 . Em (b) para V_{Se2} para $q = -1, 0, 1$ e 2 . Em (c) para V_{Bi} para $q = -3, -2, -1, 0$ e 1 . Em (d) para $I_{Bi-Se1\alpha}$ para $q = -1, 0, 1, 2$ e 3 . Em (e) para $I_{Bi-Se1\beta}$ para $q = -1, 0, 1, 2$ e 3 . Em (f) para Se_{Bi} para $q = -2, -1, 0$ e 1 . Em (g) para Bi_{Se1} para $q = -1, 0, 1$ e 2 . Em (h) para Bi_{Se2} para $q = -1, 0$ e 1 . Cores e inclinação indicam o estado de carga do defeito (—) $q = -3$, (—) $q = -2$, (—) $q = -1$, (—) $q = 0$, (—) $q = 1$, (—) $q = 2$, (—) $q = 3$. Condição de equilíbrio na qual as energias de formação foram calculadas foi rico em Bi. Cálculos realizados com acoplamento spin-órbita

Na Figura 72 são apresentadas as energias de formação dos defeitos em seus estados de carga mais estáveis em função da energia de Fermi. As energias de transição são marcadas por pontos abertos nos gráficos. Na Figura 72(a) estão as energias de formação calculadas utilizando as condições de crescimento ‘rico em bismuto’. O gráfico é dividido em três regiões diferentes, conforme o valor da energia de formação. A energia de Fermi inicia em zero, que consiste no topo da banda de valência, indo até 0,35 eV, que é a base da banda de condução.

Nas supercélulas neutras, o Bi_{SeI} é o defeito com menor energia de formação para a situação ‘rico em bismuto’, entretanto, considerando diferentes cargas elétricas nas supercélulas, o defeito mais estável passa a ser o Bi intersticial, em dois estados distintos de carga, $\text{I}_{\text{Bi-SeI}\beta}^{+3}$ e $\text{I}_{\text{Bi-SeI}\beta}^{+1}$, e com uma transição entre estes estado em $\varepsilon(+3/+)= 0,25$ eV (ver na Figura 72(a)), esta transição é devido a um nível doador duplamente degenerado localizado 0,25 eV acima da banda de valência. De acordo com a Figura 71(e) é esperado outro nível doador dentro da banda de condução. Estes níveis induzem portadores de cargas na banda de condução (elétrons), fazendo com que os defeitos de Bi intersticial tipo beta tornem o semiconductor tipo-n. Os defeitos $\text{I}_{\text{Bi-SeI}\alpha}$ têm comportamento similar aos $\text{I}_{\text{Bi-SeI}\beta}$, mas possuem maior energia de formação e a transição entre $\text{I}_{\text{Bi-SeI}\alpha}^{+3}$ e $\text{I}_{\text{Bi-SeI}\alpha}^{+1}$ ocorre em energia mais próximas da banda de valência de 0,16 eV, caracterizando um nível doador profundo. A V_{SeI} , observada experimentalmente como sendo a principal fonte de portadores, tem energia de formação em torno de 0,5 eV (‘rico em Bi’) maior que o $\text{I}_{\text{Bi-SeI}\beta}$ e possui dois estados de carga estáveis dentro do *gap* de energia, $\text{V}_{\text{SeI}}^{+2}$ e V_{SeI}^0 , com energia de transição $\varepsilon(+2/0) = 0,22$ eV, que é devido a um nível doador. Para Bi_{SeI} três diferentes estados de carga são encontrados dentro do *gap* de energia, são eles $\text{Bi}_{\text{SeI}}^{+2}$, $\text{Bi}_{\text{SeI}}^{+1}$ e $\text{Bi}_{\text{SeI}}^{-1}$ com energias de transição $\varepsilon(+2/+)= 0,08$ eV e $\varepsilon(+/-)= 0,29$ eV, a primeira devido a um nível doador profundo e a segunda devido a um nível aceitador profundo. Este último nível aceitador dá aos Bi_{SeI} um caráter anfotérico¹⁵, isto é, para o nível de Fermi próximo da banda de condução este defeito se comporta como tipo-p ou como armadilha de elétrons (*electron trap*) e para o nível de Fermi próximo a banda de valência se comporta como doador (*hole trap*).

No caso do crescimento ‘rico em Se’, a estabilidade dos defeitos passa por algumas mudanças, sendo os dois defeitos mais estáveis o $\text{Se}_{\text{Bi}}^{+1}$ e a $\text{V}_{\text{Bi}}^{-3}$, os quais não apresentam energias de transição dentro de *gap*. O $\text{I}_{\text{Bi-SeI}\beta}$ mesmo na condição ‘rico em selênio’ continua com baixa energia de formação comparado com outros defeitos menos estáveis. O

Parte II: Teórico

V_{Bi}^{-3} tem transições antes do topo da banda de valência indicando a presença de níveis aceitadores ressonantes na banda de valência e que induzem a condução tipo-p. Já o $\text{Se}_{\text{Bi}}^{+1}$ tem transições acima da base da banda de condução, que significa na existência de níveis doadores dentro da banda de condução e consequentemente condução tipo-n. Como a energia de formação dos defeitos tipo Se_{Bi} é sempre menor que a de V_{Bi} , independentemente da energia de Fermi, a concentração de níveis doadores deve ser muito maior que a de níveis aceitadores.

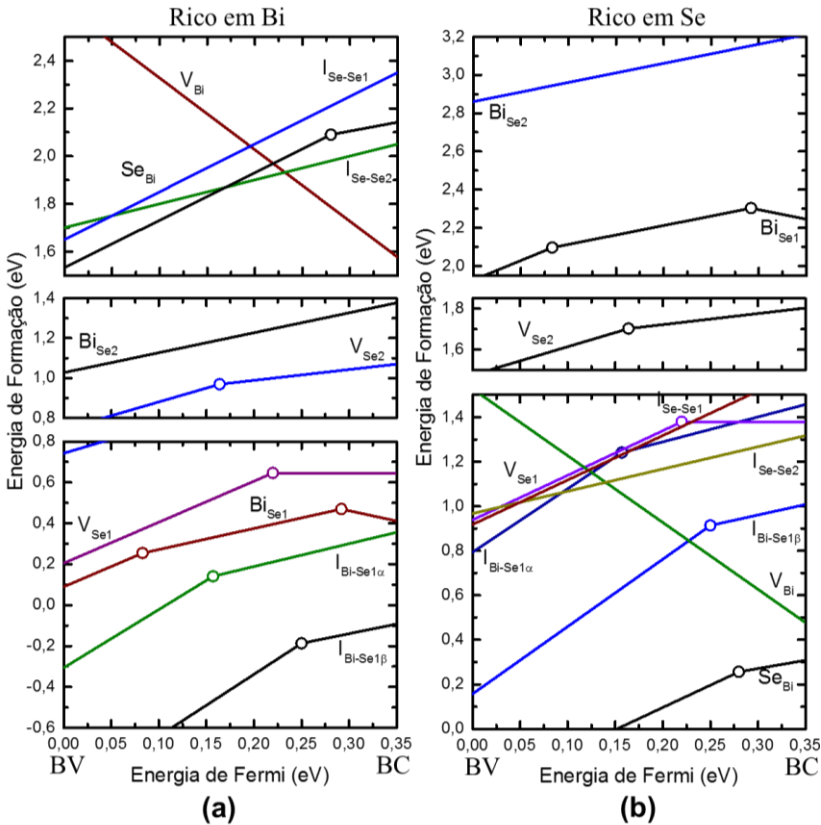


Figura 72: Gráficos da energia de formação dos defeitos em diferentes estados de carga elétrica em função da energia de Fermi (potencial químico dos elétrons). Em (a) calculados com condições de equilíbrio rico em Bi e em (b) condições de equilíbrio rico em Se.

Nas Figuras 73 e 74 são mostradas as densidades de estados (DOS) das supercélulas com defeitos. As curvas vermelhas indicam a DOS da supercélula com defeito e as curvas pretas a DOS da supercélula sem defeito. Os eixos x estão centrados (zero) no nível de Fermi da supercélula sem defeito e as curvas vermelhas foram deslocadas de modo a alinhar os níveis 6s dos átomos de bismuto localizados entre -10 e -8 eV. Na Figura 73(a) para a densidade de estados da supercélula com uma V_{Se1} , nota-se o surgimento de dois ombros, um na banda de valência e outro na banda de condução. Estes ombros são atribuídos as distorções induzidas pela vacância, que fazem com que alguns orbitais fiquem mais alongados e aumentem a dispersão das bandas. Foi encontrado também em torno de 0,55 eV um pequeno pico na DOS que é atribuído ao nível eletrônico induzido pelas vacâncias de Se1. Este nível se encontra 0,2 eV acima da banda de valência da supercélula com defeito e confirma os resultados da energia da transição encontrados com a supercélula carregada eletricamente.

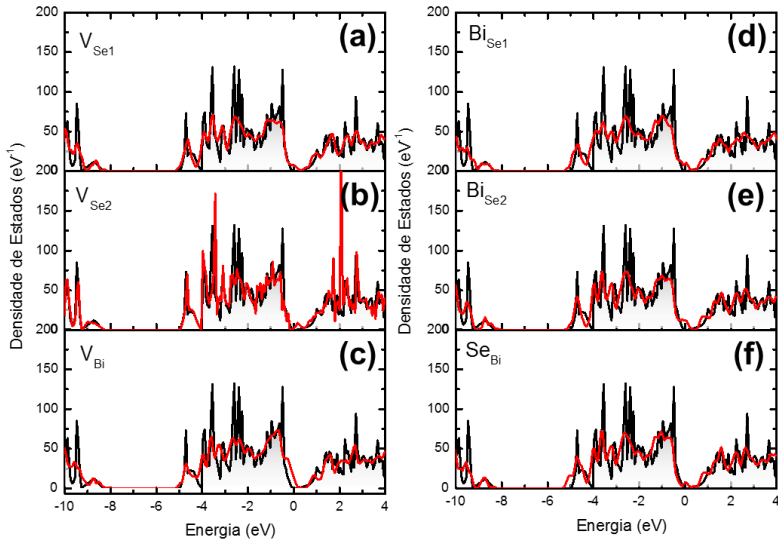


Figura 73: Densidade de estados local das supercélulas deficientes (linha vermelha) e da supercélula sem defeito (linha preta) para (a) V_{Se1} , (b) V_{Se2} , (c) V_{Bi} , (d) Bi_{Se1} , (e) Bi_{Se2} e (f) Se_{Bi} .

Este nível doador induzido pelo defeito é basicamente composto por orbitais 6p do bismuto. Na Figura 73(b) é apresentada a DOS da

Parte II: Teórico

supercélula com V_{Se2} , apresentando as mesmas características encontradas na Figura 73(a), que são o aumento da dispersão das bandas de valência e de condução e a presença de um nível eletrônico no meio do *gap*, entretanto, para este caso o nível está claramente mais perto da banda de valência, como esperado para a V_{Se2} (indicado na Figura 72). Na Figura 73(c) para a V_{Bi} , não há indícios de níveis eletrônicos dentro do *gap*, sendo encontrado um aumento da densidade de estados no topo da banda de valência. A Figura 72 sugere que a vacância de Bi induz níveis aceitadores dentro da banda de valência, sendo este aumento da DOS no topo da BV atribuído aos estados eletrônicos induzidos pelo defeito.

Na Figura 73(d) está a DOS da supercélula com um defeito de Bi_{Se1} , sendo esperados (ver Figura 72(a)) dois níveis eletrônicos dentro do *gap* de energia. No entanto, apenas um nível foi encontrado na DOS, em 0,1 eV acima da banda de valência da supercélula deficiente, o que é coerente com a energia de transição de $\epsilon(+2/+)$ = 0,08 eV. A ausência do segundo nível na DOS é atribuída à convolução deste nível doador raso com a banda de condução. Na Figura 73(e), para o Bi_{Se2} , foi notado apenas um estreitamento do *gap* de energia devido ao aumento da densidade de estado nas bordas das bandas de condução e de valência. Na Figura 73(f), para o defeito de Se_{Bi} , dois picos foram encontrados dentro do *gap* de energia, 0,1 e 0,4 eV acima do topo da BV. O segundo pico é atribuído a transição $\epsilon(+2/+)$ e o primeiro é provavelmente devido a outras transições doadoras com cargas maiores como $\epsilon(+3/+2)$, que não foram calculadas e que podem estar localizadas logo acima da banda de valência.

Na Figura 74(a) e 74(b) são apresentadas as DOS para defeitos $I_{Bi-Se1\alpha}$ e $I_{Bi-Se1\beta}$, respectivamente. Em ambos os gráficos surge um pico dentro do *gap* de energia, atribuídos aos níveis eletrônicos com energia de transição $\epsilon(+3/+)$, que para configuração α ocorre mais profundamente no *gap* que para a configuração β . Na Figura 74(c) e 74(d) são mostradas as DOS para defeitos tipo I_{Se-Se1} e I_{Se-Se2} , respectivamente. Os picos que surgem dentro do *gap* de energia indicam estados eletrônicos, no entanto não foram encontrados estes níveis em cálculos com supercélulas carregadas, indicando que estas transições são devidas a estados de carga maiores, como $\epsilon(+3/+2)$. No caso do I_{Se-Se2} , a relaxação gerou outros dois defeitos distintos, um Se_{Bi} e um $I_{Bi-Se1\beta}$ (ver Figura 69(e)), de modo que o nível induzido no *gap* é provavelmente uma transição independente destes defeitos.

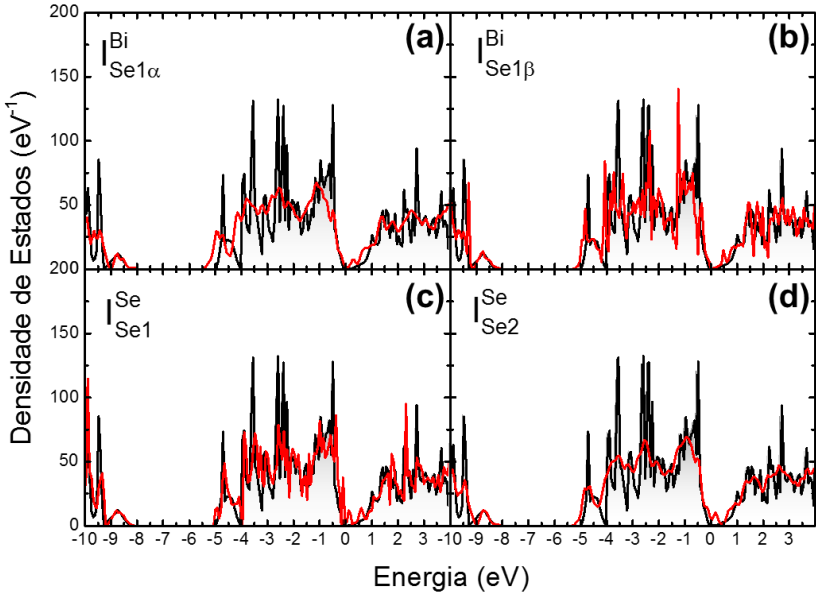


Figura 74: Densidade de estados local das supercélulas deficientes (linha vermelha) e da supercélula sem defeito (linha preta) para (a) $I_{\text{Bi-Se1}\alpha}$, (b) $I_{\text{Bi-Se1}\beta}$, (c) $I_{\text{Se-Se1}}$, (d) $I_{\text{Se-Se2}}$.

7.3.2. Fase Ortorrômica

Na Figura 75 são apresentados os resultados da relaxação iônica dos defeitos calculados para o caso do Bi_2Se_3 na fase ortorrômica. Na Figura 75(a) está a supercélula sem defeitos. Na Figura 75(b) é mostrada a supercélula com uma vacância de Se1 (indexado na Figura 58), o átomo removido estava originalmente em um sítio com simetria piramidal quadrada. Os quatro átomos de bismuto que formam o quadrado sofrem poucas distorções. Já o quinto átomo, fora do plano, aproxima-se cerca de 0,46 Å na direção da vacância. Este tipo de vacância não induz grande desordem na estrutura cristalina do Bi_2Se_3 e a otimização da supercélula ocorreu com redução da energia total na ordem de 3 meV/átomo. Na Figura 75(c) está a supercélula da vacância de Se2 (sítio trigonal piramidal). Neste caso os dois vizinhos mais próximos (átomos de bismutos) acabam se aproximando um do outro cerca de 0,63 Å após a relaxação. Ambas as vacâncias de selênio não geram distorções excessivas nas supercélulas. Para a vacância de Bi1, Figura 75(d) (sítio piramidal quadrado), assim como na vacância de Se1,

Parte II: Teórico

a distorção ocorre no átomo localizado no topo da estrutura piramidal, este átomo de Se é levemente deslocado em direção a vacância de bismuto e passa a ocupar um sítio planar quadrado (levemente distorcido).

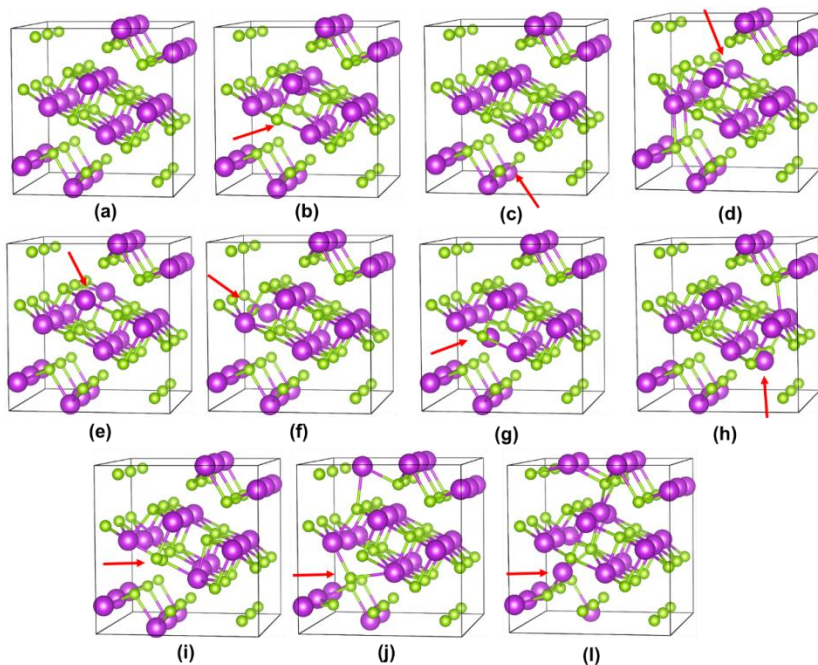


Figura 75: Ilustração das supercélulas deficientes utilizadas para a realização dos cálculos de primeiros princípios, após a otimização estrutural. Em (a) supercélula sem defeito. Em (b) V_{Se1} , (c) V_{Se2} , (d) V_{Bi} , (e) Se_{Bi1} , (f) Se_{Bi2} , (g) Bi_{Se1} , (h) Bi_{Se2} , (i) I_{Se}^{tet} , (j) I_{Se}^{sqpy} e (l) I_{Bi} .

As supercélulas com defeitos antisítios são apresentadas nas Figura 75(e) á 75(h). Para o caso da substituição de um Bi1 por um Se (Figura 75(e)), após a relaxação iônica o átomo de selênio no antisítio é deslocado 0,69 Å para a proximidade de outros três átomos de selênio, saindo do sítio com simetria piramidal quadrada para um sítio com simetria trigonal piramidal, com distâncias médias de ligação de 2,56 Å. Para o caso da supercélula com um defeito antisítio de Se em Bi2 (Figura 75(f)), a mesma situação ocorre, isto é, o selênio é deslocado para próximo dos selênios primeiros vizinhos, formando ligações curtas e ocupando um sítio trigonal piramidal simétrico. O defeito antisítio de

Bi em sítio de Se1 está indicado na Figura 75(g), esta supercélula apresenta pequenas distorções esféricas entorno do defeito, que são esperadas devido ao largo raio iônico do bismuto. A substituição deste átomo de selênio por um de bismuto não muda a simetria do sítio atômico, sendo o Bi circundado por outros átomos de Bi a distâncias de 3,19 Å, com simetria piramidal quadrada. Estas distâncias são relativamente próximas as esperadas para vizinhos mais próximos em cristais de Bi, cerca de 3,09 Å. O último caso de defeitos antisítio é o de Bi substituindo Se2, na supercélula da Figura 75(h). Esta supercélula, dentre as com defeitos antisítios, foi a que mais sofreu distorções, o átomo de Bi substituto se mantém no sítio trigonal piramidal do átomo substituído Se2, mas faz com que outro átomo de Bi da vizinhança se desloque para fora da coluna molecular (mostrada na Figura 58(b)), fazendo com que este bismuto assuma um novo sítio com simetria tetraédrica altamente distorcida.

As supercélulas calculadas para defeitos do tipo intersticial foram as que mostraram maiores distorções estruturais, levando a reduções da energia total no processo de relaxação da ordem de 50 meV/átomo. Na Figura 75(i) é mostrada a supercélula para o defeito I_{Se1} , este defeito consiste na adição de um átomo de selênio em uma posição tetraédrica, cercados por átomos de bismuto cuja distância inicial de primeiros vizinhos é 2,43 Å. No entanto, este sítio se mostrou instável durante a relaxação dos íons, fazendo com que o átomo intersticial se desloque em torno de 1 Å para fora do sítio tetraédrico e se acomode em um sítio com simetria linear (ângulo de ligação 178°) e ligado a dois bismutos a uma distância de 2,806 Å. Este deslocamento do selênio intersticial gera deformações nos sítios de Se1 e Bi1 vizinhos, que passam a ocupar posições com simetrias trigonal piramidal e tetraédrico distorcido, respectivamente. Outro defeito tipo intersticial estudado foi o I_{Se2} , mostrado na Figura 75(j), que consiste em um átomo de selênio inicialmente posicionado em um sítio piramidal quadrado na região vazia que conecta duas colunas moleculares (Figura 58(b)). Novamente a relaxação iônica gerou fortes distorções estruturais. O último defeito calculado foi o I_{Bi} que consiste na introdução de um bismuto intersticial em uma posição tetraédrica entre duas colunas moleculares. A relaxação do defeito mostrou que este sítio é relativamente instável, e que durante a relaxação o bismuto intersticial é deslocado para uma posição trigonal planar, como é mostrado na Figura 75(i), cuja distância dos vizinhos (selênios) mais próximos é 2,682 Å.

Na Figura 76 são apresentadas as energias de formação dos defeitos calculados, obtidas utilizando a equação 14. Na Figura 76(a) são

Parte II: Teórico

mostradas as energias de formação calculadas sem a utilização do acoplamento spin-órbita.

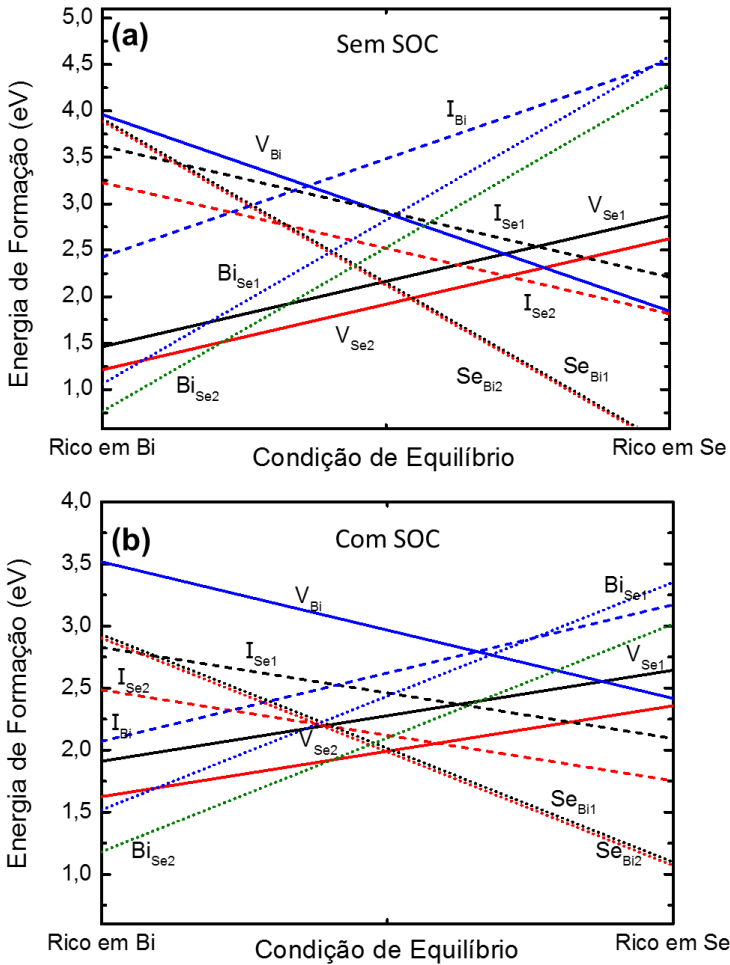


Figura 76: Energia de formação das supercélulas deficientes em função da condição de equilíbrio de crescimento: em (a) sem a utilização do acoplamento spin-órbita e em (b) com spin-órbita.

O gráfico mostra as energias de formação das supercélulas deficientes em função da condição de crescimento, conforme descrito na seção metodologia. No gráfico os diferentes tipos de linhas, contínua, tracejada e pontilhada são para as energias de formação das supercélulas com

defeitos tipo vacância, intersticial e antisítios, respectivamente. É natural esperar que com o aumento da concentração de selênio nas condições de crescimento do Bi_2Se_3 , defeitos como Se intersticial e Se antisítios passem a ser mais estáveis (menor energia de formação). A Figura 76(a) e mostrada apenas para fins de comparação, pois está devidamente determinada a necessidade do tratamento relativístico e não-colinear (uso de spin-órbita) na realização de cálculos em Bi_2Se_3 . No caso sem acoplamento spin-órbita, os defeitos mais estáveis são $\text{Bi}_{\text{Se}2}$, $\text{V}_{\text{Se}2}$ e $\text{Se}_{\text{Bi}2}$ para as condições de equilíbrio ‘rico em bismuto’ (pobre em selênio), intermediária e ‘rico em selênio’ (pobre em bismuto), respectivamente.

Quando o acoplamento spin-órbita é levado em consideração, na Figura 76(b), os defeitos que apresentam maior estabilidade são os mesmos que no caso sem SOC. No entanto, as vacâncias de selênio passam a ter a menor energia de formação em uma janela menor de crescimento. Contrariamente ao caso do Bi_2Se_3 em fase hexagonal, onde o acoplamento spin-órbita reduz a energia de formação das supercélulas com defeitos, as energias de formação no caso do Bi_2Se_3 em fase ortorrômbica permanecem semelhantes. A Figura 76(b) também mostra que a existência de átomos intersticiais é menos provável que no caso hexagonal. Fato que é esperado devidos as distorções induzidas por estes defeitos.

As energias de transição foram obtidas utilizando a equação 16 e simulando supercélulas com defeitos em diferentes estados de carga elétrica, os resultados são sumarizados na Figura 77, para diferentes condições de crescimento de Bi_2Se_3 . Com exceção dos defeitos V_{Bi} , $\text{V}_{\text{Se}1}$ e $\text{Se}_{\text{Bi}1}$, todos os defeitos apresentaram níveis eletrônicos dentro do *gap* de energia. Neste ponto é relevante informar que no caso dos cálculos em Bi_2Se_3 na fase ortorrômbica foram utilizadas as correções usuais de supercélulas finitas (descritas na seção metodologia) e também a correções de *gap* de energia^{165,169}, pois o valor de *gap* encontrado para as supercélulas com funcional PBEsol e SOC foi de 0,75 eV, de modo que o *gap* foi corrigido para 1,2 eV, próximo do encontrado experimentalmente. A $\text{V}_{\text{Se}2}$ apresentou um nível doador dentro do *gap* de energia, com energia de transição $\varepsilon(+/0) = 1,02$ eV (ou energia de ionização de 0,18 eV). O defeito $\text{Se}_{\text{Bi}1}$ induz níveis doadores ressonantes na banda de condução que induzem comportamento condutivo tipo-n. Já os $\text{Se}_{\text{Bi}2}$ apresentam um nível aceitador no meio do *gap* com uma energia de transição $\varepsilon(+/-) = 0,35$ eV, apresentando um comportamento extremamente anfotérico, isto é, é um “nível armadilha” para portadores de carga majoritários.

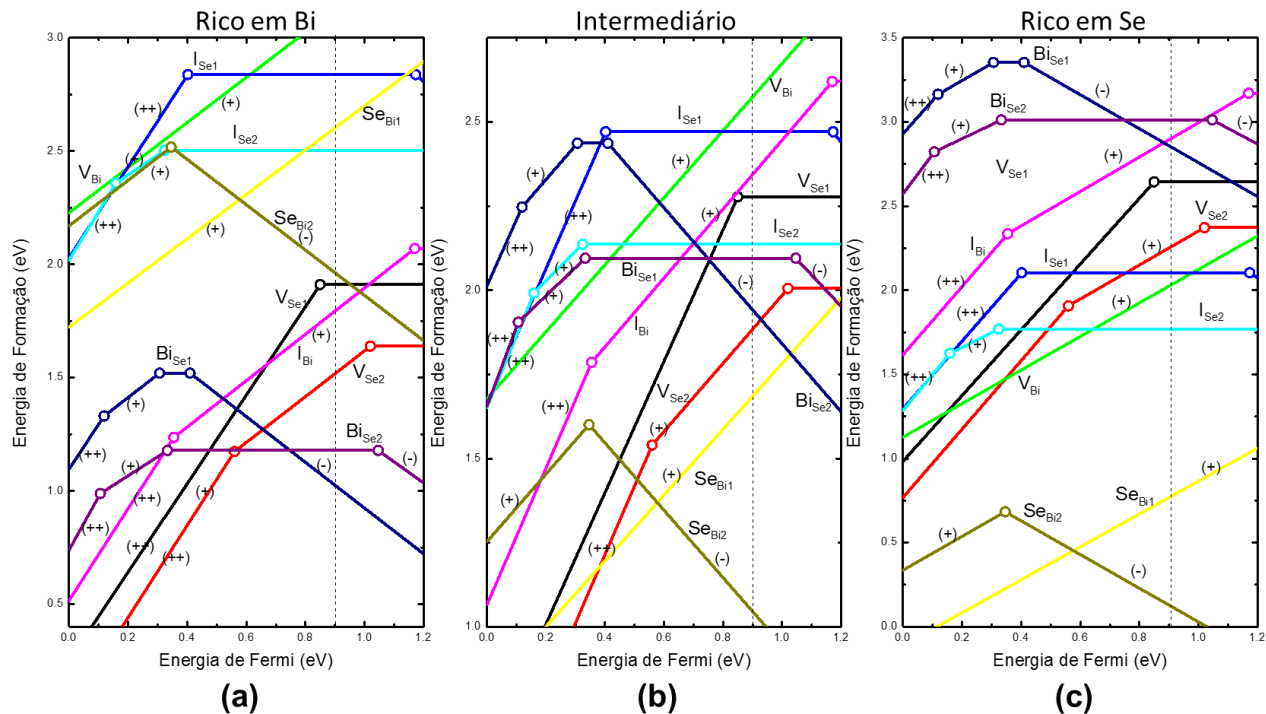


Figura 77: Energia de formação das supercélulas com defeitos em diferentes estados de carga e em função da energia de Fermi dentro do gap de energia. Em (a) para condições de equilíbrio de crescimento ricas em bismuto. Em (b) em condições de equilíbrio intermediárias e em (c) ricas em selênio.

Outros defeitos relevantes são os $\text{Bi}_{\text{Se}1}$ e o $\text{Bi}_{\text{Se}2}$, onde ambos apresentam três energias de transição dentro do *gap* de energia, que são $\varepsilon(2+/+)=0,106$ eV; $\varepsilon(+/0)=0,33$ eV e $\varepsilon(0/-)=1,05$ eV para o $\text{Bi}_{\text{Se}1}$. E para o $\text{Bi}_{\text{Se}2}$ foram $\varepsilon(2+/+)=0,12$ eV; $\varepsilon(+/0)=0,31$ eV e $\varepsilon(0/-)=0,41$ eV. Estes dois últimos defeitos, assim como o $\text{Se}_{\text{Bi}2}$, são anfotéricos. Os selênios intersticiais induzem níveis doadores profundos com energias de transição em torno de 0,4 V. No caso do bismuto intersticial, dois níveis doadores são induzidos, um raso e outro profundo, com energias de transição $\varepsilon(2+/+)=0,35$ eV e $\varepsilon(+/0)=0,03$ eV.

Nas situações com condições de equilíbrio extremas, rico em Bi ou rico em Se, o nível de Fermi dever ficar preso no meio do *gap* de energia, pois os defeitos mais estáveis $\text{Se}_{\text{Bi}2}$ e $\text{Bi}_{\text{Se}2}$ são anfotéricos. Isto leva a um situações com alta compensação dos portadores de cargas. Situações intermediárias induzem a formação de $\text{V}_{\text{Se}2}$, que geram níveis doadores rasos, que podem diminuir consideravelmente a resistividade do semiconductor. No entanto, mesmo para estas condições de crescimento, os portadores ainda são parcialmente compensados por outros defeitos como $\text{Bi}_{\text{Se}2}$, $\text{Se}_{\text{Bi}2}$ e $\text{I}_{\text{Se}1}$.

Na Figura 78 é mostrado um diagrama com os níveis eletrônicos gerados pelos defeitos pontuais calculados acima. O nível de Fermi foi posicionado conforme esperado experimentalmente. No qual fica claro que apenas dois defeitos geram níveis doadores rasos, enquanto nenhum defeito gera níveis aceitadores rasos. Desta forma, os resultados dos cálculos de primeiros princípios indicam que a fase ortorrômbica do Bi_2Se_3 deve ter um caráter condutor dominado por elétrons, isto é, deve ser tipo-n, como identificado experimentalmente. Na Tabela 6 são sumarizados os níveis de transição termodinâmica obtidos, junto com as energias de formação das supercélulas neutras, nas condições de crescimento extremas. Os valores de energia de formação calculados para os defeitos em supercélulas neutras variam entre 1,07 eV e 3,52 eV e estão na mesma faixa de valores encontrados em sistemas cujas propriedades elétricas são fortemente moduladas por defeitos, como $\text{ZnO}^{212,213}$, $\text{Cu}_2\text{O}^{206}$ e outros^{170,214}.

Parte II: Teórico

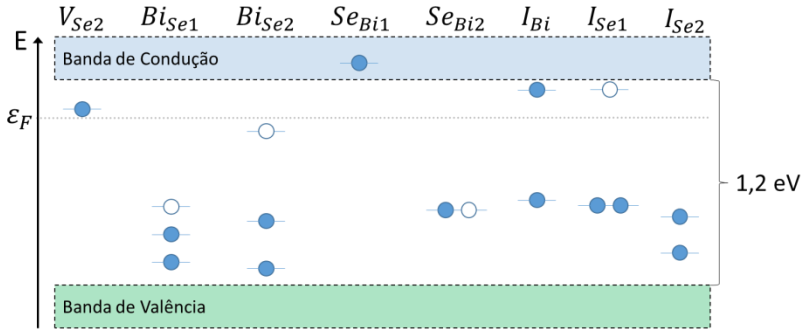


Figura 78: Diagrama de níveis eletrônicos dentro do gap de energia dos defeitos em Bi_2Se_3 . Linha pontilhada indica o nível de Fermi experimental.

Tabela 6: Energias de formação nas condições extremas de crescimento e energias de transição dos diversos níveis calculados.

Defeito	$\Delta H_f(\text{eV})$ Rico em Bi	$\Delta H_f(\text{eV})$ Rico em Se	$\varepsilon(+2/+)$ (eV)	$\varepsilon(+/0)$ (eV)	$\varepsilon(0/-)$ (eV)
V_{Se1}	1,91	2,64	--	--	--
V_{Se2}	1,62	2,36	--	1,02	--
V_{Bi}	3,52	2,42	--	--	--
I_{Se1}	2,83	2,09	0,402	0,402	1,17
I_{Se2}	2,49	1,75	0,159	0,324	--
I_{Bi}	2,07	3,17	0,355	1,17	--
Bi_{Se1}	2,93	1,10	0,119	0,307	0,41
Bi_{Se2}	2,90	1,07	0,106	0,333	1,05
Se_{Bi1}	1,52	3,35	--	--	--
Se_{Bi2}	1,18	3,01	--	0,346	0,346

Na Figura 79 são apresentadas as densidades de estados das supercélulas com os diferentes tipos de defeitos, onde a curva em preto é para a supercélula sem defeito e a curva vermelha com defeito. Na Figura 79(a), para o defeito V_{Se1} , nota-se que a única diferença notável entre as duas curvas é o aparecimento de um pico localizado dentro do *gap* de energia para a supercélula com o defeito. Este pico é atribuído a transição $\varepsilon(2+ / +)$, tanto para a vacância V_{Se1} como para a V_{Se2} , indicada na Figura 79(b).

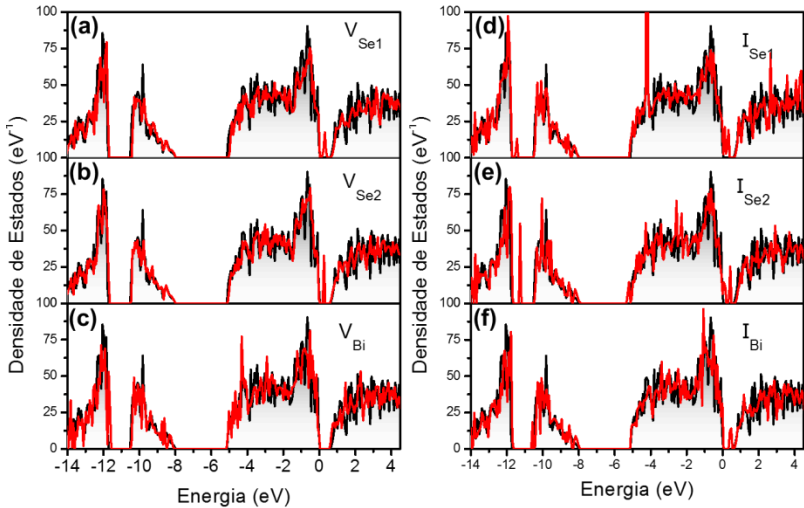


Figura 79: Densidade de estados das supercélulas deficientes com os defeitos V_{Se1} em (a), V_{Se2} em (b), V_{Bi} em (c), I_{Se1} em (d), I_{Se2} em (e) e I_{Bi} em (f). Zero do eixo x foi deslocado para o topo da banda de valência de modo a alinhar os orbitais Bi 6s e Se 4s da supercélula com e sem defeito.

A transição $\varepsilon(+/0)$ não pode ser vista explicitamente dentro do *gap* de energia da densidade de estados, pois ocorre muito próxima ou acima da banda de condução. As energias dos níveis induzidos dentro do *gap* para os defeitos intersticiais, mostrados nas Figuras 79(d-f) também estão de acordo com as energias de transição obtidas na Figura 77(a), para níveis com energia de transição até a metade do *gap* de energia.

Nas Figuras 80(a) e 80(b) para as dois antisítios de bismuto em selênio, 1 e 2, são encontrados três e dois níveis dentro do *gap* de energia, respectivamente, análogos aos encontrados nos cálculos das energias de transição, na Figura 77. Vale ressaltar que não estão sendo comparada as energias do níveis eletrônicos obtidos com a análise termodinâmica e com a análise da DOS, isto porque a posição dos picos nas densidades de estados não devem necessariamente coincidir com os calculados utilizando supercélulas carregadas, pois não levam em conta os efeitos da relaxação induzida pela carga elétrica no sítio do defeito.

Parte II: Teórico

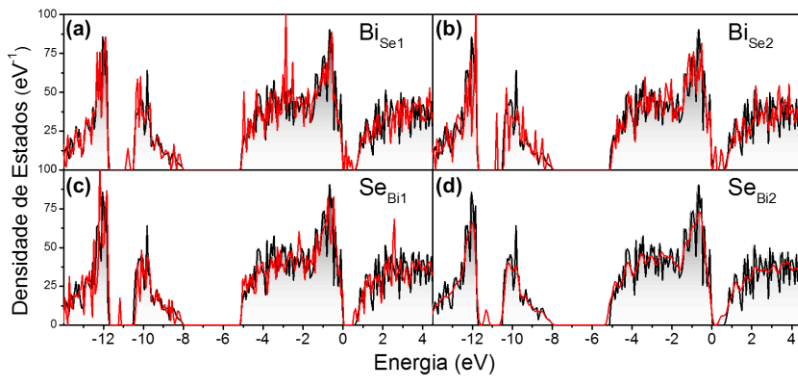


Figura 80: Densidade de estados das supercélulas deficientes com os defeitos Bi_{Se1} em (a), Bi_{Se2} em (b), Se_{Bi1} em (c) e Se_{Bi2} em (d). Zero do eixo x foi deslocado para o topo da banda de valência de modo a alinhar os orbitais Bi 6s e Se 4s da supercélula com e sem defeito.

7.4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Para o Bi_2Se_3 em fase hexagonal, utilizando o gráfico da energia de formação mostrado na Figura 70(b) é possível inferir que a condição ideal de crescimento para que haja a menor quantidade de defeitos possível consiste em situações intermediárias entre rico em Bi e rico em Se. Pois neste caso, o defeito mais estável possui energia de formação de 0,5 eV maior que os defeitos mais estáveis nas condições ricas em Bi e Se. Para estas situações intermediárias de crescimento, as vacâncias de Se1 e bismutos intersticiais são os mais prováveis. As energias de formação e de transição para as vacância de Se1 estão de acordo com resultados teórico publicados¹²³ que não consideram a presença de Bi intersticial. Observações experimentais recentes⁵⁵ corroboram com nossos resultados de que estes defeitos intersticiais de bismuto são estáveis em condições de crescimento cuja maior concentração é de Bi. O átomo de bismuto, inserido entre dois átomos de Se1 e em sítio trigonal antiprismático (conformação beta), promove distorções consideráveis nas supercélulas (Figura 69(c)). No entanto, estas distorções ocorrem principalmente ao longo do eixo basal (direção 'c') que é energeticamente favorável pois as CQ são ligadas fracamente por forças de Van der Waals¹⁸³, tornando baixo o custo energético para estas distorções. O aumento da distância entre CQ encontrada nas relaxações iônicas neste trabalho também são observadas experimentalmente (Figura 64(b)⁵⁵)

As energias de transição apresentadas nos gráficos da Figura 71 mostram que todos os defeitos mais estáveis apresentam níveis eletrônicos dentro do *gap* de energia. Com exceção dos defeitos $\text{Bi}_{\text{Se}1}$, todos os níveis eletrônicos derivados destes defeitos são doadores, o que explica a condução tipo-n do Bi_2Se_3 em fase hexagonal. Tanto para a $V_{\text{Se}1}$ quanto para o $\text{I}_{\text{Bi-Se}1\beta}$ o surgimento de níveis doadores é favorecido pelo caráter eletropositivo dos átomos de bismuto, que aumenta o número de oxidação total das supercélulas. Já a situação para o Se_{Bi} é menos esperada, uma vez que o estado de oxidação total deveria se reduzir, induzindo níveis aceitadores. O que ocorre é que o selênio na camada de bismuto se liga a outros selênios, de camadas vizinhas, alterando seu estado de oxidação de -2 para +4 ou +6 (confirmado pela redução da carga de Bader neste sítio), gerando níveis doadores. O caso do $\text{Bi}_{\text{Se}1}$ é mais complexo pois induz níveis doadores e aceitadores profundos, e é um exemplo de defeito anfotérico. Este defeito foi proposto teoricamente¹⁷² como possível responsável pela condução tipo-p em Bi_2Se_3 hexagonal, não sendo encontrado experimentalmente.

Parte II: Teórico

Mostramos que este defeito não pode dar origem a condução tipo-p, pois tem caráter aceitador apenas para níveis de Fermi próximos da banda de condução (semicondutor tipo-n), agindo apenas como compensador de cargas.

As energias de transição encontradas neste trabalho diferem levemente das relatadas em outros trabalhos similares^{120,123,199}. A energia de transição devido a um nível duplamente degenerado, encontrada para V_{Se1} em torno de $\varepsilon(+ +/0) = 0,22 \text{ eV}$ está em bom acordo os valores encontrados em^{123,199}, mas desvia cerca de 0,05 eV dos valores encontrados na referência 120¹²⁰. Para o caso dos defeitos V_{Bi} , Se_{Bi} e Bi_{Se1} a quantidade de níveis de transição dentro do *gap* de energia é diferente dos trabalhos já relatados, que também não possuem um consenso entre si. Uma possível explicação para esta falta de consenso pode ser a parcial ou não utilização das correções necessárias para suprimir os efeitos de supercélulas finitas nos trabalhos já publicados. Os resultados já relatados na literatura foram obtido utilizando parâmetros de rede experimentais e que podem induzir relaxações excessivas nos casos de vacâncias e antisítio de Se e relaxações insuficientes no caso de defeitos intersticiais ou antisítios de Bi. Isso ocorre pois os parâmetros de rede experimentais induzem estresse compressivo nas supercélulas. Os defeitos intersticiais de Bi, chamados neste trabalho de $I_{Bi-Se1\alpha}$ e $I_{Bi-Se1\beta}$ já foram tratados previamente em outro trabalho¹⁹⁹, chamados de Bi_i^{tet} e Bi_i^{oct} , respectivamente, no entanto a energia de formação relatada destes defeitos são maiores que as encontradas aqui, fato que é atribuído a utilização de supercélulas deformadas.

Para o caso das do Bi_2Se_3 em fase ortorrômbica, a condição ideal de crescimento (com menos defeitos) ocorre novamente para situações intermediárias de crescimento, onde a menor energia de formação de defeitos é cerca de 0,75 eV maior que nos casos extremos de condições ricas em Bi e ricas em Se. Contrário do caso hexagonal, os defeitos intersticiais são altamente instáveis. Os defeitos mais estáveis são Bi_{Se2} , V_{Se2} e Se_{Bi2} , onde o índice 2 indica a substituição de átomos em sítios com simetria tetraédrica distorcida. A facilidade em formar defeitos nestes sítios comparados aos sítios de Se1 (piramidal tetragonal) pode ser atribuída ao número de coordenação destes átomos que é 4 para o sítio de Se2 e 5 para o sítio de Se1. O comportamento elétrico tipo-n observado experimentalmente é unicamente explicado pela existência de defeitos V_{Se2} , que induzem níveis doadores rasos. Os defeitos antisítios não podem contribuir para a condução elétrica pois são anfotéricos. Nesta fase ortorrômbica, assim como na fase hexagonal, não foram

encontrados defeitos que induzem níveis aceitadores. Isto torna impossível a produção deste material, de forma intrínca, com condução tipo-p. Para o caso da V_{Se2} ocorre a indução de dois níveis eletrônicos, não degenerados, com diferentes energias de transição, que são $\varepsilon(+ + / +) = 0,58 \text{ eV}$ e $\varepsilon(+ / 0) = 1,02 \text{ eV}$. As densidades de estados das supercélulas com diferentes defeitos corrobora com os resultados das energias de transição. Não foram encontrados outros relatos de trabalhos com cálculos ou estudos de defeitos na fase ortorrômbica de Bi_2Se_3 .

7.5. CONCLUSÕES PARCIAIS

Mostramos nesta parte do trabalho que a relaxação das supercélulas com e sem a utilização do acoplamento spin-órbita não gera variações relevantes nas propriedades eletrônicas e nem na energia total.

Assim como em trabalhos semelhantes, a vacância de Se1 se mostrou o defeito mais estável em condições de crescimento intermediárias entre ‘rico em Bi’ e ‘rico em Se’. No entanto, a existência de defeitos intersticial de bismuto entre as camadas quántuplas é altamente estável, principalmente em condições ricas em bismuto. Este resultado está de acordo com observações experimentais recentes. Mostramos que existem duas configurações estáveis para o defeito intersticial de bismuto, onde a mais estável, denomina configuração beta, consiste em um bismuto em um sítio trigonal antiprismático ligado aos Se1.

O caráter de condutividade elétrica tipo-n encontrada experimentalmente no Bi_2Se_3 hexagonal pode ser atribuído tanto a vacância de Se1 como a antisítios de Se em Bi e a átomos intersticiais de Bi. Também mostramos que a inversão do comportamento elétrico deste material via controle de defeitos é impossível, uma vez que não foram encontrados quaisquer níveis aceitadores rasos no composto. Confirmando a falta de observação experimental^{55,118}.

Para o caso do Bi_2Se_3 em fase ortorrômbica, os defeitos mais estáveis são as vacâncias de selênio e antisítios de bismuto e de selênio, dependendo da condição de crescimento. O caráter de condução tipo-n observada nos experimentos pode ser explicado pelos defeitos $V_{\text{Se}2}$, $\text{Se}_{\text{Bi}1}$ e I_{Bi} . Comparando com as energias de ionização experimentais, conclui-se que os defeitos que contribuem para a condução são os $V_{\text{Se}2}$ e I_{Bi} .

Conclusões Finais

As conclusões gerais desta tese estão listadas abaixo:

Foi mostrado que o crescimento de Bi_2Se_3 em substrato de silício(100) ocorre em duas etapas de nucleação, a primeira com a formação de grãos com baixo ordenamento cristalino e a segunda com grãos grandes e alto ordenamento cristalino. A transição entre as duas ocorre em espessuras próximas de 500 nm. Os filmes finos como-depositados apresentam fase ortorrômbica e *gap* de energia aproximado de 1,25 eV. Filmes finos de Bi_2Se_3 em fase hexagonal podem ser obtidos com tratamentos térmicos em 300 °C por 6 horas, apresentando grãos orientados com o eixo basal perpendicular ao plano do substrato. Também foi mostrado que a escolha do substrato determina majoritariamente a morfologia dos filmes finos e que independentemente do substrato os filmes finos crescem na fase ortorrômbica.

As amostras de Bi_2Se_3 em fase ortorrômbica mostraram comportamento elétrico ativado termicamente, com duas energias de ativação. As amostras de Bi_2Se_3 em fase hexagonal apresentaram comportamento de semiconductor degenerado, com condutividade elétrica semimetálica e valores na ordem de 4 m Ω .cm. O poder termoelétrico em temperatura ambiente apresenta valores de cerca de 60 $\mu\text{V/K}$. Foi mostrado também que o potencial elétrico de deposição altera a resistividade elétrica dos filmes finos.

A análise teórica da estrutura eletrônica mostrou que para ambas as fases a utilização de acoplamento spin-órbita nos cálculos de DFT é fundamental para obter as propriedades corretas. Também foi mostrado que para o caso da fase ortorrômbica é necessário a utilização de funcionais híbridos para correção do *gap* de energia.

O estudo realizado nos defeitos pontuais nas duas fases de Bi_2Se_3 mostra que em ambos os casos os defeitos mais estáveis dependem das condições de crescimento das amostras. Para as duas fases também foi mostrado que não existem defeitos cujos níveis eletrônicos sejam aceitadores, indicando que o Bi_2Se_3 não pode apresentar condutividade intrínseca tipo-p. Para o caso da fase ortorrômbica, as energias de ativação medidas experimentalmente foram atribuídas a vacâncias de selênio.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Abaixo são comentadas algumas possibilidades para a continuação deste trabalho.

Experimental:

- Crescimento de Bi_2Se_3 em fase hexagonal sobre substratos semicondutores, sem a necessidade de tratamentos térmicos é de extrema importância para a aplicação em futuros dispositivos termoelétricos.
- Crescimento de filmes finos de Bi_2Se_3 na fase hexagonal com espessuras menores e menos rugosos é fundamental para a realização de estudos de propriedades superficiais de isolantes topológicos.
- Caracterização magnetoelétrica das amostras de Bi_2Se_3 em fase hexagonal é um passo importante para determinar a possibilidade de aplicação deste material na área da spintrônica.
- Caracterização optoelétrica das amostras de Bi_2Se_3 em fase ortorrômbica é relevante para entender os processos de formação de éxcitons necessário para a aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

Teórico-Computacional:

- Estudo do efeito da tensão nas energias de formação e transição de Bi_2Se_3 na fase hexagonal é importante pois pode indicar novas formas de controle de defeitos nestes materiais.
- Cálculo das energias de formação de defeitos em outros compostos calcogenetos vai permitir comparar diretamente as propriedades elétricas deste grupo de compostos.

Apêndices

APÊNDICE A: Difração de Raios-X (XRD)

A técnica de difratometria de Raios-X é usada para obter informações estruturais de materiais cristalinos ou amorfos. Esta técnica vem sendo muito aplicada na área de ciências de materiais devido à simplicidade de seu funcionamento e facilidade na análise dos resultados. Ela permite a obtenção de informações importantes como orientações cristalográficas preferenciais, parâmetros de redes e tipo de célula primitiva. Ainda, com análises mais detalhadas, é possível a distinção das fases cristalinas, identificação do tamanho de cristalitos, entre outras informações.

O fenômeno físico por trás desta técnica é a lei de difração de Bragg. Esta lei considera a reflexão da luz em diferentes planos atômicos de um material. A luz (raios-X) incide com um ângulo θ em relação ao eixo normal sendo parcialmente refletida, no primeiro plano, como mostrado na Figura 81(a).

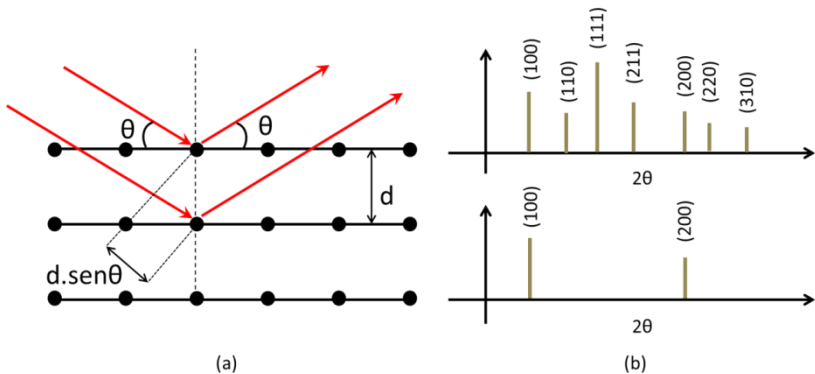


Figura 81: Em (a) esquema das reflexões sucessivas em diferentes planos que originam o padrão de interferência e em (b) uma ilustração de um difratograma para uma amostra policristalina e para uma amostra monocristalina.

A parcela do feixe que atravessa o primeiro plano é parcialmente refletida pelo segundo plano atômico. Este feixe é paralelo ao primeiro, mas com um maior caminho óptico. E assim por diante, os feixes vão sendo parcialmente refletidos em camadas mais profundas, aumentando o caminho óptico em cada camada. Para diferenças de caminhos ópticos que sejam múltiplos inteiros do comprimento de onda, ocorrerá interferência construtiva entre os feixes refletidos, enquanto que com os múltiplos semi-inteiros vai haver interferência destrutiva. Este fenômeno fica explícito na Equação 22, que relaciona o ângulo de incidência do

Apêndices

feixe (θ) com a distância interplanar (d) e o comprimento de onda da radiação incidente (λ).

$$2d \sin \theta = m\lambda, \quad \text{Eq. 22}$$

Desta forma pode-se montar um diagrama com a intensidade de reflexão em função do ângulo θ , chamado difratograma, do qual é possível obter informações sobre as propriedades estruturais do material. Dois exemplos esquemáticos de difratogramas são mostrados na Figura 81(b), indicando as diferenças entre amostras policristalinas e monocristalinas.

A análise qualitativa dos difratogramas é realizada por meio da comparação direta com dados simulados, obtendo assim informações como planos cristalinos preferenciais, estruturas cristalinas, fases entre outras. Ainda é possível obter as distâncias interplanares e os parâmetros de rede utilizando a lei de Bragg (Equação 22). No entanto, para isso, também é necessário conhecer uma relação entre a distância interplanar e o parâmetro de rede. Na equação 23 é mostrada a relação entre a distância interplanar e os parâmetros de rede para uma estrutura ortorrômbica, onde h , k e l são os índices de Müller e a , b e c são os parâmetros de rede. Utilizando técnicas de refinamento podem ser encontradas outras informações relevantes, como tamanho de cristalito. .

O equipamento utilizado no trabalho foi um Xpert PRO MPD produzido pela empresa PANalytical.

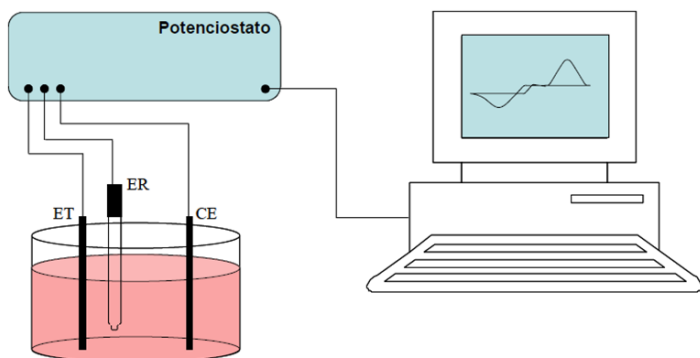
$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad \text{Eq. 23}$$

APÊNDICE B: Procedimento Experimental para Eletrodeposição

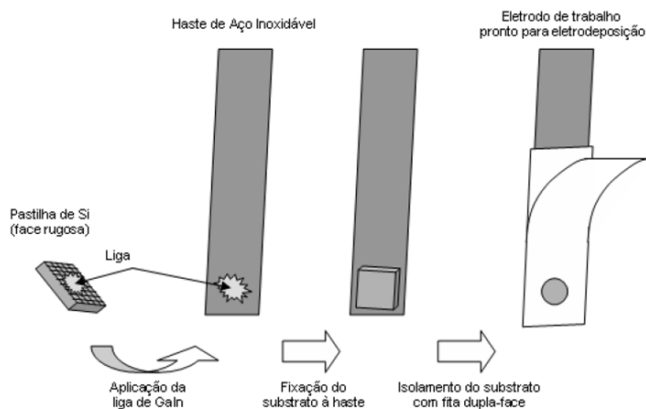
Neste trabalho a eletrodeposição dos filmes finos foi realizada em modo potenciostático, onde o potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é mantido fixo. Para isso foi utilizada uma célula eletroquímica composta de três eletrodos conectados a um potenciostato, conforme esquematizado na Figura 82(a). Os três eletrodos utilizados foram: eletrodo de trabalho (ET); contra-eletrodo (CT) e eletrodo de referência (ER), que é responsável pela monitoramento do potencial elétrico aplicado. O eletrodo de referência tem como objetivo medir o potencial elétrico diretamente no eletrólito, para que as quedas de tensões na interface e nos cabos não interfiram no processo de crescimento dos filmes. Desta forma, o potenciostato age de modo a manter o potencial entre os eletrodo de trabalho e de referência constante, aplicando um potencial maior no contra eletrodo. A corrente elétrica que flui entre o ET e o CT é medida por um amperímetro e pode ser utilizada para entender os mecanismos das reações de oxirredução que propiciam a formação dos filmes finos.

O eletrodo de trabalho é preparado de forma a manter apenas o substrato em contato com o eletrólito, mantendo resto do sistema isolado. Para isso uma máscara é aplicada em uma haste de inox onde o substrato é colado com uma cola condutora, como é mostrado na Figura 82(b).

Neste trabalho foi utilizado um potenciostato AutoLab μ 302, produzido pela empresa MetroOhm e eletrodos de referência de calomelano saturados com KCl. Para contato elétrico entre as hastes de inox e os substratos de silício foi utilizada uma liga de gálio e índio na proporção 3/1.



(a)



(b)

Figura 82: (a) Esquema ilustrativo da estrutura utilizada para o processo de eletrodeposição (imagem adaptada²¹⁵). Em (b) figura do esquema de montagem do eletrodo de trabalho (imagem adaptada¹³)

APÊNDICE C: Espectroscopia UV/Vis/NIR

A espectroscopia UV/Vis/NIR tem como objetivo explorar a interação da radiação nos espectros UV (Ultravioleta), Vis (Visível) e NIR (Infravermelho Próximo) com a matéria. Isto ocorre através da medida da reflectância e transmitância em um material, utilizando um feixe de luz com comprimento de onda controlado. Esta técnica permite obter informações como o coeficiente de absorção e o índice de refração, em função dos comprimentos de onda utilizados. Através destas informações é possível obter a constante dielétrica e o *gap* das bandas de energia (em semicondutores). Também é possível, através de análises qualitativas, obter informações sobre a superfície dos materiais, uma vez que esta técnica é extremamente sensível às interfaces.

A forma com que o experimento é realizado está esquematizada na Figura 83(a), onde o feixe luminoso é gerado por uma lâmpada, que atravessa uma fenda e em seguida incide em um monocromador, o feixe resultante é monocromático e com comprimento de onda controlado. Este feixe passa por uma série de espelhos com o objetivo de direcioná-lo para a amostra. Então, o feixe refletido ou transmitido pela amostra é detectado por um fotodetector. O espectro obtido é comparado com um de referência, a fim de normalizar o resultado.

Ao incidir em uma amostra opaca, o feixe sofrerá reflexão, que vai depender fortemente das propriedades óticas e da morfologia da amostra. No caso de amostras espessas, isto é, espessura muito maior que o comprimento de onda incidente, o espectro de reflectância obtido conterá apenas informações sobre o material. Um exemplo de espectro de reflectância para uma amostra espessa pode ser visto na Figura 83(c), para uma amostra de silício monocristalino com espessura de aproximadamente 500 μm .

No caso de amostras pouco espessas, isto é, filmes finos, diversas reflexões vão ocorrer nas interfaces internas, como é ilustrado na Figura 83(b). Desta forma o fenômeno de interferência vai passar a ser relevante e o espectro de reflectância vai conter informações do filme fino e também do substrato, necessitando de análises mais apuradas para a obtenção de informações puramente do filme. Na Figura 83(d) é mostrado um espectro de uma amostra composta por um substrato de silício com cerca de 500 μm e um filme fino semicondutor de espessura aproximadamente igual a 0,5 μm , onde fica evidente o fenômeno de interferência.

Apêndices

O equipamento utilizado durante este trabalho foi um espectrômetro Lambda 750, produzido pela empresa Parkin Elmer, com intervalo de comprimento de onda de 200 até 2500 nm.

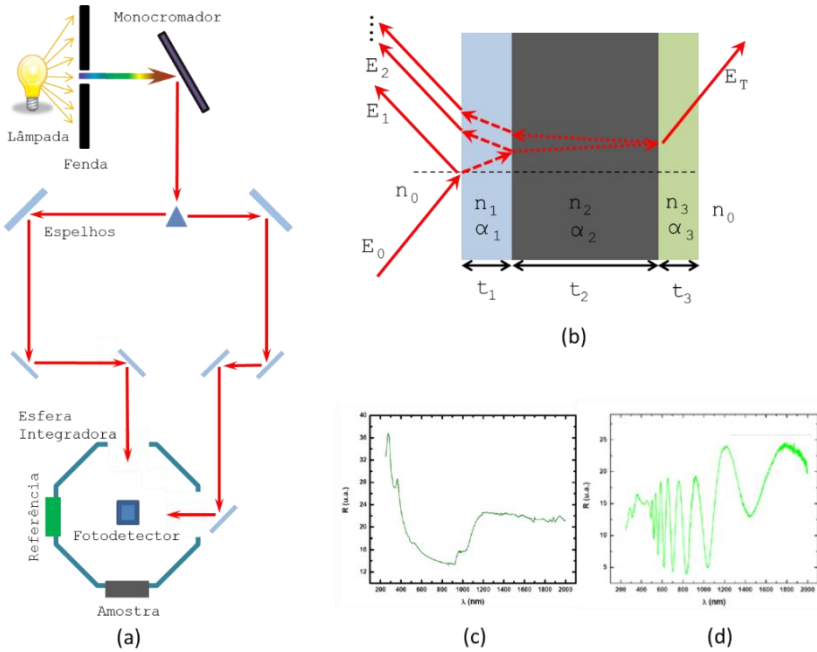


Figura 83: (a) Esquema mostrando o funcionamento do espectrômetro. Em (b) esquema mostrando as reflexões dos feixes em um filme fino, dando origem ao fenômeno de interferência. Em (c) e (d) espectrogramas para amostras espessas e filmes finos, respectivamente.

APÊNDICE D: Isolantes Topológicos

Os isolantes topológicos constituem um novo estado da matéria. São chamados de topológicos, pois existem sem que haja nenhuma quebra de simetria adicional a aquelas necessárias a um isolante de banda^{6,33}. Os isolantes topológicos possuem um corpo isolante, i.e., propriedades volumétricas como as de um isolante de banda, no entanto, suas bordas têm comportamento de condutor. Os elétrons nas bordas condutoras são protegidos contra espalhamento e totalmente polarizados em spin. Os estados eletrônicos desta borda, chamados usualmente de estados superficiais, apresentam dispersão linear de energia, levando a existência de portadores relativísticos, i.e., com altas mobilidades.

Isolantes Topológicos em 2D:

A primeira detecção de um isolante topológico ocorreu em poços quânticos de CdTe/HgTe/CdTe¹⁹³. Isto porque, o CdTe é um semiconductor com gap de energia de aproximadamente 1,6 eV; enquanto que o HgTe tem um comportamento de semimetal, e bandas de valência e condução invertidas. No entanto, em um poço quântico o gap de energia é fortemente dominado por subbandas. Variando a largura do poço é possível gerar uma inversão destas subbandas, como é mostrado na Figura 84(a). Para larguras pequenas as subbandas são dominadas pelos estados eletrônicos do CdTe, sem haver a inversão do gap. Já para larguras maiores que 6,3 nm, o caráter invertido do HgTe passa a dominar, e uma transição de isolante normal para isolante topológico é observada, como é mostrado na Figura 84(b).

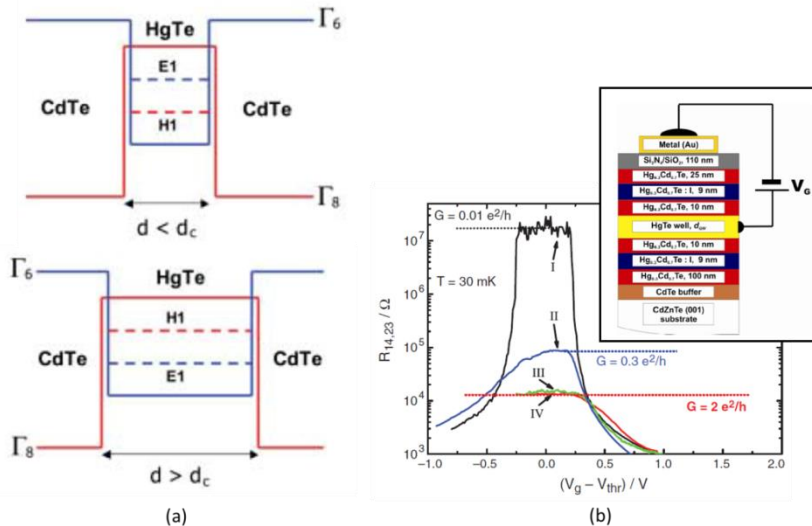


Figura 84: Em (a) é mostrado uma representação dos níveis de energias dentro do poço quântico de CdTe/HgTe/CdTe. Em (b), no inset, um esquema mostrando a estrutura do poço quântico, e no gráfico a resistência elétrica do poço para diferentes espessuras de HgTe (preto para d menor que d_c , e azul e vermelho para d maior que d_c). Figuras adaptadas ^{3,193}.

A estrutura do poço quântico construído por MBE (Molecular Beam Epitaxy) pode ser vista na imagem inserida na Figura 84(b). Na Figura 84(b) a curva I é referente a um poço com largura menor que 6,3 nm, e portanto, caracteriza um isolante normal. Já as curvas II, III, e IV, são de poços com largura maior que 6,3 nm, onde a resistência está em um patamar típico de canais unidimensionais de condução, característica esta de um estado isolante topológico.

Embora este poço tenha sido o primeiro sistema bidimensional a apresentar a fase isolante topológica, outras previsões de sistemas 2D já foram propostas, como o grafeno⁶. No entanto, a verificação experimental é praticamente impossível, uma vez que o acoplamento spin-órbita é muito pequeno, sendo assim necessárias temperaturas infinitesimais. A generalização de isolantes topológicos de duas para três dimensões ocorreu logo após a previsão do efeito em poços de CdTe/HgTe, em 2007. Em 2009 foi a descoberta da segunda geração de materiais isolantes topológicos⁵.

Isolantes Topológicos em 3D:

O primeiro isolante topológico 3D (IT3D) proposto foi o composto $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, isto é, bismuto altamente dopado com antimônio⁶. Este composto passa por duas transições de fase conforme é variada a concentração de Sb (x), iniciando em semimetal, para bismuto puro ($x=0$), atingindo uma fase isolante por volta de $x=0.09$, e depois voltando a ser um semimetal para $x>0.25$. Em seu estado isolante, este material apresenta um *gap* de energia invertido, levando ao estado IT3D. A comprovação experimental destas propriedades foi obtida por Hsieh, et al, utilizando a técnica ARPES.

Este estado topológico da matéria pode ser encontrado em isolantes (ou semicondutores) onde o *gap* das bandas de energias é invertido, isto é, quando os estados eletrônicos que compõem a banda de valência têm paridade ímpar (anti-ligantes), e os que compõem a banda de condução tem paridade par (ligantes). Como é o caso dos materiais Bi_2Se_3 , $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , etc. Este comportamento é contrário ao de um isolante normal de banda. Este fenômeno de inversão do *gap* de energia pode ocorrer, entre outros motivos, devido ao forte acoplamento spin-órbita. Assim, em uma interface entre um isolante com *gap* invertido e um isolante com *gap* normal ocorre a formação dos estados de superfície. Nesta interface o *gap* é igual à zero, levando ao surgimento dos estados condutores com as propriedades já comentadas acima. Na Figura 85(a) é mostrado um diagrama ilustrativo de um isolante normal, com *gap* não invertido, e na Figura 85(b) de um isolante topológico, com *gap* invertido. Na Figura 85(c) temos o diagrama da junção dos dois isolantes, normal e invertido, formando uma interface sem *gap* de energia (mostrada através das linhas azul e vermelha). Os fundamentos teóricos dos isolantes topológicos estão no chamado efeito Hall de spin quântico (QSHE) e também no efeito Hall quântico (QHE)

Apêndices

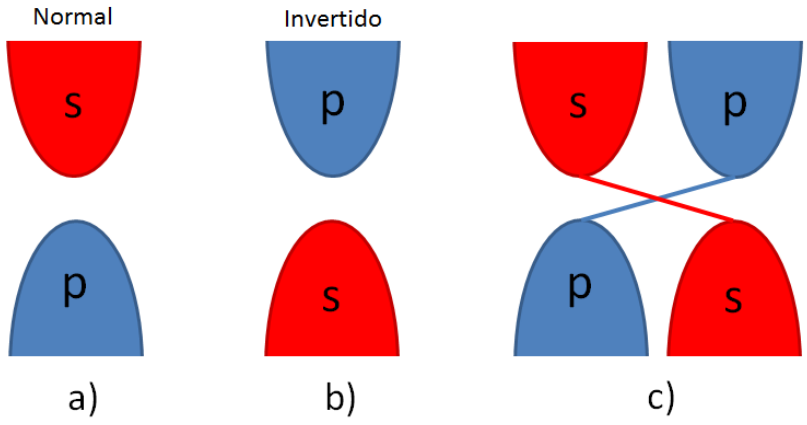


Figura 85: Diagrama ilustrativo mostrando o gap das bandas de energias para o caso se um isolante/semicondutor normal em (a), um isolante topológico em (b), e o aparecimento da interface condutora (linhas em azul e vermelho) entre os dois em (c).

APÊNDICE E: Medidas de Poder Termoelétrico (Coeficiente Seebeck)

Para a medida do efeito Seebeck em filmes finos foi desenvolvido um aparato que aplica uma diferença de temperatura ao longo da amostra e mede a diferença de potencial elétrico entre as extremidades desta amostra, com precisão de microvolts. Um esquema deste aparato é mostrado na Figura 86(a). Ele consiste em uma base fria e uma base quente montadas sobre um porta-amostra. A base quente é intercalada por uma placa de vidro que serve de isolante térmico. A amostra então é presa sobre estas bases e conectada eletricamente, com fios de cobre e epóxi prata, para a medida do potencial elétrico. Termopares de Cobre-Constantan são fixados sobre a amostra, um na região fria e outro na região quente, e um terceiro no porta-amostra. Todo o aparato então é fixado em um criostato para a realização de medidas em baixas temperatura (300 K a 10 K).

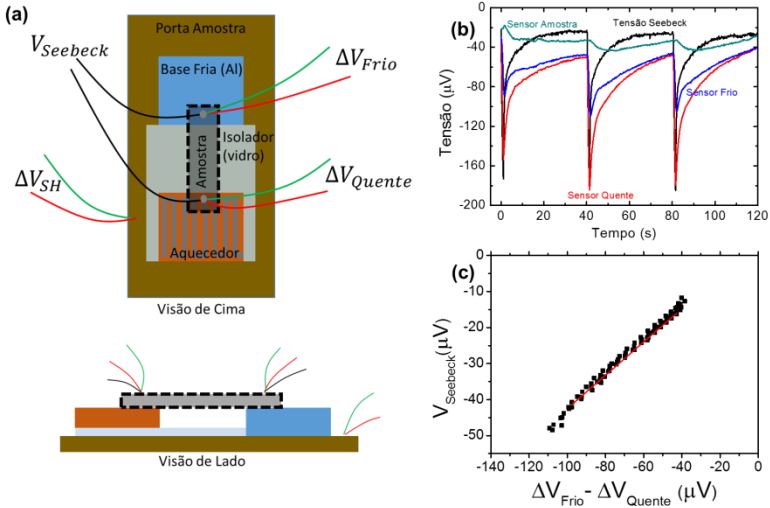


Figura 86: Em (a) esquema do aparato utilizado para a realização da medida do efeito Seebeck. Em (b) gráficos das tensões medidas e em (c) gráfico da tensão Seebeck em função da tensão medida nos termopares.

A Figura 86(b) mostra o gráfico dos transientes de tensão dos três termopares e da tensão medida na amostra. Os picos ocorrem cada vez que um pulso de corrente é aplicado no aquecedor da base quente,

Apêndices

gerando um aquecimento e uma diferença de temperatura em relação à base fria. Os pulsos tem amplitude de 1 Âmpere e duração de 1 segundo. Após a aplicação do pulso, o sistema relaxa para a termalização, e os potenciais elétricos são monitorados em função do tempo. Outra forma de medida consiste em aplicar uma corrente elétrica constante e medir os potenciais elétricos em estado estacionário. No entanto, este método induz aquecimento excessivo da amostra, levando a efeitos não lineares.

Após a aquisição dos dados, é montado um novo gráfico, como mostrado na Figura 86(c), onde o potencial Seebeck medido na amostra é plotado em função da diferença entre os potenciais elétricos dos termopares nas bases frias e quentes. O coeficiente angular desta curva multiplicado pelo poder-termoelétrico dos termopares resulta no coeficiente Seebeck das amostras. Para garantir o correto funcionamento do sistema testes foram realizados em alguns materiais padrões como mostrado na tabela 7.

Tabela 7: Valores de coeficiente Seebeck medidos e obtido na literatura.

Material	S experimental ($\mu\text{V/K}$)	S tabelado ($\mu\text{V/K}$)
Níquel (filme fino, 200nm)	-17,6	-15 ²¹⁶
Bismuto (filme fino, 80 nm)	-57,52	-58 ²¹⁷
Constantan (Fio)	-40,1	-38 ²¹⁶
Silício	~1500	~1500 ²¹⁶

Na medida de temperatura com termopares é extremamente importante o cuidado com a ‘temperatura de referência’, onde serão medidas as diferenças de potenciais nos fios do termopar. O procedimento padrão é a realização desta medida dentro de uma cuba com gelo, garantindo assim que a referência de cada termopar será a mesma. Outro cuidado relevante é a influência do substrato, o qual pode ter um potencial Seebeck e interferir na medida. Neste caso deve-se utilizar uma correção²¹⁶, onde a contribuição do substrato é desprezada.

APÊNDICE F: Métodos de Medida Elétricas

A medida da resistência elétrica consiste na aplicação de uma diferença de potencial elétrico sobre o filme fino, e a consequente medida da corrente elétrica induzida. A razão entre a diferença de potencial e a corrente elétrica dá o valor da resistência elétrica. No entanto, existem alguns cuidados importantes que devem ser tomados para que o valor obtido na medida, realmente represente as propriedades elétricas do sistema a ser estudado. Para a realização acurada desta medida existem basicamente dois métodos, um chamado planar ou lateral e outro chamado transversal. O primeiro ocorre utilizando eletrodos localizados apenas sobre a superfície do filme fino, e tem como necessidade fundamental que o substrato seja totalmente isolante. Já o segundo, transversal, temos que um eletrodo é conectado à superfície do filme fino (topo) e o outro conectado ao substrato (base), e tem como requerimento que o substrato seja bom condutor elétrico. Abaixo são descritos estes dois métodos de medida de resistência elétrica em filmes finos.

- Método Planar

No método planar a corrente elétrica, induzida pela diferença de potencial elétrico, é transportada com direção paralela ao substrato, como mostrado na Figura 87(a). No entanto, deve se notar que além do filme fino, os eletrodos e os cabos que fazem parte do sistema também possuem resistências elétricas. Na Figura 87(b) é mostrado um diagrama de resistências elétrica que tem como objetivo simular a medida elétrica em filmes finos. Onde R_C é a soma das resistências elétricas dos eletrodos e cabos, R_a é a resistência elétrica da amostra. No diagrama existem apenas dois possíveis caminhos para a corrente elétrica (em um sistema real podem existir muitos mais) indicados por i_1 e i_2 . A configuração mais simples de medida planar consiste na utilização de apenas dois eletrodos, neste caso o caminho indicado por i_2 deixa de existir. A queda de tensão induzida pela corrente que cruza o circuito é dada pela equação 24:

Apêndices

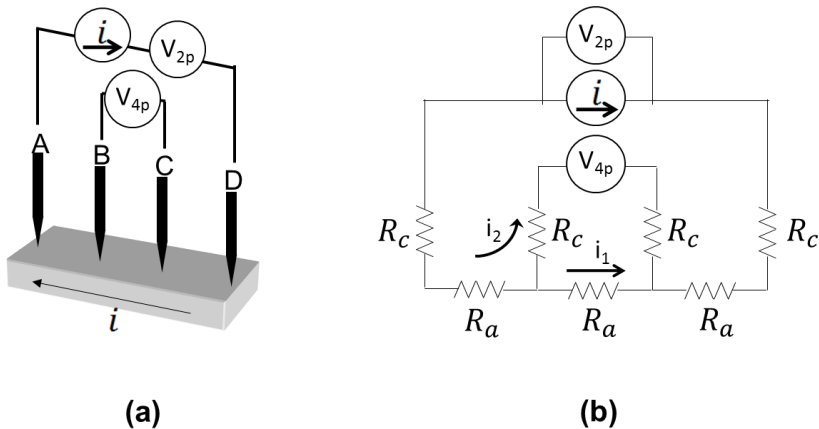


Figura 87: Em (a) esquema ilustrativo dos eletrodos dispostos sobre um filme fino. Em (b) diagrama de resistências em um circuito simulando um filme fino com quatro eletrodos. Imagens adaptadas de ¹⁸

$$V_{2p} = i_1 R_{eq} = i_1 (3R_a + 2R_c), \quad \text{Eq. 24}$$

onde V_{2p} é a queda de tensão na configuração de dois eletrodos, R_{eq} é a resistência equivalente do circuito. Fica claro que é impossível medir a resistência elétrica dos filmes finos sem interferência das resistências dos eletrodos, cabos e contatos. Este tipo de configuração deve ser apenas utilizado em situações onde as resistências em séries (eletrodos, cabos e contatos) são desprezíveis em comparação com a do filme fino, reduzindo assim o erro sistemático.

Outra configuração mais relevante é a composta de quatro eletrodos como mostrado na Figura 87(a), onde os contatos externos têm a função de gerar uma corrente elétrica que atravessa o sistema (ligados a uma fonte de corrente elétrica), enquanto os internos têm a função de medir a queda de tensão (ligados a um voltímetro). Neste caso a queda de tensão medida pelos eletrodos internos é mostrada na equação 25. No caso de quatro eletrodos, ambos os caminhos de corrente i_1 e i_2 são possíveis.

$$V_{4p} = R_a i_1 - 2R_c i_2, \quad \text{Eq. 25}$$

Onde V_{4p} é a queda de tensão na configuração de quatro eletrodos. A corrente elétrica total aplicada pela fonte de corrente é $i = i_1 + i_2$. Da lei dos

nós de circuitos elétricos é encontrado uma relação entre i_1 e i_2 , que é mostrado na equação 26.

$$i_2 = \frac{i_1 R_a}{(R_V + 2R_c)}, \quad \text{Eq. 26}$$

Onde R_V é a resistência interna do multímetro, que na maioria dos equipamentos comerciais está entre 100 M Ω e 10 G Ω , com exceção dos chamados *high resistance meters* ou electrometros, onde as resistências internas chegam a valores de 100 T Ω . Em uma situação teórica a resistência do voltímetro é considerada infinita, assim a corrente elétrica i_2 será sempre zero, e a queda de tensão no voltímetro é mostrada na Equação 27.

$$V_{4P} = iR_a, \quad \text{Eq. 27}$$

Isto mostra que na configuração de quatro eletrodos, apenas a resistência da amostra é medida, sem interferência das resistências em séries. Em geral, as configurações de 2 e 4 eletrodos são chamadas de 2 e 4 pontas, respectivamente.

- Método Transversal: Ôhmico

No método transversal, contrário do método planar, a corrente elétrica tem direção perpendicular ao plano do substrato e para isto dois eletrodos são necessários, sendo um deles o próprio substrato, como mostrado na Figura 88(a). Neste método não é possível a utilização de 3 ou mais eletrodos, de modo que as resistências de contatos são inerentes a medida (resistências dos cabos e aparelhos de medidas podem ser evitadas). A situação ideal para a utilização do método transversal ocorre quando os filmes finos são altamente resistivos e que tenham contatos elétricos ôhmicos com o substrato (necessariamente condutor) e também com o eletrodo na superfície. Na Figura 88(b) é mostrada uma curva $I \times V$ de uma amostra (Cu_2O eletrodepositado em Au e com contato superior de Au) com contatos ôhmicos indicados pelo comportamento linear, onde o inverso do coeficiente angular é a resistência elétrica da amostra.

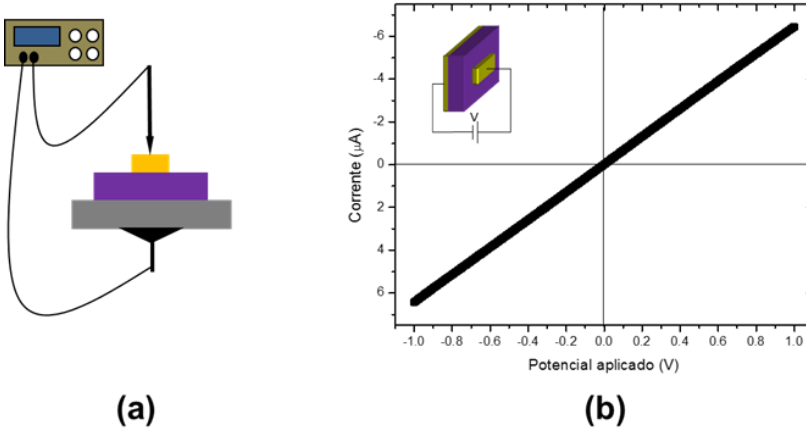


Figura 88: Em (a) esquema ilustrativo da amostra para medida no método transversal e em (b) gráfico I x V mostrando o comportamento ôhmico em uma medida no método transversal. Imagens adaptadas de ¹⁸

- Método Transversal: Diodo

Uma situação mais complexa do método transversal ocorre quando os contatos elétricos (substrato ou superior) têm comportamento retificador, como um diodo, Figura 89(a). Neste caso é possível encontrar a resistência elétrica em série do diodo, esta resistência em série é, para o caso de filmes finos resistivos, majoritariamente devido ao filme fino. Na equação 28 é mostrada a expressão que rege a corrente elétrica em um diodo ^{17,138}.

$$J(V) = J_0 \left(e^{\frac{q[V - iR_s]}{\eta k_B T}} - 1 \right), \tag{Eq. 28}$$

Onde R_s é a resistência em série, J_0 uma constante do sistema e η o índice de idealidade. Através de algumas manipulações algébricas é possível chegar em uma nova expressão, mostrada na equação 29.

$$\frac{\partial V}{\partial \ln(i)} = iR_s + \frac{\eta k_B T}{q}, \tag{Eq. 29}$$

Assim montando o gráfico de $\partial V/\partial \ln(i)$ em função da corrente elétrica i , a resistência elétrica em série do diodo é obtida através da inclinação da curva, como mostra a Figura 89(b).

É importante ressaltar que estes métodos acima dizem respeito apenas a medida da resistência elétrica de uma amostra em questão e não a medida da resistividade elétrica de um material. Para converter a resistência elétrica em resistividade elétrica é necessário a utilização de um fator que depende exclusivamente da geometria da amostra e que deve ser calculado para cada caso de medida, alguns exemplos de cálculos são dados na referencia 138 para o método planar e na referencia 18 para o método transversal.

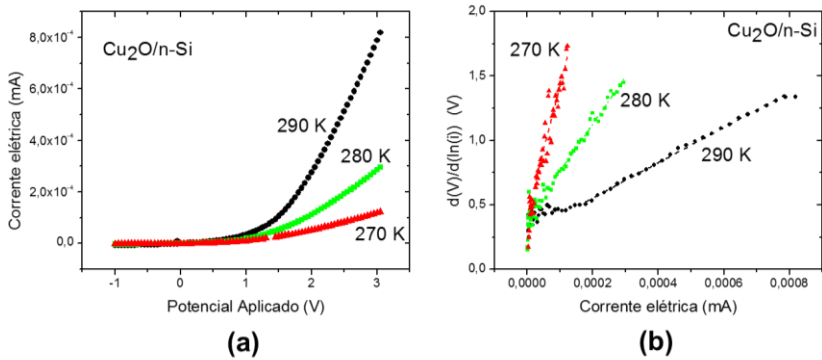


Figura 89: Em (a) gráficos de $I \times V$ mostrando comportamento retificados (Diodo n-Si/p-Cu₂O). Em (b) gráfico da derivada da tensão pela corrente elétrica, mostrando a obtenção da resistência em série da amostra. Imagens adaptadas da Ref.¹⁸

APÊNDICE G: Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM e FE-SEM) e Espectroscopia de Dispersão de Energia Eletrônica (EDS)

Para o estudo da morfologia dos filmes finos, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta técnica é utilizada de modo a superar as limitações clássicas da microscopia óptica, que fica restrita a uma resolução não maior que a do comprimento de onda da radiação no espectro visível, isto é, cerca de 400 nm. Sabendo que elétrons livres acelerados com altas energias tem comportamento análogo ao de uma onda estacionária com comprimento de onda dado por $\lambda = \frac{h}{e.c} \cdot \frac{1}{V}$, onde V é a tensão de aceleração, então a utilização de elétrons no lugar de fótons se torna uma solução viável para a visualização de dimensões muito menores que as permitidas em microscópios ópticos.

Em termos mais específicos, os elétrons emitidos por um filamento são acelerados, obtendo energias (entre 1 keV e 30 keV) e incidindo na superfície a ser analisada. Ao interagir com a nuvem eletrônica na superfície da amostra, estes elétrons são absorvidos e outros são emitidos, com energia menor (não mais que 100 eV), estes elétrons são chamados de elétrons secundários. Outros tipos de elétrons mais energéticos também são gerados, como elétrons retro-espalhados e elétrons Auger. No entanto, as imagens utilizadas são geradas apenas por elétrons secundários. Os elétrons secundários são coletados por um detector e então são convertidos em uma imagem. O processo de geração de elétrons secundários é classicamente análogo a um espalhamento inelástico.

Na Figura 90 é esquematizado o funcionamento de um MEV, primeiramente o feixe de elétrons é gerado em um filamento, que fica negativamente carregado em relação a uma grade, cujo objetivo é acelerar os elétrons em direção a uma superfície. Então estes elétrons passam por uma fenda para reduzir a intensidade e colimar o feixe. Seguindo, o feixe passa por um conjunto de lentes eletromagnéticas, sendo então focalizado na superfície que se deseja analisar. É através destas lentes que o feixe é controlado, varrendo a superfície da amostra. Assim os elétrons secundários gerados são novamente acelerados, agora em direção ao detector, que fica positivamente carregado em relação a amostra (superfície). A formação da imagem ocorre ponto a ponto enquanto o feixe varre uma região determinada da amostra. O resultado é uma imagem real da superfície em ampliações muito maiores que as que seriam possíveis com qualquer outro microscópio à base de luz.

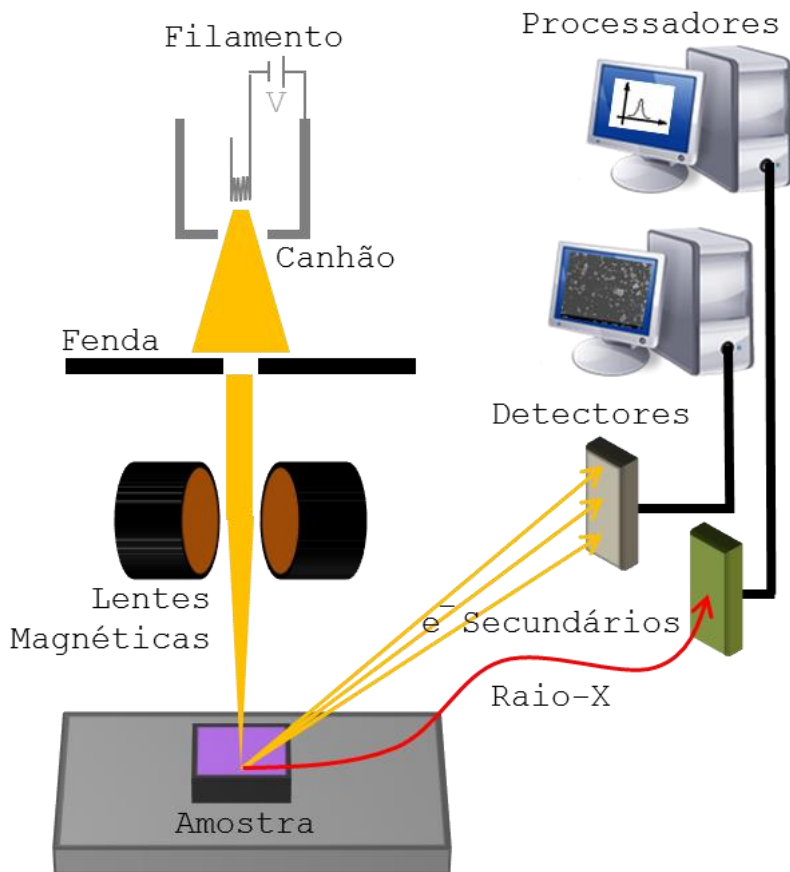


Figura 90: Esquema ilustrativo do funcionamento do microscópio eletrônico de varredura

O equipamento utilizado neste trabalho foi um **JSM-6701F**, onde o filamento é um monocristal de tungstênio, e foi produzido pela empresa Jeol. Os elétrons são arrancados através do efeito de campo.

Para obter a composição química das amostras produzidas, foi utilizada a técnica de Espectrometria de energia dispersiva (EDS), que consiste na medida da energia do raio-x característico de cada elemento que constitui a amostra. A emissão de fótons característicos por um elemento ocorre quando há a absorção de um elétron com alta energia cinética, obrigando assim outro elétron de um nível interno (mais

próximo ao núcleo) a ser ejetado. Quase que instantaneamente este átomo volta ao seu estado fundamental obrigando um terceiro elétron a decair para o nível deixado pelo elétron ejetado. Durante este decaimento ocorre a emissão de um fóton, que pode ter energias desde o espectro de raios-x até o visível e infravermelho. A energia deste fóton é característica, assim é possível, através da contagem dos fótons, estimar aproximadamente a quantidade de cada elemento em uma amostra.

O equipamento utilizado está acoplado a microscópio eletrônico de varredura, JEOL JSM-6701F, produzido pela empresa Jeol e está instalado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica, LCME, da UFSC.

Apêndice H

APÊNDICE H: Voltametrias de Bi^{3+} e Se^{4+} em Substrato de Au

Na Figura 91 são mostradas duas voltametrias em substrato de Au, utilizando um eletrólito contendo apenas íons de bismuto. Na curva são identificados dois pares de picos redox, um para OPD e outro para UPD ⁶¹. Aumentando a taxa de varredura os picos ficam mais nítidos.

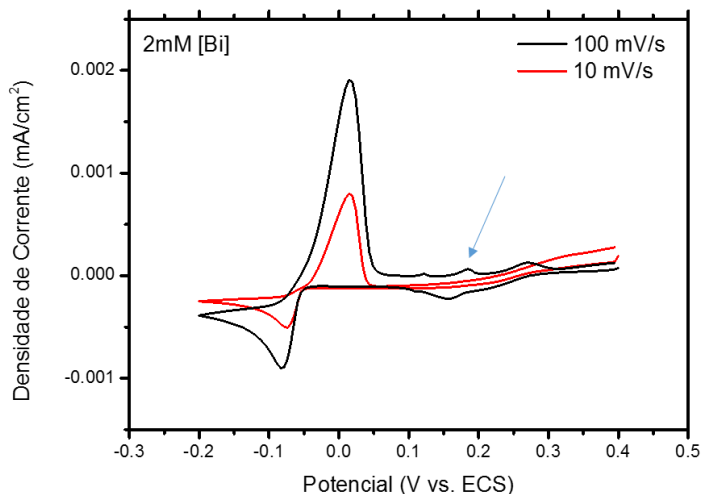


Figura 91: Voltametrias sobre substrato de Au, utilizando um eletrólito contendo 2mM de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

Na Figura 92(a) são mostrados os voltamogramas em substrato de Au utilizando eletrólitos contendo íons de selênio ⁶¹. Diversos picos redox são encontrados.

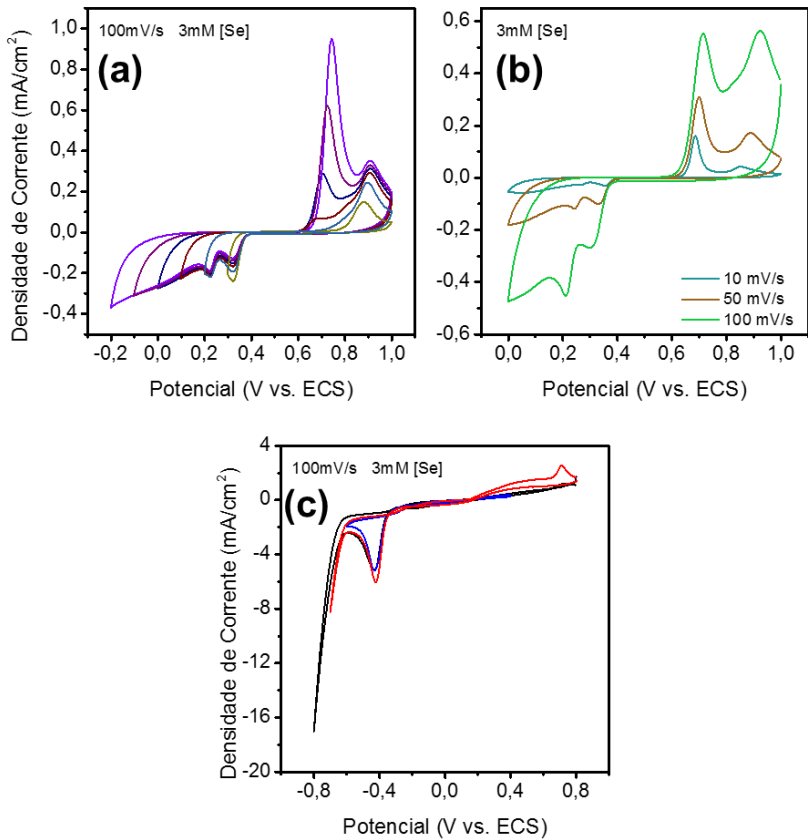


Figura 92: Voltametrias em substratos de Au, utilizando eletrólito contendo 3mM de SeO₂. Em (a) para diferentes janelas de potenciais elétricos. Em (b) para diferentes taxas de varredura e em (c) para diferentes janelas de potenciais elétrico.

Referências Bibliográficas

1. Ziese, M. & Thronton, M. J. *Spin Electronics*. (Springer Berlin / Heidelberg, 2001).
2. Patterson, J. D. & Bailey, B. C. *Solid-state physics : introduction to the theory*. 717 (Springer, 2007).
3. Bernevig, B. A., Hughes, T. L. & Zhang, S. C. Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells. *Science* **314**, 1757–1761 (2006).
4. Kane, C. L. & Mele, E. J. Quantum spin Hall effect in graphene. *Physical Review Letters* **95**, (2005).
5. Moore, J. E. The birth of topological insulators. *Nature* **464**, 194–198 (2010).
6. Hasan, M. Z. & Kane, C. L. Colloquium: Topological insulators. *Reviews of Modern Physics* **82**, 3045–3067 (2010).
7. Yan, B. H. & Zhang, S. C. Topological materials. *Reports on Progress in Physics* **75**, (2012).
8. Boulanger, C. Thermoelectric Material Electroplating: a Historical Review. *Journal of Electronic Materials* **39**, 1818–1827 (2010).
9. Koryta, J., Dvorak, W. & Kavan, L. *Principles of Electrochemistry*. 497 (JOHN WILEY & SONS, 1993).
10. Gellings, P. J. & Bouwmeester, H. J. M. *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*. 618 (CRC Press, 1998).
11. Pasa, A. A. & Munford, M. L. in *Encyclopedia of Chemical Processing* (Francis, T. &) 12 (Taylor & Francis, 2006). doi:10.1081/E-ECHP-120037171
12. Zoski, C. G. *Handbook of Electrochemistry*. 935 (Elsevier, 2007).
13. Stenger, V. Rugosidade Superficial de Camadas Eletrodepositadas de Óxido de Cobre. 84 (2008).

Referências

14. Rajeshwar, K. in *Encyclopedia of Electrochemistry* 52 (Wiley, 2007). doi:10.1002/9783527610426.bard060001
15. Grundmann, M. *The Physics of Semiconductors An Introduction Including Nanophysics and Applications*. 903 (Springer Berlin / Heidelberg, 2010).
16. Yu, P. Y. & Cardona, M. *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*. 793 (Springer Berlin / Heidelberg, 2010).
17. Sze, S. M. & Ng, K. K. *Physics of Semiconductor Devices*. 763 (John Wiley & Sons, 2007).
18. Tumelero, M. A. Desenvolvimento de um Sistema de Medidas de Transporte de Carga em Função da Temperatura em Semicondutores. 99 (2010).
19. Ashcroft, N. & Mermin, D. N. *Solid State Physics*. 848 (Harcourt College, 1976).
20. Schwyter, E., Glatz, W., Durrer, L. & Hierold, C. Flexible Micro Thermoelectric Generator based on Electroplated $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$. *DTIP MEMS & MOENS* 11–13 (2008).
21. Glatz, W., Schwyter, E., Durrer, L., Hierold, C. & Member, S. Bi_2Te_3 -Based Flexible Micro Thermoelectric Generator With Optimized Design. *Journal of Microelectromechanical Systems* **18**, 763–772 (2009).
22. Riffat, S. . & Ma, X. Thermoelectrics: a review of present and potential applications. *Applied Thermal Engineering* **23**, 913–935 (2003).
23. Lind, H., Lidin, S. & Haussermann, U. Structure and bonding properties of $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_m(\text{Bi}_2)_n$ stacks by first-principles density functional theory. *Physical Review B* **72**, (2005).
24. Okamoto, H. The Bi-Se (Bismuth-Selenium) System. *Journal of Phase Equilibria* **15**, 195–201 (1994).
25. Atabaeva, Y. E., Mashkov, S. A. & Popova, S. V. The crystal structure of a new modification of Bi_2Se_3 II. *Kristallografiya* **18**, 173 (1973).

26. Caracas, R. & Gonze, X. First-principles study of the electronic properties of A(2)B(3) minerals, with A=Bi,Sb and B=S,Se. *Physics and Chemistry of Minerals* **32**, 295–300 (2005).
27. Hor, Y. S. *et al.* p-type Bi₂Se₃ for topological insulator and low-temperature thermoelectric applications. *Physical Review B* **79**, (2009).
28. Cao, H. L. *et al.* Quantized Hall Effect and Shubnikov-de Haas Oscillations in Highly Doped Bi₂Se₃: Evidence for Layered Transport of Bulk Carriers. *Physical Review Letters* **108**, (2012).
29. Giani, A., Al Bayaz, A., Foucaran, A., Pascal-Delannoy, F. & Boyer, A. Elaboration of Bi₂Se₃ by metalorganic chemical vapour deposition. *Journal of Crystal Growth* **236**, 217–220 (2002).
30. Li, X., Cai, K., Li, H., Wang, L. & Zhou, C. Electrodeposition and characterization of thermoelectric Bi₂Se₃ thin films. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* **17**, 104–107 (2010).
31. Xia, Y. *et al.* Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics* **5**, 398–402 (2009).
32. Zhang, H. J. *et al.* Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics* **5**, 438–442 (2009).
33. Qi, X. L. & Zhang, S. C. Topological insulators and superconductors. *Reviews of Modern Physics* **83**, (2011).
34. Filip, M. R., Patrick, C. E. & Giustino, F. GW quasiparticle band structures of stibnite, antimonselite, bismuthinite, and guanajuatite. *Physical Review B* **87**, (2013).
35. Koc, H., Ozisik, H., Deligoz, E., Mamedov, A. M. & Ozbay, E. Mechanical, electronic, and optical properties of Bi₂S₃ and Bi₂Se₃ compounds: first principle investigations. *Journal of Molecular Modeling* **20**, (2014).

Referências

36. Medles, M. *et al.* Optical and electrical properties of Bi₂S₃ films deposited by spray pyrolysis. *Thin Solid Films* **497**, 58–64 (2006).
37. Nair, M. T. S. *et al.* Chemically deposited thin films of sulfides and selenides of antimony and bismuth as solar energy materials. *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion Xv* **3138**, 186–196 (1997).
38. He, L. *et al.* Epitaxial growth of Bi₂Se₃ topological insulator thin films on Si (111). *Journal of Applied Physics* **109**, (2011).
39. Zhang, M. *et al.* Thermal evaporation growth of topological insulator Bi₂Se₃ thin films. *Materials Letters* **123**, 87–89 (2014).
40. Checkelsky, J. G., Hor, Y. S., Cava, R. J. & Ong, N. P. Bulk Band Gap and Surface State Conduction Observed in Voltage-Tuned Crystals of the Topological Insulator Bi₂Se₃. *Physical Review Letters* **106**, (2011).
41. Hsieh, D. *et al.* A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime. *Nature* **460**, 1101–U59 (2009).
42. Ren, Z., Taskin, A. A., Sasaki, S., Segawa, K. & Ando, Y. Large bulk resistivity and surface quantum oscillations in the topological insulator Bi₂Te₂Se. *Physical Review B* **82**, (2010).
43. Tarakina, N. V *et al.* Comparative Study of the Microstructure of Bi₂Se₃ Thin Films Grown on Si(111) and InP(111) Substrates. *Crystal Growth & Design* **12**, 1913–1918 (2012).
44. Taskin, A. A., Sasaki, S., Segawa, K. & Ando, Y. Manifestation of Topological Protection in Transport Properties of Epitaxial Bi₂Se₃ Thin Films. *Physical Review Letters* **109**, (2012).
45. Jin, H., Rhim, S. H., Im, J. & Freeman, A. J. Topological Oxide Insulator in Cubic Perovskite Structure. *Scientific Reports* **3**, (2013).
46. Chen, Y. L. *et al.* Single Dirac Cone Topological Surface State and Unusual Thermoelectric Property of Compounds from a New Topological Insulator Family. *Physical Review Letters* **105**, (2010).

47. He, L., Kou, X. & Wang, K. L. Review of 3D topological insulator thin-film growth by molecular beam epitaxy and potential applications. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* **7**, 50–63 (2013).
48. Tabor, P., Keenan, C., Urazdhin, S. & Lederman, D. Molecular beam epitaxy and characterization of thin Bi₂Se₃ films on Al₂O₃ (110). *Applied Physics Letters* **99**, 013111 (2011).
49. Li, Y.-Y. *et al.* Intrinsic topological insulator Bi₂Te₃ thin films on Si and their thickness limit. *Advanced Materials* **22**, 4002–7 (2010).
50. Meng, L., Meng, H., Gong, W., Liu, W. & Zhang, Z. Growth and characterization of Bi₂Se₃ thin films by pulsed laser deposition using alloy target. *Thin Solid Films* **519**, 7627–7631 (2011).
51. Le, P. H., Wu, K. H., Luo, C. W. & Leu, J. Growth and characterization of topological insulator Bi₂Se₃ thin films on SrTiO₃ using pulsed laser deposition. *Thin Solid Films* **534**, 659–665 (2013).
52. Brom, J. E. *et al.* Structural and electrical properties of epitaxial Bi₂Se₃ thin films grown by hybrid physical-chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters* **100**, 162110 (2012).
53. Liu, X. *et al.* Structural properties of Bi₂Te₃ and Bi₂Se₃ topological insulators grown by molecular beam epitaxy on GaAs(001) substrates. *Applied Physics Letters* **99**, 171903 (2011).
54. Guo, X. *et al.* Single domain Bi₂Se₃ films grown on InP(111)A by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters* **102**, 151604 (2013).
55. Huang, F.-T. *et al.* Nonstoichiometric doping and Bi antisite defect in single crystal Bi₂Se₃. *Physical Review B* **86**, 081104 (2012).
56. Tarakina, N. V. *et al.* Suppressing Twin Formation in Bi₂Se₃ Thin Films. *Advanced Materials Interfaces* **1**, n/a–n/a (2014).
57. Li, H. D. *et al.* The van der Waals epitaxy of Bi₂Se₃ on the vicinal Si(111) surface: an approach for preparing high-quality

Referências

- thin films of a topological insulator. *New Journal of Physics* **12**, 103038 (2010).
58. Jerng, S.-K. *et al.* Ordered growth of topological insulator Bi₂Se₃ thin films on dielectric amorphous SiO₂ by MBE. *Nanoscale* **5**, 10618–22 (2013).
59. Wang, Z. Y., Li, H. D., Guo, X., Ho, W. K. & Xie, M. H. Growth characteristics of topological insulator Bi₂Se₃ films on different substrates. *Journal of Crystal Growth* **334**, 96–102 (2011).
60. Ham, S. *et al.* Electrodeposition and stripping analysis of bismuth selenide thin films using combined electrochemical quartz crystal microgravimetry and stripping voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **638**, 195–203 (2010).
61. Xiao, C., Yang, J., Zhu, W., Peng, J. & Zhang, J. Electrodeposition and characterization of Bi₂Se₃ thin films by electrochemical atomic layer epitaxy (ECALE). *Electrochimica Acta* **54**, 6821–6826 (2009).
62. Subramanian, S. & Padiyan, D. P. Effect of structural, electrical and optical properties of electrodeposited bismuth selenide thin films in polyaniline aqueous medium. *Materials Chemistry and Physics* **107**, 392–398 (2008).
63. Li, J. *et al.* Preparation and characterization of Bi-doped antimony selenide thin films by electrodeposition. *Electrochimica Acta* **56**, 8597–8602 (2011).
64. Li, J. *et al.* Structural and Optical Properties of Electrodeposited Bi_{2-x}Sb_xSe₃ Thin Films. *ECS Solid State Letters* **1**, Q29–Q31 (2012).
65. Şişman, İ. & Biçer, M. Structural, morphological and optical properties of Bi_{2-x}Sb_xSe₃ thin films grown by electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 1538–1543 (2011).
66. Kriener, M. *et al.* Electrochemical synthesis and superconducting phase diagram of Cu_xBi₂Se₃. *Physical Review B* **84**, 054513 (2011).

67. Suresh, A. *et al.* Effect of pH on Structural and Electrical Properties of Electrodeposited Bi₂Te₃ Thin Films. *Journal of Electronic Materials* **38**, 449–452 (2009).
68. EniG. Periodic Table of the Elements. at <www.periodni.com/>
69. Li, X. L., Cai, K. F., Li, H., Wang, L. & Zhou, C. W. Electrodeposition and characterization of thermoelectric Bi₂Se₃ thin films. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials* **17**, 104–107 (2010).
70. Vereecken, P. M., Rodbell, K., Ji, C. & Searson, P. C. Electrodeposition of bismuth thin films on n-GaAs (110). *Applied Physics Letters* **86**, 121916 (2005).
71. Appelbaum, I., Drew, H. D. & Fuhrer, M. S. Proposal for a topological plasmon spin rectifier. *Applied Physics Letters* **98**, 023103 (2011).
72. Chang, J., Register, L. F. & Banerjee, S. K. Topological insulator Bi₂Se₃ thin films as an alternative channel material in metal-oxide-semiconductor field-effect transistors. *Journal of Applied Physics* **112**, 124511 (2012).
73. Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T. & Quinn, B. O. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature Figures of merit. *Nature* **413**, 597–602 (2001).
74. Chowdhury, I. *et al.* On-chip cooling by superlattice-based thin-film thermoelectrics. *Nature Nanotechnology* **4**, 235–8 (2009).
75. Pineda, E., Nicho, M. E., Nair, P. K. & Hu, H. Optoelectronic properties of chemically deposited Bi₂S₃ thin films and the photovoltaic performance of Bi₂S₃/P3OT solar cells. *Solar Energy* **86**, 1017–1022 (2012).
76. Lutz, T., Lana-villarreal, T. & Haque, S. A. Toward Antimony Selenide Sensitized Solar Cells: Efficient Charge Photogeneration at Spiro-OMeTAD/Sb₂Se₃/Metal Oxide Heterojunctions. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **3**, 1351–1356 (2012).

Referências

77. Suarez, R., Nair, P. K. & Kamat, P. V. Photoelectrochemical Behavior of Bi₂S₃ Nanoclusters and Nanostructured Thin Films. *Langmuir* **7463**, 3236–3241 (1998).
78. Chang, J. A. *et al.* High-performance nanostructured inorganic-organic heterojunction solar cells. *Nano letters* **10**, 2609–12 (2010).
79. Rath, A. K. *et al.* Solution-processed inorganic bulk nano-heterojunctions and their application to solar cells. *Nature Photonics* **6**, 529–534 (2012).
80. Bessekhoud, Y., Mohammadi, M. & Trari, M. Hydrogen photoproduction from hydrogen sulfide on Bi₂S₃ catalyst. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **73**, 339–350 (2002).
81. Patrick, C. E. & Giustino, F. Structural and Electronic Properties of Semiconductor-Sensitized Solar-Cell Interfaces. *Advanced Functional Materials* **21**, 4663–4667 (2011).
82. Bessekhoud, Y., Robert, D. & Weber, J. . Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **163**, 569–580 (2004).
83. Moreno-García, H., Nair, M. T. S. & Nair, P. K. All-chemically deposited Bi₂S₃/PbS solar cells. *Thin Solid Films* **519**, 7364–7368 (2011).
84. Wu, T., Zhou, X., Zhang, H. & Zhong, X. Bi₂S₃ nanostructures: A new photocatalyst. *Nano Research* **3**, 379–386 (2010).
85. Zhou, J. *et al.* Growth rate controlled synthesis of hierarchical Bi₂S₃/In₂S₃ core/shell microspheres with enhanced photocatalytic activity. *Scientific reports* **4**, 4027 (2014).
86. Tang, J. & Alivisatos, a P. Crystal splitting in the growth of Bi₂S₃. *Nano letters* **6**, 2701–6 (2006).
87. BOEKESTEIN, A. & STADHOUDERS, A. M. A COMPARISON OF ZAF-CORRECTION METHODS IN QUANTITATIVE X-RAY MICROANALYSIS OF LIGHT-ELEMENT SPECIMENS. *Ultramicroscopy* **12**, 65–68 (1983).

88. Cullity, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. 531 (ADDISON-WESLEY, 1956).
89. Grigorovici, R. & Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physica Status Solidi* **627**, 627–637 (1966).
90. Stenzel, O. *The Physics of Thin Film Optical Spectra An Introduction*. 285 (Springer Berlin / Heidelberg, 2005).
91. Khan, S. a., Zulfequar, M. & Husain, M. Laser-induced amorphization and crystallization on Se₈₀Te_{20-x}Pb_x thin films. *Vacuum* **72**, 291–296 (2003).
92. Jiang, S., Bianco, E. & Goldberger, J. E. The structure and amorphization of germanane. *Journal of Materials Chemistry C* **2**, 3185 (2014).
93. Sigma-Aldrich. Bismuth Selenide. at <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/401080?lang=pt®ion=BR>>
94. Boulineau, A. *et al.* Polymorphism and structural defects in Li(2)FeSiO(4). *Dalton transactions* **39**, 6310–6 (2010).
95. Gregory, B. W. & Stickney, J. L. Electrochemical atomic layer epitaxy (ECALE). *Journal of Electroanalytical Chemistry* **300**, 543–561 (1991).
96. Venkatasamy, V. *et al.* Deposition of HgTe by electrochemical atomic layer epitaxy (EC-ALE). *Journal of Electroanalytical Chemistry* **589**, 195–202 (2006).
97. Villegas, I. GaAs deposition on the (100) and (110) planes of gold by electrochemical atomic layer epitaxy: A low-energy electron diffraction, Auger electron spectroscopy, and scanning tunneling microscopy study. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **10**, 3032 (1992).
98. Vaidyanathan, R., Stickney, J. L., Cox, S. M., Compton, S. P. & Happek, U. Formation of In₂Se₃ thin films and nanostructures using electrochemical atomic layer epitaxy. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **559**, 55–61 (2003).

Referências

99. Vaidyanathan, R. *et al.* Preliminary studies in the electrodeposition of PbSe/PbTe superlattice thin films via electrochemical atomic layer deposition (ALD). *Langmuir* **22**, 10590–5 (2006).
100. Xiaolong, L. & Zhen, X. The effect of electrochemical conditions on morphology and properties of Bi₂Se₃ thick films by electrodeposition. *Materials Letters* **129**, 1–4 (2014).
101. Torane, A. P., Lokhande, C. D., Patil, P. S. & Bhosale, C. H. Preparation and characterization of electrodeposited Bi, Se, thin films. *Materials Chemistry and Physics* **55**, (1998).
102. Lokhande, C. D. *et al.* A novel method for the deposition of nanocrystalline Bi₂Se₃, Sb₂Se₃ and Bi₂Se₃ ± Sb₂Se₃ thin @ lms D SILAR. *Applied Surface Science* **182**, 413–417 (2001).
103. O'Regan, B. & Gratzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **353**, 737 (1991).
104. Snaith, H. J. Estimating the Maximum Attainable Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **20**, 13–19 (2010).
105. Boulanger, C. Thermoelectric Material Electroplating: a Historical Review. *Journal of Electronic Materials* **39**, 1818–1827 (2010).
106. Sharma, Y., Srivastava, P., Pratap, A. & Saxena, N. S. First-principles Study of Electronic and Optical Properties of Bi₂Se₃ in its Trigonal and Orthorhombic Phases. *AIP Conference Proceedings* **183**, 183–187 (2010).
107. Jin, Y. & Wang, W. Effect of Substrate on the Structure and Thermoelectric Properties of n-Type Bi₂Te_{3–y}Se_y Thin Films Prepared by Electrodeposition. *Journal of Electronic Materials* **39**, 1469–1475 (2010).
108. Bu, L., Wang, W. & Wang, H. Effect of the substrate on the electrodeposition of Bi₂Te_{3–y}Se_y thin films. *Materials Research Bulletin* **43**, 1808–1813 (2008).

109. Manzano, C. V. *et al.* Thermoelectric properties of Bi₂Te₃ films by constant and pulsed electrodeposition. *Journal of Solid State Electrochemistry* **17**, 2071–2078 (2013).
110. Yokoyama, T., Tanaka, Y. & Nagaosa, N. Anomalous magnetoresistance of a two-dimensional ferromagnet/ferromagnet junction on the surface of a topological insulator. *Physical Review B* **81**, 121401 (2010).
111. Yokoyama, T. & Murakami, S. Transverse magnetic heat transport on the surface of a topological insulator. *Physical Review B* **83**, 161407 (2011).
112. Qi, X., Li, R., Zang, J. & Zhang, S. Inducing a Magnetic Monopole with. *Science* **323**, 1184–1187 (2009).
113. Wang, J. *et al.* Anomalous anisotropic magnetoresistance in topological insulator films. *Nano Research* **5**, 739–746 (2012).
114. Yang, J. *et al.* Formation and characterization of Sb₂Te₃ nanofilms on Pt by electrochemical atomic layer epitaxy. *The Journal of Physical Chemistry. B* **110**, 4599–604 (2006).
115. Fabricius, A. & Kohler, H. Galvanomagnetic Properties of Bi₂Se₃ with Free Carrier Densities below 510¹⁷cm⁻³. *Physica Status Solidi (b)* **71**, 487 (1975).
116. Kohler, H. Conduction Band Parameters of Bi₂Se₃ from Shubnikov-de Haas Investigations. *Physica Status Solidi (b)* **58**, 91–100 (1973).
117. Zhang, G. *et al.* Growth of Topological Insulator Bi₂Se₃ Thin Films on SrTiO₃ with Large Tunability in Chemical Potential. *Advanced Functional Materials* **21**, 2351–2355 (2011).
118. Butch, N. P. *et al.* Strong surface scattering in ultrahigh-mobility Bi₂Se₃ topological insulator crystals. *Physical Review B* **81**, 241301 (2010).
119. Alpichshev, Z. *et al.* STM Imaging of Impurity Resonances on Bi₂Se₃. *Physical Review Letters* **108**, 206402 (2012).
120. West, D., Sun, Y. Y., Wang, H., Bang, J. & Zhang, S. B. Native defects in second-generation topological insulators: Effect of

Referências

- spin-orbit interaction on Bi_2Se_3 . *Physical Review B* **86**, 121201 (2012).
121. Analytis, J. G. *et al.* Bulk Fermi surface coexistence with Dirac surface state in Bi_2Se_3 : A comparison of photoemission and Shubnikov–de Haas measurements. *Physical Review B* **81**, 205407 (2010).
122. Navrátil, J. *et al.* Conduction band splitting and transport properties of Bi_2Se_3 . *Journal of Solid State Chemistry* **177**, 1704–1712 (2004).
123. Xue, L. *et al.* First-principles study of native point defects in Bi_2Se_3 . *AIP Advances* **3**, 052105 (2013).
124. Hor, Y. S. *et al.* Development of ferromagnetism in the doped topological insulator $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$. *Physical Review B* **81**, 195203 (2010).
125. Huu, P., Liao, C., Wei, C., Lin, J. & Leu, J. Thermoelectric properties of bismuth-selenide films with controlled morphology and texture grown using pulsed laser deposition. *Applied Surface Science* 657–663 (2013).
126. Sasaki, S. *et al.* Topological Superconductivity in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. *Physical Review Letters* **107**, 217001 (2011).
127. Bay, T. V. *et al.* Superconductivity in the Doped Topological Insulator $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ under High Pressure. *Physical Review Letters* **108**, 057001 (2012).
128. Chen, Y. L. *et al.* Massive Dirac fermion on the surface of a magnetically doped topological insulator. *Science* **329**, 659–62 (2010).
129. Zhang, M. *et al.* Electrical and magnetic transport properties of Co-doped Bi_2Se_3 topological insulator crystals. *International Journal of Modern Physics B* **28**, 1450108 (2014).
130. Hsieh, D. *et al.* A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime. *Nature* **460**, 1101–5 (2009).

131. Shan, W.-Y., Lu, H.-Z. & Shen, S.-Q. Effective continuous model for surface states and thin films of three-dimensional topological insulators. *New Journal of Physics* **12**, 043048 (2010).
132. Wang, X., Bian, G., Miller, T. & Chiang, T.-C. Fragility of Surface States and Robustness of Topological Order in Bi₂Se₃ against Oxidation. *Physical Review Letters* **108**, 096404 (2012).
133. Park, K., Heremans, J. J., Scarola, V. W. & Minic, D. Robustness of Topologically Protected Surface States in Layering of Bi₂Te₃ Thin Films. *Physical Review Letters* **105**, 186801 (2010).
134. Pejova, B., Grozdanov, I. & Tanuševski, A. Optical and thermal band gap energy of chemically deposited bismuth(III) selenide thin films. *Materials Chemistry and Physics* **83**, 245–249 (2004).
135. Nair, P. K. *et al.* Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **52**, 313–344 (1998).
136. Guo, D., Hu, C. & Zhang, C. First-principles study on doping and temperature dependence of thermoelectric property of Bi₂S₃ thermoelectric material. *Materials Research Bulletin* **48**, 1984–1988 (2013).
137. Pejova, B. & Grozdanov, I. Chemical deposition and characterization of glassy bismuth (III) selenide thin films. *Thin Solid Films* **408**, 6–10 (2002).
138. SCHRODER, D. K. *SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE CHARACTERIZATION*. 790 (JOHN WILEY & SONS, 2006).
139. Stallinga, P. *Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices*. 316 (2009).
140. Jonscher, A. K. Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D: Applied Physics* **32**, R57–R70 (1999).
141. Jasenek, a., Rau, U., Nadenau, V. & Schock, H. W. Electronic properties of CuGaSe₂-based heterojunction solar cells.

Referências

- Part II. Defect spectroscopy. *Journal of Applied Physics* **87**, 594 (2000).
142. KUBIACZYK, A., NAWROCKA, M. & IGALSON, M. Admittance measurements on CIGS solar cells. *Opto-Electronics Review* **8**, 378 (2000).
143. Proskuryakov, Y. Y., Durose, K., Taele, B. M., Welch, G. P. & Oelting, S. Admittance spectroscopy of CdTe/CdS solar cells subjected to varied nitric-phosphoric etching conditions. *Journal of Applied Physics* **101**, 014505 (2007).
144. Kulbachinskii, V. ., Kaminskii, A. Y., Kytin, V. . & de Visser, a. Thermoelectric power and Shubnikov-de Haas effect in magnetic impurity-doped Bi₂Te₃ and Bi₂Se₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272-276**, 1991–1992 (2004).
145. Shaban, H. T. & Nassary, M. M. Transport Properties of Bi₂S₃ Single Crystals. *Journal of Materials Science and Technology* **24**, 757–760 (2008).
146. Subramanian, S., Chithra lekha, P. & Pathinettam Padiyan, D. Inclusion of polyaniline in electrodeposited bismuth sulphide thin films: Synthesis and characterization. *Current Applied Physics* **9**, 1140–1145 (2009).
147. Ubale, a. U. *et al.* Electrical and optical properties of Bi₂S₃ thin films deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Materials Chemistry and Physics* **110**, 180–185 (2008).
148. Gilbert, L. R., Pelt, B. V. A. N. & Wood, C. The thermal activation energy of crystalline Sb₂Se₃. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **35**, 1629–1632 (1974).
149. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*. 620 (John Wiley & Sons Ltd, 2007).
150. Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry*. 607 (John Wiley & Sons, 2004).
151. Martin, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. 647 (Cambridge University Press, 2008).

152. PARR, R. G. & YANG, W. *DENSITY-FUNCTIONAL THEORY OF ATOMS AND MOLECULES*. 338 (Oxford University Press, 1989).
153. SHOLL, D. S. & STECKEL, J. A. *DENSITY FUNCTIONAL THEORY A Practical Introduction*. 253 (John Wiley & Sons, 2009).
154. Kohn, W. & Sham, L. J. Self-Consistent Equation Including Exchange And Correlation Effects. *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
155. Perdew, J. P. & Zunger, A. Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems. *Physical Review B* **23**, 5048 (1981).
156. Koch, W. & Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 306 (WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001).
157. Haas, P., Tran, F. & Blaha, P. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. *Physical Review B* **79**, 085104 (2009).
158. Perdew, J. P., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J. & Fiolhais, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B* **46**, (1992).
159. Perdew, J., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **77**, 3865–3868 (1996).
160. Zhang, Y. & Yang, W. Comment on “ Generalized Gradient Approximation Made Simple .” *Physical Review Letters* **165**, 9007 (1998).
161. Perdew, J. *et al.* Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Physical Review Letters* **100**, 136406 (2008).
162. Armiento, R. & Mattsson, a. Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory. *Physical Review B* **72**, 085108 (2005).

Referências

163. Lee, C., Hill, C. & Carolina, N. Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review* **37**, (1988).
164. Blochl, P. E. Projector augmented plane wave method. *Physical Review B* **50**, 17953 (1994).
165. Lany, S. & Zunger, A. Assessment of correction methods for the band-gap problem and for finite-size effects in supercell defect calculations: Case studies for ZnO and GaAs. *Physical Review B* **78**, 235104 (2008).
166. Alkauskas, A., Deak, P., Jorg, N., Pasquarello, A. & Walle, C. G. Van de. *Advanced Calculations for Defects in Materials*. 394 (Wiley-VCH Verlag & Co, 2010).
167. Amini, M. First Principle study of defects in transparent conducting oxide materials. 160 (2014).
168. Van de Walle, C. G. First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides. *Journal of Applied Physics* **95**, 3851 (2004).
169. Persson, C., Zhao, Y.-J., Lany, S. & Zunger, A. n-type doping of CuInSe₂ and CuGaSe₂. *Physical Review B* **72**, 035211 (2005).
170. Berashevich, J., Rowlands, J. a & Reznik, A. Origin of n- and p-type conductivity in undoped α -PbO: role of defects. *Journal of Physics. Condensed Matter* **25**, 475801 (2013).
171. Zhang, J.-M., Zhu, W., Zhang, Y., Xiao, D. & Yao, Y. Tailoring Magnetic Doping in the Topological Insulator Bi₂Se₃. *Physical Review Letters* **109**, 266405 (2012).
172. Zhang, J.-M. *et al.* Stability, electronic, and magnetic properties of the magnetically doped topological insulators Bi₂Se₃. *Physical Review B* **88**, 235131 (2013).
173. Abdalla, L. B., Seixas, L., Schmidt, T. M., Miwa, R. H. & Fazzio, A. Topological insulator Bi₂Se₃(111) surface doped with transition metals: An ab initio investigation. *Physical Review B* **88**, 045312 (2013).

174. Schmidt, T. M., Miwa, R. H. & Fazzio, A. Carrier-mediated magnetism in transition metal doped Bi_2Se_3 topological insulator. *Journal of Physics. Condensed matter* **25**, 445003 (2013).
175. Garate, I. & Franz, M. Inverse Spin-Galvanic Effect in the Interface between a Topological Insulator and a Ferromagnet. *Physical Review Letters* **104**, 146802 (2010).
176. Tse, W.-K. & MacDonald, a. H. Giant Magneto-Optical Kerr Effect and Universal Faraday Effect in Thin-Film Topological Insulators. *Physical Review Letters* **105**, 057401 (2010).
177. Nomura, K. & Nagaosa, N. Electric charging of magnetic textures on the surface of a topological insulator. *Physical Review B* **82**, 161401 (2010).
178. Zhang, Y. & Vishwanath, A. Anomalous Aharonov-Bohm Conductance Oscillations from Topological Insulator Surface States. *Physical Review Letters* **105**, 206601 (2010).
179. Mondal, S., Sen, D., Sengupta, K. & Shankar, R. Magnetotransport of Dirac fermions on the surface of a topological insulator. *Physical Review B* **82**, 045120 (2010).
180. Yang, Y., Xu, Z., Sheng, L., Shen, R. & Xing, D. Y. Magnetoresistance in an ultrathin Bi_2Se_3 film between two ferromagnetic insulators. *Applied Physics Letters* **99**, 182101 (2011).
181. Burkov, a. a. & Hawthorn, D. G. Spin and Charge Transport on the Surface of a Topological Insulator. *Physical Review Letters* **105**, 066802 (2010).
182. Zhao, Y., Hu, Y., Liu, L., Zhu, Y. & Guo, H. Helical states of topological insulator Bi_2Se_3 . *Nano letters* **11**, 2088–91 (2011).
183. Luo, X., Sullivan, M. B. & Quek, S. Y. First-principles investigations of the atomic, electronic, and thermoelectric properties of equilibrium and strained Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 including van der Waals interactions. *Physical Review B* **86**, 184111 (2012).

Referências

184. Heyd, J., Scuseria, G. E. & Ernzerhof, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics* **118**, 8207 (2003).
185. Paier, J. *et al.* Screened hybrid density functionals applied to solids. *The Journal of chemical physics* **124**, 154709 (2006).
186. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B* **54**, 11169–11186 (1996).
187. Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B* **13**, 5188–5192 (1976).
188. Bader, R. F. W., Anderson, S. G. & Dukelb, A. J. Quantum Topology of Molecular Charge Distributions . 1. *Journal of the American Chemical Society* **101**, 1389–1395 (1979).
189. Tirado, J. L., Cedex, M., Toure, A. A. & Kra, G. X-ray Diffraction and 119 Sn Mo 1 ssbauer Spectroscopy Study of a New Phase in the. *Inorganic Chemistry* 2131–2135 (1999).
190. Setyawan, W. & Curtarolo, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science* **49**, 299–312 (2010).
191. Atabaeva, Y. E., Mashkov, A. S. & S, V. P. The crystal structure of a new modification of Bi₂Se₃II. *Kristallografiya* **18**, 173–174 (1973).
192. Chen, Y. L. *et al.* Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi₂Te₃. *Science* **325**, 178–81 (2009).
193. König, M. *et al.* Quantum spin hall insulator state in HgTe quantum wells. *Science* **318**, 766–70 (2007).
194. FLEURIAL, J. P., GAMLIARD, L., TRIAOULER, R., SCHERRER, T. H. & SCHERRER, S. Thermal Properties of High Quality Single Cristal of Bismuth Telluride Prt I: Experimental Characterization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **49**, 1237–1247 (1988).

195. Yoo, B. Y. *et al.* Electrochemically deposited thermoelectric n-type Bi₂Te₃ thin films. *Electrochimica Acta* **50**, 4371–4377 (2005).
196. Hashibon, A. & Elsässer, C. First-principles density functional theory study of native point defects in Bi₂Te₃. *Physical Review B* **84**, 144117 (2011).
197. Wang, G. *et al.* Topological insulator thin films of Bi₂Te₃ with controlled electronic structure. *Advanced Materials* **23**, 2929–32 (2011).
198. Wang, L.-L. *et al.* Native defects in tetradymite Bi₂Te₃. *Physical Review B* **87**, 125303 (2013).
199. Scanlon, D. O. *et al.* Controlling bulk conductivity in topological insulators: key role of anti-site defects. *Advanced Materials* **24**, 2154–8 (2012).
200. Koleini, M., Frauenheim, T. & Yan, B. Gas Doping on the Topological Insulator Bi₂Se₃ Surface. *Physical Review Letters* **110**, 016403 (2013).
201. Seixas, L., Abdalla, L. B., Schmidt, T. M., Fazzio, a. & Miwa, R. H. Topological states ruled by stacking faults in Bi₂Se₃ and Bi₂Te₃. *Journal of Applied Physics* **113**, 023705 (2013).
202. Yan, B., Zhang, D. & Felser, C. Topological surface states of Bi₂Se₃ coexisting with Se vacancies. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* **7**, 148–150 (2013).
203. Haazen, P. P. J. *et al.* Ferromagnetism in thin-film Cr-doped topological insulator Bi₂Se₃. *Applied Physics Letters* **100**, 082404 (2012).
204. Zhan, S.-Q. *et al.* Native vacancy defects in bismuth sulfide. *International Journal of Modern Physics B* **28**, 1450150 (2014).
205. Urazhdin, S. *et al.* Scanning tunneling microscopy of defect states in the semiconductor Bi₂Se₃. *Physical Review B* **66**, 161306 (2002).

Referências

206. Scanlon, D., Morgan, B., Watson, G. & Walsh, A. Acceptor Levels in p-Type Cu₂O: Rationalizing Theory and Experiment. *Physical Review Letters* **103**, 096405 (2009).
207. Yin, W.-J., Ma, J., Wei, S.-H., Al-Jassim, M. M. & Yan, Y. Comparative study of defect transition energy calculation methods: The case of oxygen vacancy in In₂O₃ and ZnO. *Physical Review B* **86**, 045211 (2012).
208. Makov, G. & Payne, M. C. Periodic boundary conditions in ab initio calculation. *Physical Review B* **51**, 4014 (1995).
209. Lany, S. & Zunger, A. Accurate prediction of defect properties in density functional supercell calculations. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **17**, 084002 (2009).
210. Heynes, W. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 2693 (CRC Press, 2014).
211. Izgorodina, E. I., Bernard, U. L., Dean, P. M., Pringle, J. M. & MacFarlane, D. R. The Madelung Constant of Organic Salts. *Crystal Growth & Design* **9**, 4834–4839 (2009).
212. Janotti, A. & Van de Walle, C. G. Native point defects in ZnO. *Physical Review B* **76**, 165202 (2007).
213. Kohan, A. F., Ceder, G., Morgan, D. & Walle, C. G. Van De. First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B* **61**, 19–27 (2000).
214. Scanlon, D. O. & Watson, G. W. On the possibility of p-type SnO₂. *Journal of Materials Chemistry* **22**, 25236 (2012).
215. Zandonay, R. Preparação e Caracterização de Filmes Finos de Cobalto em Silício tipo p. 95 (2007).
216. Delatorre, R. G. & Pasa, A. A. Poder Termoelétrico em Ligas de Cu e Ni eletrodepositadas em Si. 88 (2002).
217. Das, V. D. & Soundararajan, N. Size and temperature effects on the Seebeck coefficient of thin bismuth films. *Physical Review B* **35**, 5990–5996 (1987).