



Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemática
Programa de Pós-Graduação em Física

José Romão Franca

**Propriedades morfológicas, estruturais e ópticas de
filmes de Bi_2Se_3 eletrodepositados em diferentes
substratos**

Florianópolis - SC

2024

José Romão Franca

**Propriedades morfológicas, estruturais e ópticas de
filmes de Bi_2Se_3 eletrodepositados em diferentes
substratos**

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Cristiani Campos Plá Cid.

Co-orientador: Prof. Dr. André Avelino Pasa.

Florianópolis - SC
2024

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.
Dados inseridos pelo próprio autor.

Franca, José Romão
Propriedades morfológicas, estruturais e ópticas de
filmes de Bi₂Se₃ eletrodepositados em diferentes
substratos / José Romão Franca ; orientadora, Cristiani
Campos Plá Cid, coorientador, André Avelino Pasa, 2024.
92 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Física. 2. Bi₂Se₃. 3. Eletrodeposição. 4.
Semicondutor. 5. Propriedades físicas. I. Cid, Cristiani
Campos Plá. II. Pasa, André Avelino. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Física. IV. Título.

José Romão Franca

Propriedades morfológicas, estruturais e ópticas de filmes de Bi₂Se₃ eletrodepositados em diferentes substratos

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado, em 25 de abril de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof^ª. Dr^ª. Jenaina Ribeiro Soares
Universidade Federal de Lavras (UFLA-Lavras)

Prof. Dr. Milton André Tumelero
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC/FSC)

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Física.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof^ª. Dr^ª. Cristiani Campos Plá Cid
Orientadora

Florianópolis, 2024.

Agradecimentos

Sou grato a Deus por ter me proporcionado momentos de aprendizado, paciência e resiliência durante os anos de doutorado. Também agradeço a minha esposa Juliana pela atenção, paciência e auxílio em todos os momentos. Gostaria de agradecer aos meus pais (Elias Esteves e Maria Joana) por serem minha base de vida, pelo apoio incondicional e orações (essa conquista também é de vocês). Agradeço imensamente aos meus irmãos (Ana Clara, Mateus, Anita, Luzia, Natalice e Hermínia), cunhados, sobrinhos, amigos e familiares que sempre torceram pelo meu sucesso.

Aos parceiros de pesquisa do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies, o meu muito obrigado pelos momentos de descontração, dificuldades e paciência que compartilhamos juntos. Aos amigos e parceiros do Bloco da Colina (CFM-UFSC), pelo apoio, motivação, pelos cafés, risadas que vivemos juntos e pelos abacates colhidos na UFSC. Também gostaria de deixar um agradecimento ao grupo NOA-INL por ter me recebido durante a realização do doutorado sanduíche em Braga-Portugal, proporcionando a realização de cursos em técnicas experimentais que foram fundamentais para a minha formação profissional.

Aqui, deixo um agradecimento muito especial à professora Cristiani Campos Plá Cid, pela acolhida no LFFS, orientação e amizade, dando suporte e conselhos de pesquisa e de vida. Também não poderia deixar de agradecer ao professor André Avelino Pasa pelo apoio durante os anos de pesquisa e por ter proporcionado momentos muito importantes em minha formação.

Por último, mas não menos importante, gostaria de agradecer aos laboratórios da UFSC que deram todo o suporte quando necessário, em especial ao LDRX, LCME e LAMPEF. Agradeço as agências de fomento CAPES e ao CNPq por todo apoio financeiro para a realização do doutorado e também durante o período de doutorado sanduíche.

Quem não ama não conhece a Deus,
porque Deus é amor.
João, 4:8.

RESUMO

O seleneto de bismuto (Bi_2Se_3) é um material promissor para aplicações tecnológicas em função de sua estrutura cristalina e propriedades físicas. Bi_2Se_3 na estrutura ortorrômbica é um candidato com grande potencial para aplicações em dispositivos fotosensíveis e termoelétricos, ao passo que a estrutura romboédrica é desejada em função de suas propriedades topológicas. Neste trabalho, uma abordagem sistemática para o crescimento de filmes de Bi_2Se_3 em diferentes substratos foi realizada por meio da técnica de eletrodeposição. Para isto, foram realizados crescimentos em substratos de cromo (Cr), ITO, ouro (Au) e silício (Si) em diferentes condições, seguida das caracterizações estruturais, morfológicas e ópticas. O crescimento das amostras nos substratos de Cr, ITO e Au foram realizados com a finalidade de analisar o efeito do aquecimento do eletrólito nas características e propriedades dos filmes depositados em substratos condutores. As deposições no substrato de Si, por sua vez, foram realizadas em eletrólitos com diferentes concentrações dos precursores com o objetivo de analisar o efeito do eletrólito nas características dos filmes e sua influência na geração e estabilidade do sinal de fotocorrente. Os resultados indicaram que é possível obter filmes de Bi_2Se_3 com diferentes morfologias e estruturas cristalinas por meio do ajuste dos parâmetros de deposição e uso de diferentes substratos, com valores de *gap* de energia que variam de 1 até 1,60 eV, correspondendo à uma excelente faixa para aplicação em dispositivos fotossensíveis. Estes resultados demonstram o potencial da técnica de eletrodeposição para o crescimento de Bi_2Se_3 , podendo ser empregada para crescimento de filmes semicondutores visando aplicações fotovoltaicas.

Palavras-chave: Eletrodeposição; Bi_2Se_3 ; Substratos; Caracterização.

ABSTRACT

Bismuth selenide (Bi_2Se_3) is a promising material for technological applications due to its crystalline structure and physical properties. Bi_2Se_3 in the orthorhombic structure is a candidate with great potential for applications in photosensitive and thermoelectric devices, while the rhombohedral structure is desired due to its topological properties. In this study, a systematic approach for the growth of Bi_2Se_3 films on different substrates was performed using the electrodeposition technique. Growth was performed on Cr, ITO, Au, and silicon (Si) substrates under different conditions, followed by structural, morphological, and optical characterizations. The growth of samples on Cr, ITO, and Au substrates was performed to analyse the effect of electrolyte heating on the characteristics and properties of films deposited on conductive substrates. The depositions on the Si substrate were carried out in electrolytes with different concentrations of precursors to analyze the effect of the electrolyte on the characteristics of the films and its influence on the generation and stability of the photocurrent signal. The results indicated that it is possible to obtain Bi_2Se_3 films with stoichiometry close to ideal, with different morphologies and crystalline structures by adjusting the deposition parameters and using different substrates, with energy *gap* values ranging from 1 to 1.60 eV, corresponding to an excellent range for application in photosensitive devices. These results demonstrate the potential of the electrodeposition technique, which can be used to grow semiconductor films for photovoltaic applications.

Keywords: Electrodeposition; Bismuth selenide; Substrates; Characterization.

Lista de Figuras

2.1	Representação das estruturas cristalinas ortorrômbica e romboédrica do Bi_2Se_3	17
2.2	Estágios de crescimento de filmes por eletrodeposição.	19
2.3	Filme de Bi_2Se_3 eletrodepositado: eletrólito contendo HClO_4	21
2.4	Diagrama de bandas de energia para a junção ESC.	23
2.5	Representação das bandas de energia em uma célula fotoeletroquímica. . .	26
2.6	Curva J vs V em uma célula fotoeletroquímica.	28
2.7	Transientes de Fotocorrente.	29
4.1	Célula eletroquímica utilizada para a deposição dos filmes.	35
4.2	Representação do <i>setup</i> utilizado para as medidas de fotocorrente.	38
5.1	Voltamogramas e transientes da deposição em substratos de Cr.	41
5.2	Voltamogramas e transientes da deposição em substratos de ITO.	42
5.3	Voltamogramas e transientes da deposição em substratos de Au.	43
5.4	Morfologia dos filmes crescidos no substrato de Cr.	45
5.5	Morfologia dos filmes depositados em substrato de ITO.	46
5.6	Morfologia dos filmes crescidos em substrato de Au.	47
5.7	Difratogramas dos filmes depositados em diferentes substratos.	48
5.8	Imagens de MET do filme crescido em substrato de Au com o eletrólito TA. .	50
5.9	Imagens de MET do filme depositado em substrato de Au com o eletrólito aquecido.	51
5.10	Medidas de refletância difusa e <i>gap</i> de energia dos filmes depositados nos substratos de Cr e Au.	53
5.11	Medidas de elipsometria das amostras crescidas em Cr e Au à 60 °C.	54
5.12	Medidas de absorvância e <i>gap</i> de energia dos filmes depositados em ITO. .	55
6.1	Variações da razão Se:Bi (at% Se/atm% Bi) e valor de <i>gap</i> de energia dos filmes.	59
6.2	Voltamogramas e transientes de deposição dos filmes de seleneto de bismuto. .	60
6.3	Imagens de MEV-FEG da morfologia e imagens óticas dos filmes de Bi_2Se_3 . .	61
6.4	Difratogramas dos filmes crescidos sobre Si.	62

6.5	Espectros Raman das amostras de referência e G.	64
6.6	Propriedades ópticas dos filmes eletrodepositados em Si.	66
6.7	Voltamogramas de varredura linear das amostras de referência e G, com e sem incidência de luz.	67
6.8	Difratogramas e espectros Raman das amostras após a realização de medidas de varredura linear com exposição à luz.	68
6.9	Transientes de fotocorrente em diferentes potenciais.	69
B.1	Exemplo de estágios da preparação de lamelas com FIB.	88
B.2	Exemplo de indexação de um padrão SAED.	89
B.3	Exemplo de determinação de espaçamento interplanar.	90

Lista de Tabelas

5.1	Características eletroquímicas dos eletrólitos nos diferentes substratos. . . .	43
6.1	Eletrólitos utilizados para ajuste da estequiometria.	58
6.2	Percentual de fases e parâmetros de rede das amostras.	63
6.3	Modos vibracionais do seleneto de bismuto.	65

Lista de Abreviaturas

Bi_2Se_3	Seleneto de Bismuto
o- Bi_2Se_3	Seleneto de Bismuto com estrutura ortorrômbica
r- Bi_2Se_3	Seleneto de Bismuto com estrutura romboédrica
CQ	Camada Quíntupla
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
FTO	Do inglês <i>Fluorine-doped Tin Oxide</i>
ITO	Do inglês <i>Indium-doped Tin Oxide</i>
Cr	Substrato de Cromo (cromo evaporado sobre silício)
Au	Substrato de Ouro (ouro evaporado sobre cromo e silício)
TA	Temperatura Ambiente
CFE	Célula Fotoeletroquímica
CE	Contra-Eletrodo
ER	Eletrodo de Referência
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
ET	Eletrodo de Trabalho
CVD	Do inglês <i>Chemical Vapor Deposition</i>
VLS	Do inglês <i>Vapor Liquid Solid</i>
J_{SC}	Corrente de Curto Circuito
V_{OC}	Potencial de Circuito Aberto
DRX	Difração de raios - X
ICSD	Do inglês <i>Inorganic Crystal Structures Database</i>
FWHM	Do inglês <i>Full Width at Half Maximum</i>

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Do inglês <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
FIB	Do inglês <i>Focused Ion Beam</i>
SAED	Do inglês <i>Selected Area Electron Diffraction</i>
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
ES	Eletrólito-Semicondutor
HNO ₃	Ácido Nítrico
KCl	Cloreto de Potássio
HClO ₄	Ácido Perclórico
HF	Ácido Fluorídrico
SeO ₂	Dióxido de Selênio
Bi ₂ O ₃	Óxido de Bismuto
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sódio
LSV	Do inglês <i>Linear Sweep Voltammetry</i>

Sumário

1	Introdução	14
2	Referencial Teórico	16
2.1	Seleneto de Bismuto (Bi_2Se_3)	16
2.2	Técnica de eletrodeposição	18
2.3	Filmes de Bi_2Se_3 eletrodepositados	20
2.4	Fotoeletroquímica: Sinal de fotocorrente	22
2.5	Interpretações do sinal de Fotocorrente	27
2.6	Medidas Fotoeletroquímicas: sistemas com Bi_2Se_3	30
3	Motivação e Objetivos	31
4	Metodologia	33
4.1	Substratos utilizados	33
4.2	Eletrólito de referência	34
4.3	Crescimento dos filmes	34
4.4	Técnicas de Caracterização	35
5	Crescimento de Bi_2Se_3 em substratos de Cr, ITO e Au: Influência da temperatura do eletrólito	39
5.1	Introdução	39
5.2	Crescimento dos filmes	40
5.3	Resultados e discussão	40
5.3.1	Comportamento eletroquímico em substratos de Cr, ITO e Au . . .	40
5.3.2	Caracterização morfológica	44
5.3.3	Caracterização estrutural	48
5.3.4	Caracterização óptica	52
5.4	Considerações parciais	55
6	Crescimento de Bi_2Se_3 em silício	56
6.1	Introdução	56
6.2	Crescimento dos filmes	57

6.3	Resultados e discussão	57
6.3.1	Comportamento eletroquímico dos eletrólitos em Si	59
6.3.2	Caracterização Morfológica	60
6.3.3	Caracterização Estrutural	62
6.3.4	Caracterização Óptica	65
6.3.5	Medidas Fotoeletroquímicas	66
6.4	Considerações parciais	71
7	Conclusões	72
	Referências	73
A	Atividades desenvolvidas	86
B	Procedimentos para análises dos resultados de TEM	87
B.1	Exemplo de preparação das lamelas	87
B.2	Exemplo de indexação dos padrões SAED	89
B.3	Exemplo de determinação do espaçamento interplanar com imagens de HR- TEM	90

Capítulo 1

Introdução

O avanço tecnológico dos últimos anos tem revolucionado a maneira de pensar a respeito da aplicabilidade de materiais na indústria, com a finalidade de minimizar as perdas de energia durante a produção e uso de novas tecnologias. Nesse sentido, o aprimoramento na eficiência durante a conversão e geração de fontes alternativas de energia se torna de interesse mundial. Após a obtenção experimental do grafeno, anunciada por Andre Geim e Konstantin Novoselov [1], novos materiais têm sido estudados para aplicabilidade em diversas áreas devido ao avanço experimental na física de nanomateriais. O estudo de materiais em domínio de baixa escala possibilita o desenvolvimento, assim como o aprimoramento de sistemas com capacidade de conversão e armazenamento de energia, dispositivos eletrônicos e ajuste de matrizes nanoestruturadas para estudo de novos comportamentos da matéria. Estes comportamentos, como a supercondutividade e os isolantes topológicos, podem abrir novos caminhos para elaboração de dispositivos para diferentes aplicações [2–4].

Entre os aspectos envolvendo as potencialidades de conversão de energia e uso para fabricação de novos dispositivos, os calcogenetos de bismuto Bi_2X_3 ($\text{X}=\text{Se}$ e Te), por exemplo, despertam interesse. Estes compostos apresentam propriedades desejáveis como figura de mérito termoelétrica atingindo valores próximos a 1 [5], tornando-se um potencial para elaboração de novos dispositivos. Entre os calcogenetos de bismuto, o seleneto de bismuto (Bi_2Se_3) tem se destacado em função de suas propriedades peculiares, *gap* de energia e condutividade, caracterizando-se como promissor para aplicações em dispositivos fotossensíveis e termoelétricos, bem como em sistemas envolvendo computação quântica e spintrônica [6–10].

A empregabilidade do Bi_2Se_3 está fortemente relacionada com as características estruturais, morfológicas e propriedades ópticas. O Bi_2Se_3 pode ser encontrado na forma amorfa e em polimorfos cristalinos, sendo as estruturas romboédrica (r- Bi_2Se_3) e ortorrômbica (o- Bi_2Se_3) as mais reportadas, as quais possuem diferentes características e aplicações. As propriedades de isolante topológico da estrutura romboédrica são amplamente desejadas em aplicações relacionadas ao desenvolvimento de dispositivos eletrônicos,

possuindo uma elevada quantidade de informações bem consolidadas na literatura.

Por outro lado, ainda existem lacunas na literatura acerca das características do o-Bi₂Se₃, como as propriedades ópticas, por exemplo, o que limita o entendimento do seu comportamento na elaboração de dispositivos. Por ser uma fase metaestável na temperatura ambiente [11,12], existe pouca informação disponível na literatura sobre o-Bi₂Se₃, sendo a maioria dos trabalhos relacionados ao crescimento de filmes compostos por uma mistura das fases ortorrômbica e romboédrica. Devido ao grande apelo para aplicações termoelétricas do o-Bi₂Se₃ [13], pouca atenção tem sido voltada para aplicações em dispositivos fotossensíveis, o que restringe ainda mais o acesso à informações relacionadas ao comportamento deste material, em especial ao mecanismo associado a geração de cargas no estudo de fotocorrente. É neste contexto que este trabalho se insere, visando contribuir com o entendimento das características e propriedades físicas desta estrutura para aplicação em dispositivos fotossensíveis.

Nessa perspectiva, esta tese é dividida da seguinte forma: No capítulo 2 é realizado um estudo bibliográfico acerca do Bi₂Se₃, bem como o crescimento de filmes utilizando a técnica de eletrodeposição. Também é realizada uma revisão acerca da aplicabilidade de Bi₂Se₃ em sistemas fotoeletroquímicos. No capítulo 3 são apresentadas as motivações e objetivos deste trabalho. As abordagens metodológicas gerais empregadas para o crescimento e caracterização dos filmes são descritas no capítulo 4. No capítulo 5 são apresentados os resultados das caracterizações dos filmes de Bi₂Se₃ depositados em substratos condutores, enquanto os resultados dos crescimentos em silício são descritos no capítulo 6. As conclusões são apresentadas no capítulo 7.

Capítulo 2

Referencial Teórico

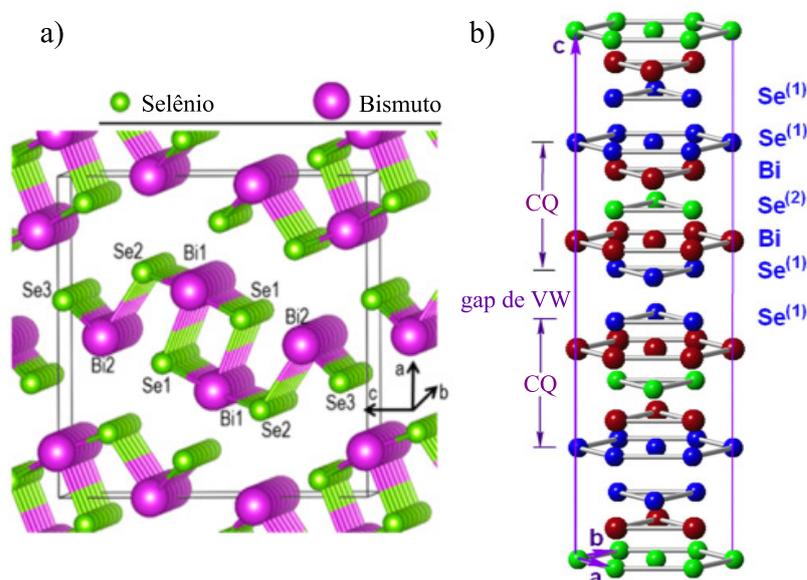
Este capítulo apresenta uma revisão sobre as principais propriedades e características do Bi_2Se_3 nas estruturas cristalinas ortorrômbica e romboédrica, bem como o mecanismo de crescimento de filmes utilizando a técnica de eletrodeposição. Também é realizada uma revisão sobre a geração do sinal de fotocorrente em um sistema fotoeletroquímico, em especial a aplicação de Bi_2Se_3 em sistemas desta natureza.

2.1 Seleneto de Bismuto (Bi_2Se_3)

O Bi_2Se_3 é um composto que pode ser encontrado nas formas amorfa e de polímeros cristalinos (monoclínica, tetragonal de corpo centrado, romboédrica e ortorrômbica), sendo as estruturas cristalinas ortorrômbica (grupo espacial $Pnma$) e romboédrica (grupo espacial $R\bar{3}m$) as mais reportadas na literatura. Bi_2Se_3 na estrutura ortorrômbica (o- Bi_2Se_3) (Figura 2.1a) é um material promissor para aplicações em dispositivos fotosensíveis e termoelétricos devido as vacâncias naturais de selênio na estrutura, que o confere características de um semicondutor tipo-n [14, 15]. Esta estrutura é similar aos compostos binários Bi_2S_3 , Sb_2Se_3 e Sb_2S_3 , sendo a célula unitária composta por uma cadeia de fitas unidimensionais de átomos de selênio e bismuto [Bi_4Se_6], com ligações covalentes entre Bi-Se e ligações fracas entre as fitas. As indexações Bi^1 e Bi^2 correspondem às posições dos átomos de bismuto em sítios com diferente simetria, de modo que Bi^1 está ligado a três átomos de Se em simetria piramidal e Bi^2 está ligado a dois átomos de Se. Esse arranjo estrutural favorece a existência de baixa densidade de ligações pendentes e defeitos superficiais, tornando-se promissor para dispositivos fotossensíveis e termoelétricos, apresentando *gap* de energia (*gap* óptico ou apenas *gap*) variando de 0,91-2,25 eV [12, 16–19]. Os parâmetros de rede da estrutura ortorrômbica são $a=11,83$ Å, $b=4,09$ Å e $c=11,62$ Å [17]. No entanto, devido a dificuldade de síntese desta fase, as informações experimentais acerca de suas propriedades ainda são pouco conhecidas na literatura.

Por outro lado, Bi_2Se_3 com estrutura romboédrica (r- Bi_2Se_3), que apresenta fase he-

Figura 2.1: Representação das estruturas cristalinas ortorrômbica e romboédrica do Bi_2Se_3 .



Legenda: Estruturas cristalinas do Bi_2Se_3 (a) ortorrômbica e (b) romboédrica. Na figura são indicadas as indexações das camadas de átomos de Se e Bi, bem como a formação de uma camada quintupla (CQ) e a identificação do *gap* de Van der Waals (VW) presentes na estrutura romboédrica.

Fonte: Figura adaptada das referências (a) [12] e (b) [20].

xagonal, é composta pela intercalação de camadas de átomos de Se e Bi até formar uma camada quintupla (CQ), $\text{Se}^{(1)}\text{-Bi-Se}^{(2)}\text{-Bi-Se}^{(1)}$, conforme ilustrado na Figura 2.1b [20,21]. A célula unitária desta fase é composta pela repetição de três CQs. Os parâmetros de rede para uma camada quintupla estão em torno de $a=b=4,14 \text{ \AA}$ e $c=28,64 \text{ \AA}$ [22,23]. As indexações $\text{Se}^{(1)}$ e $\text{Se}^{(2)}$, correspondentes aos selênios extremos e internos da CQ, indicam que estes átomos estão localizados em sítios com diferente simetria. A interação entre os $\text{Se}^{(1)}$ das CQs são do tipo Van der Waals, o que facilita a esfoliação deste material ao longo do plano que contém estas ligações. A distância entre cada CQ, também conhecida como *gap* de Van der Waals (*gap* de VW), é de $\approx 2,60 \text{ \AA}$, o que possibilita a intercalação de diferentes elementos com raio iônico inferior a este valor [24].

O r- Bi_2Se_3 é considerado um isolante topológico. Os isolantes topológicos são caracterizados em função das propriedades volumétricas de um isolante, apresentando estados de superfície condutores. Este comportamento ocorre em razão da inversão da estrutura de bandas e forte acoplamento *spin*-órbita em seus estados de superfície [25–27]. As propriedades topológicas do r- Bi_2Se_3 o confere condutividade desejável mesmo sob existência de defeitos e impurezas na rede em temperatura ambiente [28,29]. As características das correntes de superfície desta fase são de especial interesse em spintrônica e computação quântica, pois promovem o ajuste do nível de Fermi com a finalidade de elevar a mobili-

dade dos elétrons na superfície [25, 30, 31].

Algumas características do r-Bi₂Se₃ têm chamado a atenção, como *gap* de energia podendo variar entre 0,35 e 2,35 eV [12, 25, 27, 32–35], mobilidade eletrônica da ordem de 10³-10⁴ cm²V⁻¹s⁻¹ [23, 25] e elevada absorção de luz em ampla faixa espectral, que o torna promissor para aplicações em fotodetectores de alto desempenho [28, 29, 36, 37]. Outra peculiaridade deste material diz respeito à influência de estímulos externos, como compressão ou tração, em propriedades como resistência mecânica e fotossensibilidade. Em um estudo sobre a influência da aplicação de estímulos mecânicos na fotorresposta de um fotodetector baseado em r-Bi₂Se₃, Wang *et al.* [32] reportaram melhoria no desempenho fotoeletrônico do dispositivo, com aumento de 97 % na fotocorrente após aplicação de uma tensão compressiva. Os autores destacam que a tensão aplicada pode ter causado modulações na banda de condução do r-Bi₂Se₃, influenciando o potencial da junção entre r-Bi₂Se₃ e o contato elétrico, melhorando o transporte de cargas [32]. Estas observações enfatizam a possibilidade de modulação das propriedades e características destes materiais para a aplicação em novos dispositivos.

Devido ao amplo campo de possíveis aplicações, como em dispositivos termoelétricos e fotossensíveis, diferentes técnicas têm sido empregadas para o crescimento de Bi₂Se₃, como vapor-líquido-sólido (VLS) [38, 39], *chemical vapour deposition* (CVD) [40], deposição por laser pulsado [41], *sputtering* [42, 43], eletrodeposição [12, 44–46], entre outras. O crescimento de Bi₂Se₃ por técnicas que utilizam elevadas temperaturas como VLS e CVD, possibilitam o crescimento de filmes com espessura nanométrica, uniformidade e elevada cristalinidade. Estas características são fortemente influenciadas pelo controle de parâmetros como pressão, fluxo de gás carreador, temperatura das zonas de aquecimento e distância entre o substrato e os precursores [38, 40]. O controle destas condições de síntese eleva o custo de produção do material, o que dificulta a fabricação em escala industrial. Nesse sentido, o crescimento de Bi₂Se₃ utilizando técnicas que viabilizem o custo de produção e de implementação se faz necessário. Neste contexto, a técnica de eletrodeposição pode ser empregada pois atende parte das demandas industriais como o baixo custo de produção de materiais e de implementação, além de possibilitar a síntese de materiais com espessura controlada, uniformidade e cristalinidade desejadas.

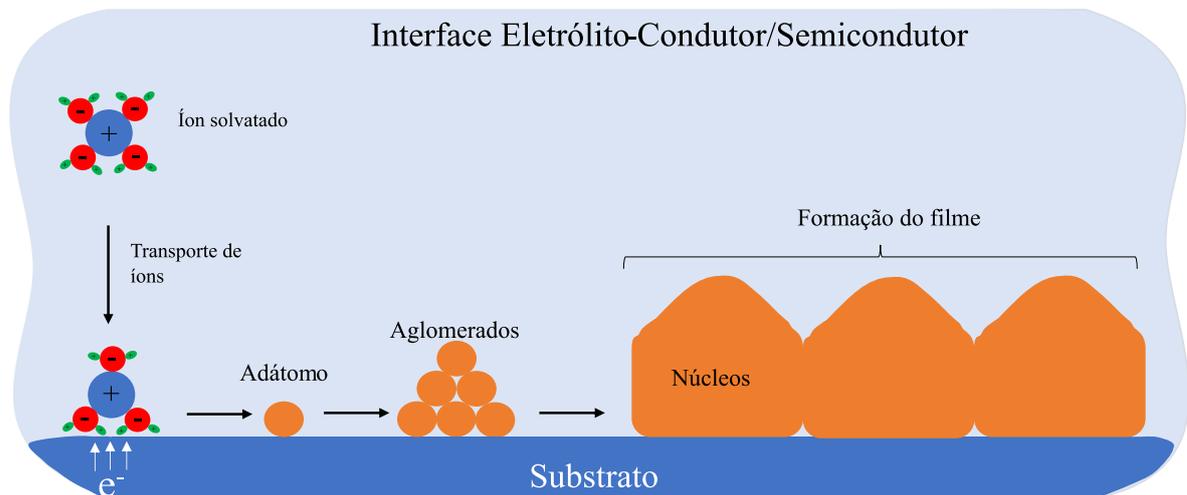
2.2 Técnica de eletrodeposição

A técnica de eletrodeposição possibilita o crescimento de filmes sobre substratos condutores (ou semicondutores) por meio de reações químicas de oxidação ou redução, promovidas pela aplicação de diferenças de potencial entre eletrodos em uma célula eletroquímica [47]. Usualmente a célula contém três eletrodos: referência (ER), contra-eletródo (CE) e de trabalho (ET). O crescimento de filmes ocorre no ET, que normalmente são metálicos ou semicondutores. Os três eletrodos são imersos em um meio aquoso,

chamado de eletrólito. O eletrólito é uma solução, com pH e temperatura controlados, contendo espécies iônicas, as quais formam a estrutura cristalina do material depositado. As espécies iônicas são provenientes da dissolução dos sais precursores (ou do uso de solventes) em meio aquoso.

O crescimento de filmes por eletrodeposição consiste em uma sequência de etapas. Estas etapas (ilustradas na Figura 2.2) são: Na primeira, após a dissolução dos precursores, os íons são solvatados no eletrólito. Estes íons solvatados são direcionados para as proximidades do ET, podendo ocorrer pelos mecanismos de migração, convecção ou difusão. Nessa interface, os íons solvatados podem sofrer interações com o campo elétrico aplicado e modificar sua organização, bem como sofrer interações com outros íons ou moléculas no eletrólito e promover a formação de solvatações parciais. Na segunda etapa, quando os íons solvatados chegam na superfície do ET, estes tornam-se eletricamente neutros devido ao recebimento de elétrons do substrato e são separados das moléculas de água, tornando-se adátomos. Estes adátomos são adsorvidos na superfície do substrato, podendo se mover livremente e formar aglomerados com outros adátomos. A terceira etapa consiste na formação dos núcleos de crescimento. A expansão destes núcleos propicia a formação de uma camada, caracterizando a formação do filme [48]. A dinâmica de crescimento de filmes por eletrodeposição envolvendo as etapas mencionadas anteriormente é ilustrada na Figura 2.2.

Figura 2.2: Estágios de crescimento de filmes por eletrodeposição.



Legenda: Mecanismo de crescimento de filmes eletrodepositados envolvendo a solvatação e transporte dos íons até a formação dos núcleos de crescimento na superfície do eletrodo.

Fonte: Figura adaptada da referência [49].

Como mencionado anteriormente, a técnica de eletrodeposição possibilita o crescimento de materiais com elevada cristalinidade, uniformidade e espessura ajustável. Estes atributos podem ser adquiridos por meio do ajuste das condições de deposição, como o po-

tencial, temperatura e agitação do eletrólito. A espessura nominal do filme, por exemplo, pode ser estimada baseando-se na carga depositada (Q). Esta carga pode ser determinada por meio da integração da curva de corrente em função do tempo ($I(t)$, também chamado de transiente de corrente de deposição) obtida durante o crescimento dos filmes. Logo, a espessura dos filmes pode ser estimada por meio da equação:

$$t = \frac{Q}{ne} \cdot \frac{M}{N_a \rho A} \quad (2.1)$$

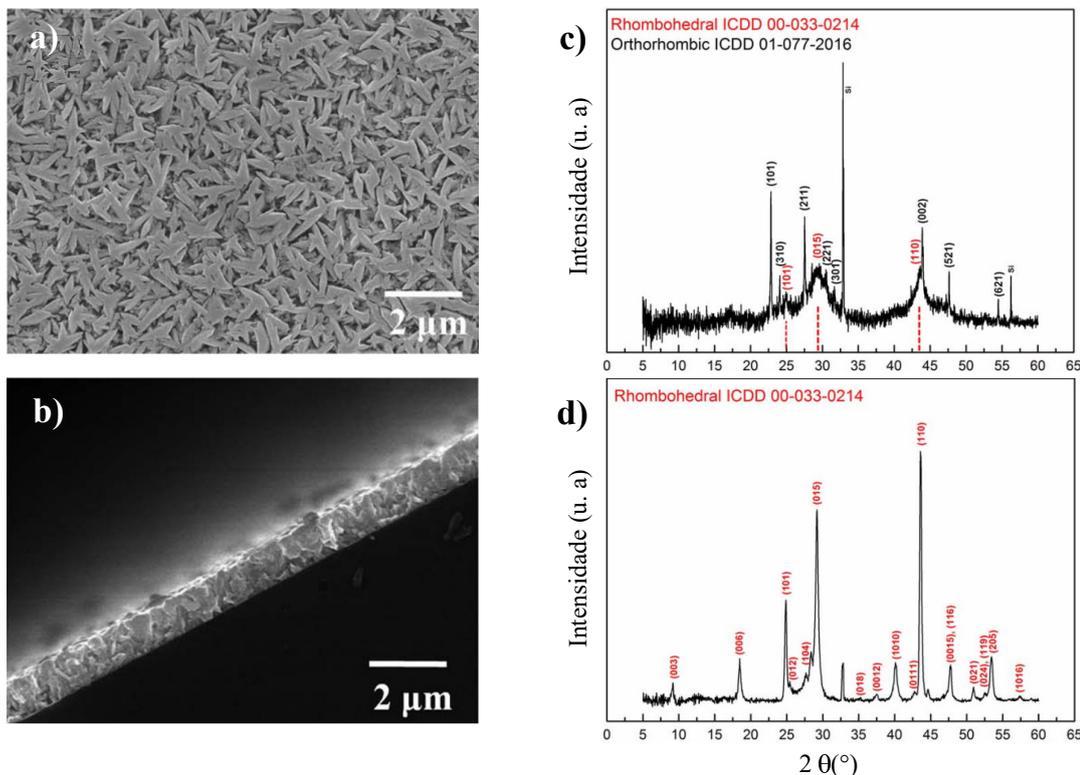
onde N_a é o número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), “ e ” é a carga elementar ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$), M é a massa molar do filme, A é a área nominal ativa do ET e ρ é a densidade do filme. O termo n corresponde ao número de elétrons envolvidos na redução dos íons. Vale ressaltar que, para a determinação da espessura nominal dos filmes é considerado um processo eletroquímico com 100% de eficiência, ou seja, que toda a carga envolvida nas reações resultam em depósito no substrato e, conseqüentemente, na formação do filme. No entanto, por ser um processo dinâmico onde existem outras variáveis durante a formação do filme, como as interações entre os íons adsorvidos no substrato e os íons solvatados, por exemplo, esta consideração nem sempre é válida. Logo, é possível afirmar que a espessura real do filme eletrodepositado será menor do que a espessura nominal.

2.3 Filmes de Bi_2Se_3 eletrodepositados

Como mencionado anteriormente, a técnica de eletrodeposição se destaca em função da simplicidade de implementação e uso, sendo também utilizada na síntese de filmes de Bi_2Se_3 . O crescimento de filmes de Bi_2Se_3 utilizando diferentes eletrólitos, substratos e potenciais de deposição estão reportados na literatura, apresentando variadas características estruturais e morfológicas [12, 50–52].

Durante a preparação dos eletrólitos para o crescimento de filmes, normalmente são utilizados ácidos para favorecer a dissolução dos sais precursores ou controlar o pH. Dos ácidos já utilizados, o nítrico (HNO_3) é o mais empregado [12, 13, 50, 52–54] em relação ao perclórico (HClO_4) [46]. Souza *et al.* (2017) fizeram uso de HClO_4 em um sistema com aquecimento e agitação do eletrólito em diferentes temperaturas, obtendo filmes compactos e uniformes com estrutura ortorrômbica depositados em substrato de silício [46], conforme ilustrado nas Figuras 2.3a-c. Estes autores também destacaram a evolução para a estrutura romboédrica após tratamentos térmicos (Figuras 2.3c e 2.3d), o que enfatiza a possibilidade de controle nas etapas de síntese para adequação das características dos materiais crescidos. Os aspectos morfológicos e a estequiometria de filmes eletrodepositados são fortemente influenciados pelo eletrólito, tendo em vista que a concentração utilizada altera o pH e reflete na taxa de deposição [50].

Figura 2.3: Filme de Bi_2Se_3 eletrodepositado: eletrólito contendo HClO_4 .



Legenda: Imagens de FEG-MEV de filmes de Bi_2Se_3 eletrodepositado em a) morfologia de superfície e em b) a seção transversal. Em c) e d) são apresentados os difratogramas antes e após o tratamento térmico, indicando a mudança de estrutura cristalina dos filmes.

Fonte: Figura adaptada da referência [46].

Substratos de silício (100), Au, óxido de Estanho dopado com Flúor (FTO)¹ e óxido de Estanho dopado com Índio² são geralmente os mais usados, dos quais o Si (100) se destaca em função da sua compatibilidade em aplicações tecnológicas atuais e também devido a orientação cristalina propiciar o crescimento de filmes com estrutura ortorrômbica [46,51]. A influência dos substratos durante a deposição de Bi_2Se_3 foi estudada por Ahmed *et al.* (2019) [51]. Nesse trabalho, os autores investigaram as etapas de crescimento, morfologia e estrutura cristalina de filmes em diferentes substratos (ouro (Au), Silício (Si) tipo-n e rutênio (Ru)). Os autores destacam que o crescimento da estrutura ortorrômbica dos filmes em substratos de silício é fortemente dependente da epitaxia do substrato, diferentemente do Au e Ru que propiciaram o crescimento majoritário da estrutura romboédrica [51].

A eletrodeposição de Bi_2Se_3 também tem sido discutida na literatura em apelo às suas potenciais aplicabilidades como material termoelétrico. Recentemente, Klösel *et al.* (2022) [13] estudaram as características termoelétricas de um dispositivo baseado em mi-

¹FTO - do inglês *Fluorine-doped Tin Oxide*.

²ITO - do inglês *Indium-doped Tin Oxide*.

cropilares de seleneto de bismuto. Neste trabalho, os autores fizeram uso de um eletrólito modificado com cloreto de potássio (KCl) e obtiveram filmes com estrutura majoritariamente ortorrômbica com forte orientação preferencial ao longo do plano (002). Observaram também o crescimento de filmes compactos e com estequiometria ideal (também chamada de razão $K_{Se:Bi} = 3:2 = 1,50$), coeficiente Seebeck de $-126 \mu\text{V}/\text{K}$ e condutividade elétrica de $8,60 \text{ S}/\text{m}$ [13].

Apesar das diversas características apresentadas por filmes de Bi_2Se_3 eletrodepositados, pouca atenção é dada às propriedades ópticas deste material (como absorção, refletividade e *gap* de energia), que são de grande interesse para aplicações em dispositivos sensíveis à radiação UV-Vis, de modo especial o *gap* de energia. O *gap* destes filmes pode variar conforme as condições de deposição, bem como de sua estrutura cristalina, visto que o- Bi_2Se_3 é normalmente associado com valores mais elevados ($>0,90 \text{ eV}$), enquanto a estrutura romboédrica geralmente apresenta baixos valores ($0,30\text{-}0,50 \text{ eV}$). Valores de *gap* de energia em torno de $0,85$ e $1,25 \text{ eV}$ foram reportados por Tumelero *et al.* (2016) [12] para filmes com diferentes espessuras, sendo associados à estrutura ortorrômbica. Jana e Data (2013) [33], por sua vez, reportaram elevados valores (em torno de $1,56$ e $1,65 \text{ eV}$) após o tratamento térmico das amostras, cujos difratogramas indicaram a presença da estrutura romboédrica. Elevados valores de *gap* de energia podem ser encontrados na literatura estando associados com a estrutura romboédrica ($2,35 \text{ eV}$ [34]), bem como baixos valores relacionados à ortorrômbica ($0,35 \text{ eV}$ [35]). Em outras palavras, os valores de *gap* do seleneto de bismuto crescidos por métodos eletroquímicos diferem, em alguns casos, dos valores teóricos, que indicam $0,35 \text{ eV}$ para a estrutura romboédrica [25, 55] e de $0,90 \text{ eV}$ para a ortorrômbica [16, 19]. Essas variações no valor do *gap* têm sido relacionadas com possíveis efeitos de confinamento quântico [56]. Este comportamento indica que amostras semicondutoras com tamanhos de cristalito menores tendem à deslocar o *gap* para maiores valores de energia (*blue shift*) devido a existência de elevadas densidades de defeitos no material [33, 34]. Os valores de *gap* podem ser determinantes na geração de fotocorrente em dispositivos fotovoltaicos ou fotoeletroquímicos, designando-os como promissores para aplicações em dispositivos de conversão de luz em corrente elétrica ou produtos químicos.

2.4 Fotoeletroquímica: Sinal de fotocorrente

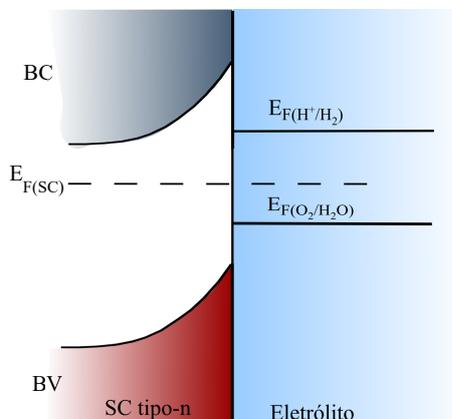
A performance da fotoatividade de dispositivos baseados em semicondutores é encarada como um desafio na atualidade, visto que esta envolve diversos fatores que podem influenciar a geração e detecção dos portadores de carga fotoexcitados, ou seja, na fotocorrente. O sinal de fotocorrente em células fotovoltaicas é amplamente estudado na literatura, pois envolve dispositivos de estado sólido baseados em junções p-n ou em um único composto que atua como camada ativa. Em células fotoeletroquímicas, paralela-

mente à geração de fotocorrente, produtos químicos úteis (como H_2 , por exemplo) podem ser gerados com base nas propriedades da junção de um semicondutor com um meio aquoso. As medidas de fotocorrente utilizadas neste trabalho foram realizadas em uma célula fotoeletroquímica. Assim, algumas características gerais associadas à junção de um eletrólito com um semicondutor serão descritas nas seções seguintes.

Junção eletrólito-semicondutor (ESC)

Quando um semicondutor é colocado em contato com um eletrólito (ESC) ocorrem movimentações de portadores de carga (elétrons - e^- e buracos - h^+), de maneira similar a uma junção p-n, até que a condição de equilíbrio seja estabelecida. No equilíbrio ocorre o alinhamento do nível de Fermi do semicondutor com a energia do par redox ($E_{F(H^+/H_2)}$ e $E_{F(O_2/H_2O)}$) do eletrólito, conforme ilustrado na Figura 2.4. Este alinhamento também pode ser entendido em termos de separação de cargas na interface ESC [57]. Para o caso de um semicondutor do tipo-n, ocorrerá um acúmulo de cargas positivas (vindas do semicondutor) e de cargas negativas (vindas do lado do eletrólito). No caso de um semicondutor do tipo-p, a dinâmica de polarização é inversa.

Figura 2.4: Diagrama de bandas de energia para a junção ESC.



Legenda: Representação esquemática de uma junção ESC, considerando um semicondutor do tipo-n. Os termos $E_{F(H^+/H_2)}$ e $E_{F(O_2/H_2O)}$ correspondem às energias dos níveis do par REDOX existente no eletrólito.

Fonte: Figura adaptada da referência [58].

A separação de cargas na interface ESC pode ser idealizada em camadas, chamadas de camadas (ou regiões) de carga espacial. Em relação ao eletrólito, é formada uma camada compacta (conhecida como camada de Helmholtz) que é seguida de uma camada difusa [48]. No lado do semicondutor, a formação de uma camada de carga espacial pode depender dos seus níveis de dopagem. Considerando um semicondutor com baixo nível de dopagem, o comportamento capacitivo na interface pode ser totalmente governado pelas

camadas de carga espacial. Nesse caso, o semicondutor passa a ter três possíveis regiões, das quais duas são associadas à camadas de carga espacial: uma região relacionada ao *bulk*, outra região associada à camada de difusão e outra de depleção.

Na região relacionada ao *bulk*, as bandas de energia não se curvam, permanecendo planas. Este comportamento é associado à um único potencial ao qual não existe o surgimento de região de carga espacial, resultando numa queda de potencial nula no semicondutor, conhecido como potencial de banda plana (V_{FB} , do inglês *Flat Band Potential*) [59]. A concentração de portadores minoritários é geralmente associada à camada de depleção. No caso de um semicondutor do tipo-n, ocorrem um encurvamento das bandas de energia em função da compensação de cargas negativas no eletrólito em relação aos portadores minoritários (cargas positivas) do semicondutor [60]. É possível estimar as distribuições de carga da interface ESC sabendo da capacitância do semicondutor (C_{SC}), visto que a capacitância da interface é dada por [58, 60]:

$$\frac{1}{C_{Interface}} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (2.2)$$

de modo que C_H é a capacitância da camada de Helmholtz. A capacitância C_{SC} pode ser estimada por meio da equação de Mott–Schottky para um semicondutor do tipo-n [60]:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left(\frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r e n} \right) \left(V_{ER} - V_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (2.3)$$

em que ϵ_0 é a permissividade do vácuo, ϵ_r é a permissividade relativa e n é a concentração de doadores. O termo V_{ER} é o potencial aplicado em relação ao eletrodo de referência. A equação de Mott–Schottky diz que o inverso do quadrado de C_{SC} possui dependência linear com V_{ER} , de modo que o coeficiente angular da equação 2.3 permite a determinação do número de portadores de carga, ao passo que o coeficiente linear possibilita estimar o V_{FB} .

Junção ESC sob iluminação: geração de fotocorrente

Quando uma junção ESC é submetida à incidência de luz, de modo que a energia do feixe incidente ($h\nu$) é maior que o *gap* do semicondutor (ou seja, $h\nu > E_g$), ocorrerá o aumento do número de pares elétron-buraco. A detecção dos portadores de carga é realizada pela separação destes por meio da aplicação de um potencial elétrico. Aqui a detecção destes portadores é nomeada de “sinal de fotocorrente”. O termo “fotocorrente” pode ser entendido como a corrente elétrica produzida pela interação da radiação eletromagnética com um material, convertendo a energia dos fótons (luz) em corrente elétrica [57, 58]. Em células fotoeletroquímicas (CFEs), a separação de cargas é dada pelo gradiente do poten-

cial eletroquímico dos elétrons, que corresponde à um potencial termodinâmico definido pela energia livre de Gibbs para partículas carregadas [57]. O entendimento da energia livre de Gibbs em uma CFE permite a análise acerca das possíveis formas de conversão e balanços de energia envolvidos no sistema, podendo ser escrita como:

$$E_{Ph} = E_{\Delta G} + E_{dis} \quad (2.4)$$

A equação 2.4 descreve como a energia do fluxo de fótons incidentes (E_{Ph}) pode ser convertida em energia química de novos produtos ($E_{\Delta G}$) e a parcela de energia dissipada (E_{dis}) por fenômenos de reflexão, transmissão, geração de fônons ou irradiação [57]. Assim, a eficiência de conversão do processo químico (geração de H_2 , por exemplo) pode ser determinada pela equação 2.5.

$$\eta = \frac{E_{\Delta G}}{\int_0^\infty \left(\frac{\partial E_{Ph}}{\partial (h\nu)} \right) d(h\nu)} \quad (2.5)$$

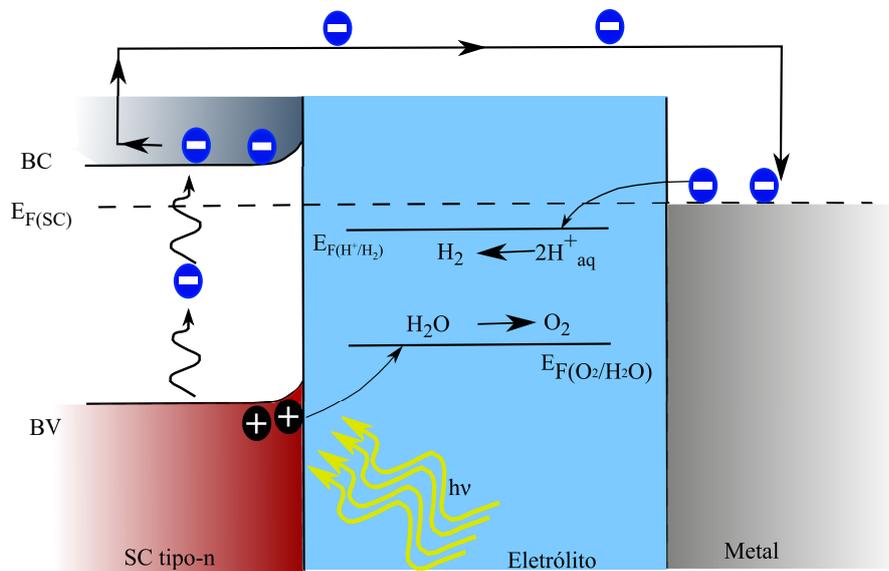
Os limites inferior e superior da equação 2.5 correspondem à integração de todo o espectro da luz incidente utilizada na análise. Os portadores fotogerados podem ser consumidos por reações químicas ou direcionados para um circuito externo [57, 61]. Nesse sentido, os portadores minoritários se direcionam para a interface do semicondutor com o eletrólito, atuando em processos de oxidação ou redução das moléculas de H_2O . Para um semicondutor do tipo-n, cujos portadores minoritários são os buracos, ocorrem reações de oxidação das moléculas de H_2O proporcionando a produção de oxigênio (em semicondutores do tipo-p, os elétrons promovem reações de redução, proporcionando a geração de hidrogênio) [61], como ilustrado na Figura 2.5.

Em relação à fotocorrente, o modelo de Gärtner é o mais utilizado para descrever o comportamento da geração de corrente em uma junção eletrólito-semicondutor sob condições de iluminação. Este modelo leva alguns aspectos em consideração, como o fato de não ocorrer recombinação de portadores de carga na superfície e na região de carga espacial e, também, que a transferência de cargas no semicondutor é majoritariamente controlada por difusão [62]. Matematicamente, a fotocorrente do modelo de Gärtner pode ser escrita como a diferença entre a corrente gerada por um sistema sob iluminação (I_{ilum}) e a corrente do mesmo sistema sem iluminação (I_{escuro}): $I_{Ph} = I_{ilum} - I_{escuro}$, ou seja:

$$I_{Ph} = e\Phi_0 \left(1 - \frac{e^{-\alpha_\lambda W}}{1 + \alpha_\lambda L_p} \right) - \frac{ep_0 D_p}{L_p} \quad (2.6)$$

em que Φ_0 corresponde ao fluxo de fótons incidentes, W é a espessura da região de carga

Figura 2.5: Representação das bandas de energia em uma célula fotoeletroquímica.



Legenda: Esquema das bandas de energia em uma célula fotoeletroquímica indicando o transporte dos portadores fotogerados para a produção dos gases O_2 e H_2 . Nesta situação foi considerado um semicondutor do tipo-n.

Fonte: Figura adaptada da referência [58].

espacial e α_λ é o coeficiente de absorção. Já o termo L_P é chamado de comprimento de difusão, que relaciona a mobilidade dos portadores com o tempo de recombinação, ou seja, corresponde ao comprimento médio que um portador de carga percorre em um dado material antes de sofrer uma recombinação. D_p é o coeficiente de difusão dos buracos, p_0 é a densidade de buracos na condição de equilíbrio. Levando em consideração que a incidência de luz não gera perturbações no mecanismo de separação de carga e que a geração de portadores ocorre em uma região de profundidade limitada da camada, o segundo termo da equação 2.6 se torna desprezível. Como α varia conforme o comprimento de onda (λ), para uma radiação monocromática a fotocorrente dependerá apenas de W , que depende da polarização [63].

Perdas no sinal de fotocorrente

A detecção do sinal de fotocorrente em uma medida depende de diversos fatores relacionados às propriedades físicas das amostras, como morfologia e densidade de defeitos, por exemplo. Após a separação de cargas pela aplicação de um potencial elétrico, os portadores fotoexcitados podem ser retidos por um curto intervalo de tempo (na ordem de microsegundos) em regiões eletricamente carregadas no semicondutor. Estas regiões podem ser originadas por alterações na periodicidade da rede, naturalmente causadas durante o crescimento do material, ou pela existência de ligações pendentes que surgem no

contato do semicondutor com o eletrólito, conhecidas como centros de aprisionamento. A atuação dos centros de aprisionamento reflete na dinâmica de coleção da fotocorrente, pois as cargas momentaneamente retidas podem ser liberadas naturalmente no decorrer do tempo ou pelo aumento no potencial durante uma medida de varredura, resultando em uma fotorresposta lenta.

Devido as mudanças nas densidades de portadores quando a junção ESC é iluminada, elétrons podem interagir com buracos e sofrer recombinação, influenciando na intensidade e, conseqüentemente, na estabilidade do sinal de fotocorrente. Os centros de aprisionamento podem servir como regiões que favorecem a recombinação de pares elétron-buraco e, também, contribuir com o surgimento de estados de oxidação no semicondutor propiciando perdas por fotodegradação que refletem na estabilidade do sinal. Os contornos de grão e aspectos morfológicos do semicondutor podem influenciar na detecção do sinal, visto que estes aspectos modificam o caminho médio que os portadores percorrem até serem coletados [64]. Para o caso em que as medidas de fotocorrente são realizadas com o chaveamento da luz, a liberação dos portadores de carga dos centros de aprisionamento contribuem com a ampliação da corrente de recombinação no escuro.

2.5 Interpretações do sinal de Fotocorrente

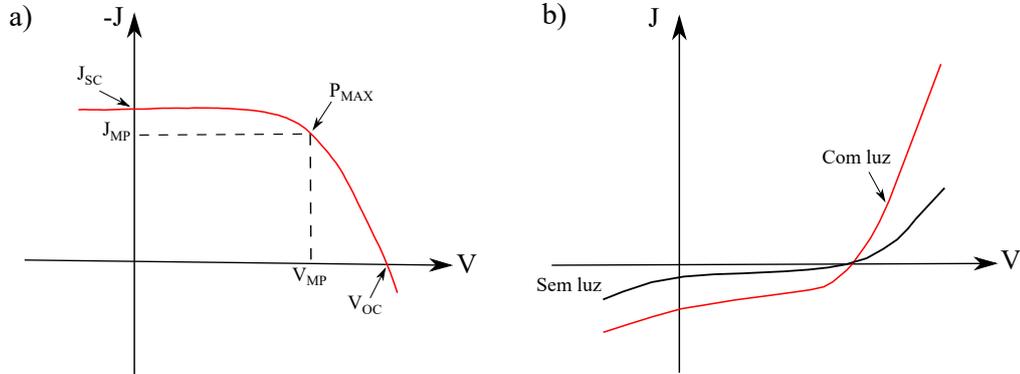
A interpretação do sinal de fotocorrente é de fundamental importância para a análise da fotoatividade de um dispositivo. O comportamento de voltamogramas e transientes podem fornecer informações dos processos de geração, separação e transporte de cargas envolvidos em uma medida de fotocorrente. Algumas destas possíveis interpretações são brevemente descritas nas próximas seções.

Voltametria de Varredura Linear

A performance do sinal de fotocorrente em uma junção ESC pode ser examinada por meio de medidas de voltametria. Normalmente são reportados na literatura medidas de voltametria de varredura linear (LSV, do inglês *Linear Sweep Voltammetry*), as quais fornecem importantes parâmetros das características do fotoeletrodo utilizado. Alguns destes parâmetros são a corrente de curto circuito (J_{SC}) e potencial de circuito aberto (V_{OC}). A J_{SC} pode ser entendida como a corrente máxima que flui no fotoeletrodo na ausência de uma polarização externa (*bias*), ao passo que o V_{OC} corresponde à máxima tensão que é estabelecida entre o ET e ER no momento em que não há um fluxo de corrente elétrica no circuito, sendo associada à polarização da junção gerada pela luz [65, 66]. Uma representação da determinação de J_{SC} e V_{OC} no gráfico J vs V é apresentada na Figura 2.6 a). Um dos fatores que caracterizam um fotoeletrodo como promissor é o seu comportamento em relação aos estados sob iluminação e no escuro, devendo apresentar

diferentes valores de J_{SC} e V_{OC} , como exemplificado na Figura 2.6b [67].

Figura 2.6: Curva J vs V em uma célula fotoeletroquímica.



Legenda: a) Representação esquemática de uma curva característica (LSV) de um dispositivo qualquer, indicando alguns parâmetros importantes como J_{SC} , V_{OC} e P_{MAX} . Em b) é ilustrada uma comparação da curva J vs V de um fotoeletrodo com e sem a incidência de luz.

Fonte: Autor (2022).

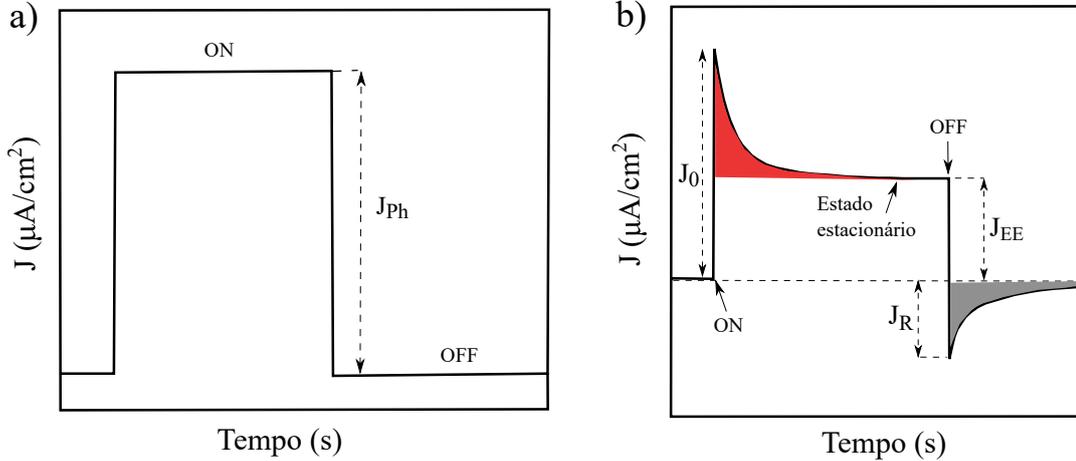
Outros parâmetros fotovoltaicos que podem ser obtidos de uma curva J vs V são o fator de preenchimento (FF , do inglês *Fill factor*), potência máxima (P_{MAX}) e a eficiência, de maneira similar aos dispositivos fotovoltaicos de estado sólido. A P_{MAX} está associada à fotocorrente no ponto de máxima potência (J_{MP}) e o potencial no ponto de máxima potência (V_{MP}). As curvas J vs V normalmente são obtidas em relação a um padrão de iluminação ($AM1.5G$, por exemplo) que simula o espectro solar, com potência de 100 mW/cm^2 . Em alguns casos, a representação da curva característica J vs V é descrita em condições de modulação da luz incidente, o que pode ser útil nas primeiras análises do sinal da fotoatividade [67].

Transientes de Fotocorrente

Uma possibilidade de entendimento acerca do comportamento dos portadores fotogerados na interface ESC se dá por meio dos transientes de fotocorrente (TFC), ou seja, da fotogeração em relação aos processos de recombinação na interface. Medidas de TFC geralmente são realizadas em relação ao tempo de exposição (de uma amostra) à radiação com a aplicação de um potencial constante. O tempo de exposição é geralmente controlado por um sistema contendo um *chopper*/modulador. Os períodos em que o sistema é exposto à radiação são nomeados *On* (luz ligada), assim como os períodos sem exposição (escuro) são nomeados como *Off*. A Figura 2.7 ilustra um TFC típico de um semicondutor do tipo-n com polarização positiva. Na Figura 2.7a é representada a idealização de um TFC, onde os processos de recombinação na interface são desprezíveis, resultando em uma fotocorrente total J_{Ph} . Já na Figura 2.7b é ilustrado o comportamento de um

TFC em uma situação realista onde são representadas algumas regiões características dos processos de separação de cargas e de recombinação.

Figura 2.7: Transientes de Fotocorrente.



Legenda: Ilustração do comportamento de um transiente de fotocorrente para um semicondutor do tipo-n quando aplicado um potencial positivo constante. Em a) é representado uma situação ideal onde não ocorrem processos de recombinação. b) corresponde à uma situação real, onde são indicadas as regiões de recombinação. As setas pretas correspondem aos respectivos intervalos de tempo em que a luz é ligada (*On*) e desligada (*Off*).

Fonte: Figura adaptada da referência [68].

Quando a luz é chaveada para o estado *On*, normalmente um pico anódico de fotocorrente inicial (J_0) é observado. Este comportamento corresponde à separação instantânea de cargas (pares $e^- - h^+$) na região de carga espacial de modo que os h^+ são rapidamente direcionados para a interface da junção ESC (parte em vermelho), ao passo que os e^- se movem em direção contrária para fluir num circuito externo [68, 69]. A medida que a taxa de transferência de buracos para a interface se equilibra com a taxa de recombinação destes, o sistema passa a atingir um estado estacionário de forma exponencial, ou seja, uma corrente de estado estacionário J_{EE} . Este estado estacionário está associado ao fluxo de buracos transferidos para a interface sem sofrer recombinação com os elétrons no semicondutor [69]. No entanto, quando a luz passa para o estado *Off*, um pico de sinal catódico é observado devido a interrupção instantânea da taxa de geração de portadores fotoexcitados. Neste caso, os portadores presos em centros de aprisionamento também são liberados, contribuindo com a taxa de recombinação [70, 71], que é associada à uma corrente de recombinação (J_R), parte cinza da Figura 2.7b. Esta contribuição gera um decaimento similar ao estado *On* até que o equilíbrio seja reestabelecido.

A fotocorrente do sistema pode ser entendida como $J_{EE} = J_0 - J_R$, de modo que a razão entre $\frac{J_{EE}}{J_0}$ deve se aproximar de 1 quando J_R tende a zero [69, 70, 72]. Esta razão pode ser associada como uma estimativa da eficiência do transporte de carga para a interface, sendo possível afirmar que a perda no transporte de carga é baixa, indicando que o material

possui baixa densidade de centros de aprisionamento e/ou de defeitos que contribuem nos processos de recombinação.

2.6 Medidas Fotoeletroquímicas: sistemas com Bi_2Se_3

Conforme mencionado anteriormente, Bi_2Se_3 é um material que atrai atenção para aplicações em física e química. Entre elas, pode-se mencionar o seu uso em fotoeletroquímica. Um dos principais objetivos neste tipo de estudo está relacionado à produção de gás hidrogênio (H_2) por meio da quebra (separação) das moléculas de água (do inglês *water splitting*). Em um trabalho envolvendo a elaboração de um fotoanodo de dióxido de Titânio (TiO_2) sensibilizado com nanopartículas de Bi_2Se_3 , Subramanyam *et al* observaram densidades de fotocorrente em torno de $1,76 \text{ mA/cm}^2$ em $1,23 \text{ V}$, apresentando elevada estabilidade e eficiência na conversão de fótons- H_2 em torno de 1%, além de elevada eficiência (10,50%) na conversão dos fótons em corrente [73]. Para estes autores, o alinhamento de bandas entre o TiO_2 e o Bi_2Se_3 pode ter promovido redução na resistência de transferência de cargas e, conseqüentemente, melhores eficiências na fotoconversão foram obtidas.

Diferentes arquiteturas envolvendo Bi_2Se_3 têm sido empregadas na tentativa de obter melhorias em sistemas fotoeletroquímicos, como o uso de óxido de grafeno reduzido para auxiliar na separação dos pares elétron-buraco [74] e de heterojunções, como os estudos realizados por Singh *et al* [75,76]. O uso de óxido de grafeno como hibridizante em Bi_2Se_3 pode atuar como um caminho condutor no dispositivo, como os resultados observados por Liao *et al* [74], que reportaram amplitudes em torno de $3 \mu\text{A/cm}^2$ em $0,5 \text{ V}$. As heterojunções, por sua vez, podem promover aumento na amplitude do sinal de fotocorrente (em torno de $147,3 \mu\text{A/cm}^2$ em $0,60 \text{ V vs Ag/AgCl}$) e menor resistência de transferência de carga, resultando em um dispositivo com melhor eficiência, conforme observado por Singh *et al.* em um estudo de $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SnSe}$, em que a camada de Bi_2Se_3 foi obtida por *sputtering* e a camada de SnSe foi obtida por evaporação térmica [76]. O aumento na amplitude do sinal observado em heterojunções com Bi_2Se_3 pode ser associada com a existência de maiores densidade de sítios ativos para absorção da luz e, conseqüentemente, aumento na atividade fotocatalítica [75].

Apesar dos resultados descritos na literatura envolvendo o uso de Bi_2Se_3 em aplicações fotoeletroquímicas para aumento dos portadores fotogerados e transporte de cargas, grande parte dos métodos empregados para as sínteses deste material promove a formação de r- Bi_2Se_3 . Não foram encontrados na literatura, trabalhos que utilizam o- Bi_2Se_3 em medidas fotoeletroquímicas que descrevessem a amplitude e estabilidade do sinal de fotocorrente por meios de medidas de LSV e TFC.

Capítulo 3

Motivação e Objetivos

A crescente demanda global de energia tem impulsionado a busca por soluções inovadoras e sustentáveis capazes de suprir continuamente as necessidades energéticas de maneira eficiente. Nos últimos anos, a busca por materiais com potencial para aplicações em sistemas de conversão de energia tem sido amplamente discutida, especialmente com o avanço na física de semicondutores em micro e nanoescala [77–81]. Dentre os materiais semicondutores, aqueles que apresentam *gap* de energia em torno de 1,40 eV são considerados de grande interesse, por ser um valor próximo ao *gap* associado ao limite de eficiência de Shockley-Queisser [82]. Nesse sentido, destaca-se a relevância dos materiais da família A_2B_3 ($A=Sb$ e Bi ; $B= S, Se$ e Te) devido à proximidade de seus valores de *gap* com o ideal para aplicação em dispositivos fotovoltaicos [12, 83]. Entre estes materiais, o semicondutor o- Bi_2Se_3 emerge como um candidato promissor por apresentar *gap* próximo de 1,40 eV.

Por outro lado, aliada com as propriedades ópticas, a morfologia e estrutura cristalina de filmes de Bi_2Se_3 podem se destacar na elaboração de dispositivos. A busca por filmes com morfologia mais compacta é de interesse para delineamento de arquiteturas em dispositivos fotovoltaicos e termoelétricos, enquanto filmes com maior área de superfície são atrativos para aplicações em células fotoeletroquímicas e na geração de hidrogênio (H_2). Assim, a capacidade de controlar a morfologia, estrutura cristalina e propriedades ópticas de filmes de Bi_2Se_3 durante o seu crescimento torna-se essencial para o desenvolvimento de sistemas de conversão de energia luminosa com este material. Neste sentido, o uso da técnica de eletrodeposição torna-se uma alternativa viável para o crescimento de materiais com características desejáveis.

Diante desse contexto, a presente tese busca contribuir para o avanço nessa área, propondo estratégias para a obtenção de filmes de Bi_2Se_3 com propriedades físicas ajustáveis. Compreender e controlar as variáveis durante o processo de crescimento, que influenciam na morfologia, estrutura cristalina e nas propriedades ópticas desses filmes é de fundamental importância para a concepção de dispositivos eficientes e adaptáveis conforme as aplicações desejadas.

Nessa perspectiva, esta tese tem como objetivo estudar as características estruturais, morfológicas e propriedades ópticas de filmes de Bi_2Se_3 eletrodepositados em diferentes condições de crescimento, utilizando substratos condutores e um semicondutor. Para isto, alguns objetivos específicos relacionados aos crescimentos em cada conjunto de substratos são listados a seguir:

Deposição em substratos condutores

- Crescer filmes de Bi_2Se_3 em substratos condutores de Cr, ITO e Au;
- Analisar a influência da temperatura do eletrólito no crescimento dos filmes nos substratos condutores;
- Interpretar a morfologia, estrutura cristalina e propriedade óptica dos filmes crescidos.

Deposição em substrato semicondutor

- Crescer filmes de Bi_2Se_3 em substrato de Si;
- Estudar o efeito da concentração do eletrólito no crescimento dos filmes em substrato de Si;
- Analisar a influência das características estruturais, morfológicas e ópticas dos filmes crescidos no sinal de fotocorrente.

Capítulo 4

Metodologia

Neste capítulo são descritas as abordagens metodológicas empregadas para crescimento dos filmes de Bi_2Se_3 e suas respectivas caracterizações. Todos os crescimentos descritos nesta tese foram realizados no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) da UFSC. Vale destacar que as caracterizações aqui descritas foram realizadas no LFFS, Laboratório Multiusuário de pesquisas Físicas (LAMPEF-UFSC), Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME-UFSC), Laboratório de Materiais (LabMat-UFSC) e no *International Iberian Nanotechnology Laboratory* (INL) em Braga-Portugal.

4.1 Substratos utilizados

Substratos condutores

Os substratos de Cr foram obtidos por meio da evaporação de ≈ 50 nm de Cr sobre substratos de Si (111) (adquirido no âmbito do projeto PRONEM, CITEC), enquanto os substratos de Au foram produzidos pela evaporação de ≈ 50 nm de Au sobre uma fina camada de ≈ 5 nm de Cr previamente depositada em Si (111). Os substratos de Cr e Au apresentaram resistividades em torno de $0,144 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ e $4,80 \mu\Omega.\text{cm}$. Os crescimentos em ITO foram realizados em substratos comerciais produzidos pela empresa Luminescence Technology Corp., com resistividade em torno de $0,778 \text{ m}\Omega.\text{cm}$. Antes das deposições, os substratos condutores foram submetidos a um banho ultrassônico de 10 min em acetona e álcool isopropílico, seguido de sua secagem com N_2 . Os eletrodos de trabalho (ET) foram preparados posicionando os substratos sobre uma haste inox. O contato elétrico entre os substratos e a haste foi realizado com fios de cobre, conectando a superfície dos substratos e a haste metálica. Em seguida, é realizado o recobrimento parcial da haste com fita, com a finalidade de isolar qualquer interação entre os contatos elétricos e o eletrólito, deixando apenas uma área bem definida sobre a superfície do substrato para os crescimentos. Todas as deposições foram realizadas em substratos de 1 cm^2 e área de exposição de $0,50 \text{ cm}^2$.

Substrato semicondutor

As deposições no substrato semicondutor foram realizadas em silício (100) do tipo-n (dopado com fósforo), adquirido da empresa WRS Materials, com resistividade de 2-6 Ω .cm. A escolha do substrato de Si para estas deposições baseou-se no fato de ser um substrato compatível com os processos usados no desenvolvimento de arquiteturas de dispositivos eletrônicos. Antes da montagem do eletrodo de trabalho, estes substratos foram submetidos à um banho em solução contendo ácido fluorídrico (HF) 5% para remoção da camada de óxido nativo e passivação da superfície, seguido da sua secagem com nitrogênio (N_2). O contato elétrico entre o Si e a haste foi feito com uma liga eutética de GaIn sobre as costas do substrato logo após sua limpeza e secagem (exemplificado na Figura 4.1b), seguido do recobrimento parcial com fita dupla face.

4.2 Eletrólito de referência

As deposições foram realizadas com um eletrólito de referência, composto por 1,50 mM de SeO_2 (ALDRICH Chemistry), 0,50 mM de Bi_2O_3 (ALDRICH Chemistry) e 1,00 M de $HClO_4$ (MERCK), com volume final de 100 ml, semelhante ao descrito por Souza *et al.* [46]. Inicialmente, 1,50 mM de SeO_2 e 0,50 mM de Bi_2O_3 foram dissolvidos em 1,00 M de $HClO_4$ e deixado sob agitação em chapa magnética durante 30 minutos. Em seguida, água ultrapura (sistema MilliQ) foi adicionada à solução, sendo submetida à agitação para homogeneização da solução.

4.3 Crescimento dos filmes

Potenciostato

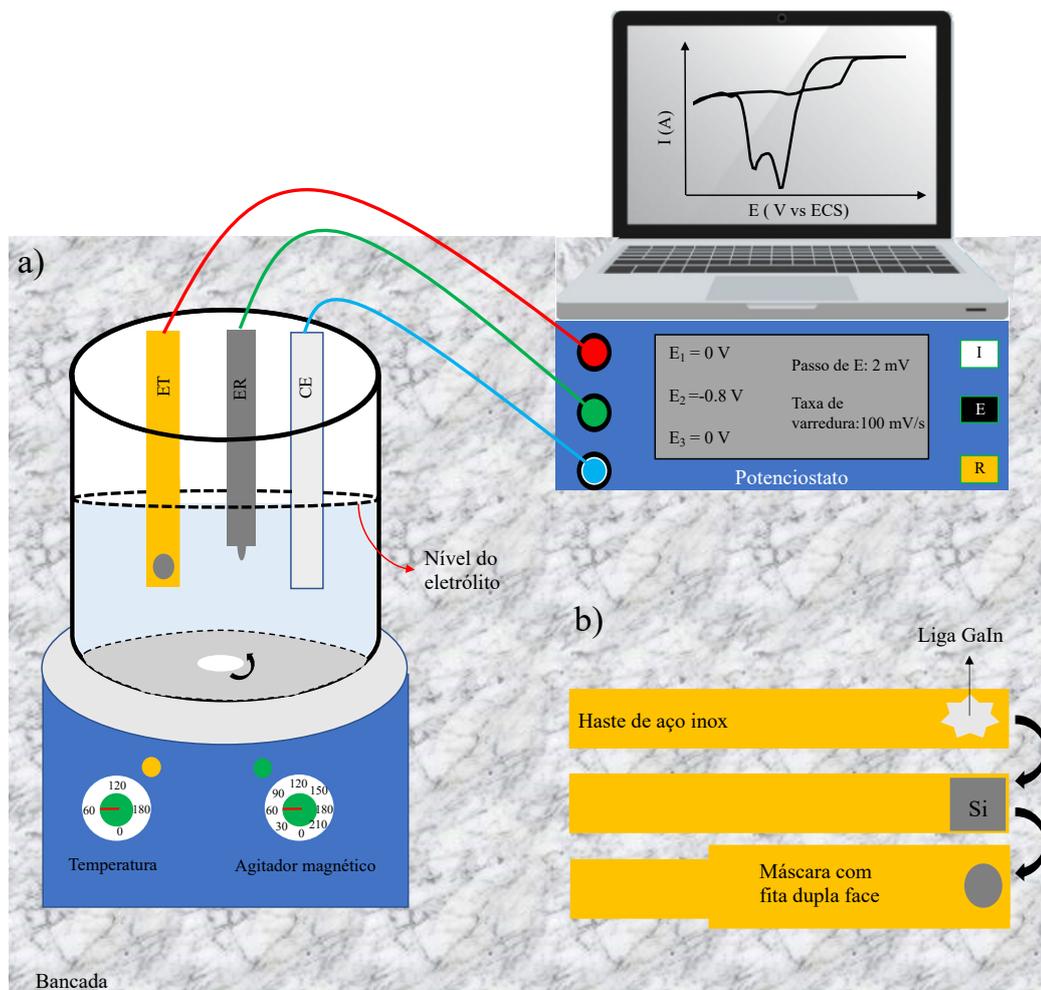
O monitoramento das características eletroquímicas dos eletrólitos nos diferentes substratos, bem como o crescimento dos filmes, foram realizados em um potenciostato IVIUM CompactStat. Todos os crescimentos apresentados nesta tese foram realizados no modo potenciostático. Para cada configuração de deposição (ou seja, substrato e temperatura do eletrólito), foram utilizados potenciais específicos. Estes potenciais são descritos nos capítulos 5 e 6. As análises de voltametria cíclica nos substratos condutores foram realizados com taxa de varredura de 40 mV/s, enquanto 100 mV/s foi utilizado como taxa de varredura para o substrato semicondutor.

Célula eletroquímica utilizada

Neste trabalho foram crescidos filmes de Bi_2Se_3 utilizando a técnica de eletrodeposição no modo potenciostático em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos,

como ilustrado na Figura 4.1a. Os princípios básicos do crescimento de filmes utilizando esta técnica foram descritos na Seção 2.2. Um eletrodo de calomelano saturado (ECS) é utilizado como eletrodo de referência e uma folha de platina como contra-eletrodo (CE). Os potenciais são apresentados em relação ao ECS (V vs ECS, ou V_{ECS}).

Figura 4.1: Célula eletroquímica utilizada para a deposição dos filmes.



Legenda: a) representação do *setup* utilizado no crescimento dos filmes de Bi_2Se_3 . Em b) é indicada a preparação do eletrodo de trabalho utilizando o substrato de silício.
 Fonte: Autor (2024).

4.4 Técnicas de Caracterização

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de composição química, morfologia e de espessura dos filmes foram realizadas com um microscópio eletrônico de varredura FEI NovaNanoSEM 650 (que usa uma fonte de emissão de elétrons de campo frio (CFEG), do inglês *Cold Field Emission*

Gun, que possibilita a obtenção de imagens em alta resolução) acoplado com um sistema de detecção de raios-X característicos EDS (do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*), disponível no INL. Todas as análises de EDS foram realizadas em cinco regiões distintas de cada amostra. Os erros apresentados nas análises desses resultados correspondem aos valores médios na estequiometria de cada amostra em relação às cinco regiões.

Difração de raios-X (DRX)

A estrutura cristalina das amostras foi acessada por meio de medidas de difração de raios-X, coletadas em um equipamento PANalytical X'pert PRO MPD X-ray na geometria Bragg-Brentano (θ - 2θ) com radiação de cobre K_α ($\lambda=1.54056$ Å), disponível no Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX-LAMPEF) da UFSC. As análises foram realizadas usando os cartões cristalográficos de nº 617093 (Pnma) e 42545 ($R\bar{3}m$), acessados por meio da base de dados ICSD (do inglês *Inorganic Crystal Structures Database*). A estimativa do tamanho de cristalito (D) foi realizada por meio da equação de Scherrer 4.1:

$$D = \frac{\lambda k}{\beta \cos(\theta)} \quad (4.1)$$

onde k é a constante de Scherrer, λ corresponde ao comprimento de onda da radiação, θ é o ângulo de Bragg e β é a largura a meia altura (FWHM, do inglês *Full Width at Half Maximum*) do pico em análise.

Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)

Para as análises de MET, foi necessária a preparação de lamelas, sendo realizadas em um microscópio eletrônico com feixe de íons focalizado (FIB - *Focused Ion Beam*) FEI Helios 450S com feixe de íons de gálio. Antes da preparação das lamelas, foi realizada a deposição de carbono (5 pulsos) sobre a superfície das amostras para minimizar a penetração de platina durante a preparação das amostras. A preparação das lamelas consiste na realização de um corte de seção transversal das amostras e ajuste de sua espessura e levadas para análise. Um exemplo de preparação de lamelas é descrito no Apêndice B. As análises foram realizadas em um equipamento ChemiSTEM 200 kV (FEI Titan G2), ambos os equipamentos disponíveis no grupo AEMIS (*Advanced Electron Microscopy, Imaging & Spectroscopy*) do INL.

Espectroscopia Raman

Foram realizadas medidas de espectroscopia Raman para a verificação dos modos vibracionais característicos das estruturas dos filmes de Bi_2Se_3 . Para isto, foi utilizado

um espectrômetro RENISHAW, com laser de 534 nm e objetiva de 20x, disponível no LabMat.

Caracterização óptica

A estimativa do *gap* de energia das amostras depositadas nos substratos de Cr, Au e Si foram realizadas por meio de medidas de refletância difusa, obtidas em um equipamento Perkin Elmer Lambda 950 acoplado com esfera integradora de 60 mm. Para a determinação do *gap*, foi realizada uma extrapolação da porção linear da curva $(F(R).h\nu)^n$ vs $h\nu$, onde R é a refletância dos filmes com incidência normal à luz, $h\nu$ é a energia dos fótons incidentes e n é um fator que depende da natureza das transições eletrônicas do semicondutor, em que $n = 2$ para um semicondutor de *gap* direto e $n = \frac{1}{2}$ para indireto. Nesta tese foi utilizado $n = 2$. F(R) é uma função que possui correspondência/proportionalidade com o coeficiente de absorção (a) e o coeficiente de espalhamento (s) (ou seja $\alpha \frac{a}{s}$), conhecida como função de Kubelka-Munk [84–87], podendo ser determinada pela equação 4.2.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \alpha \frac{a}{s} \quad (4.2)$$

onde K e S correspondem aos coeficientes de absorção e de espalhamento do modelo de Kubelka-Munk [84, 85, 87].

Para os filmes depositados em ITO, foram realizadas medidas de absorção óptica na região do ultravioleta e visível (UV-vis) e a estimativa do *gap* foi realizada por meio do método de Tauc [88], efetuando a extrapolação da região linear da curva $(\alpha.h\nu)^n$ vs $h\nu$, em que α foi obtido pela equação 4.3:

$$\alpha = \frac{2,303.A}{t} \quad (4.3)$$

onde A é a absorção óptica e t é a espessura da amostra.

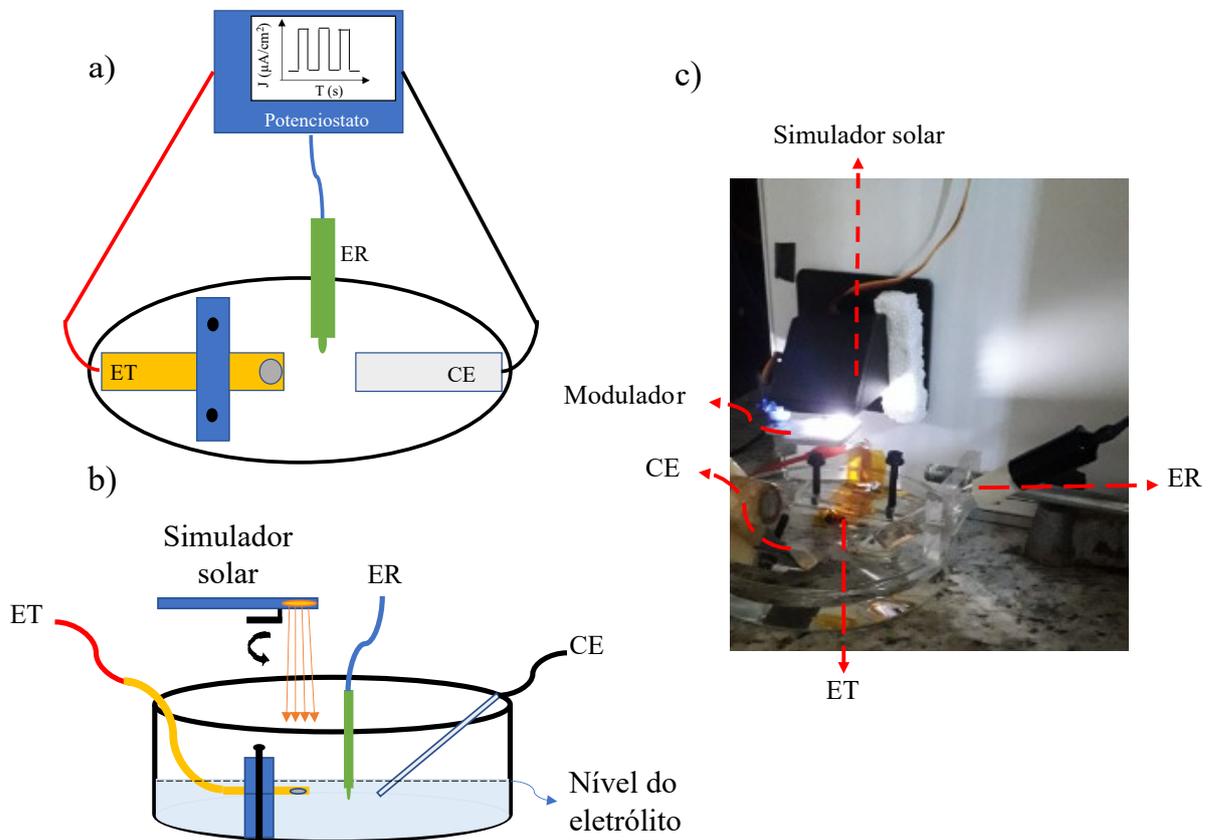
A estimativa do índice de refração ($n(\omega)$) e coeficiente de extinção ($k(\omega)$) foram realizadas por meio de medidas de elipsometria em um equipamento Woollam M2000 Spectroscopic Ellipsometer. Os equipamentos utilizados para a realização das caracterizações ópticas estão disponíveis no INL.

Medidas de Fotocorrente

As medidas de fotocorrente foram realizadas em uma célula fotoeletroquímica (CFE), utilizando um eletrólito contendo 0,10 M de Na_2SO_4 , apresentando pH em torno de 6. Ao todo, foram utilizadas cerca de 36 amostras para a realização das medidas de fotocorrente.

O desempenho da fotoatividade dos filmes foi realizado em uma CFE de três eletrodos, tendo uma folha de platina como contra-eletródo (CE) e um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência (ER), conforme ilustrado na Figura 4.2. Um simulador solar ABET *Technologies* 10500 com espectro padrão AM1.5G (100 mW/cm^2) foi utilizado como fonte de radiação. Um modulador acoplado ao simulador solar foi usado para o controle do tempo de exposição periódica à radiação. O tempo de exposição foi calibrado para 20 segundos *On/Off*. Os voltamogramas de varredura linear ($-0,60$ à 1 V), bem como as medidas de transientes de fotocorrente no modo potenciostático (0 e $0,30 \text{ V}$), foram realizadas para a verificação do sinal de fotoresposta dos filmes utilizando um potenciostato IVIUM CompactStat, disponível no LFFS.

Figura 4.2: Representação do *setup* utilizado para as medidas de fotocorrente.



Legenda: a) Vista superior e b) lateral do *setup* utilizado nas medidas de fotocorrente. Em c) é apresentada uma imagem do sistema em funcionamento, onde são indicados alguns componentes.

Fonte: Autor (2024).

Capítulo 5

Crescimento de Bi_2Se_3 em substratos de Cr, ITO e Au: Influência da temperatura do eletrólito

5.1 Introdução

Vários esforços têm sido voltados para o estudo do Bi_2Se_3 por ser um material com potencial para aplicação em biosensores [89], baterias [90] e capacitores [91], fotodetectores [37,92–94], dispositivos termoelétricos [13], sistemas fotoeletroquímicos [74,75,95], entre outros. Filmes de Bi_2Se_3 nanoestruturados crescidos em diferentes substratos podem apresentar interessantes características para o estudo do comportamento termoelétrico e da condutividade. Ahmed *et al.* [51] e Luo *et al.* [96], por exemplo, investigaram a dinâmica de crescimento de filmes de Bi_2Se_3 em diferentes substratos e observaram a dependência da morfologia e estrutura cristalina em relação à natureza condutora e semicondutora dos substratos. Recentemente, Nagaura *et al.* [7] investigaram a influência da morfologia de filmes de Bi_2Se_3 eletrodepositados em substrato de ITO, obtendo filmes com espessura nanométrica e distribuição uniforme de poros. Estes autores reportaram elevados valores de corrente de tunelamento (684,6 nA) para os filmes com diâmetro de poros de 9 nm em relação aos filmes não porosos (52 nA), sugerindo que o transporte de carga na superfície destas amostras pode ser modulada pelo controle da área de superfície [7]. Embora os resultados descritos na literatura abordem interessantes propriedades físicas das amostras, o efeito do aquecimento do eletrólito na estrutura cristalina e morfologia de filmes de Bi_2Se_3 eletrodepositados em substratos condutores ainda não foi relatado. Nesse sentido, este capítulo tem como objetivo descrever os resultados referentes à análise da influência da temperatura do eletrólito na morfologia, estrutura cristalina e *gap* óptico de filmes de Bi_2Se_3 crescidos em substratos de cromo (Cr), óxido de estanho dopado com Índio (ITO, do inglês *Indium Tin Oxide*) e ouro (Au), utilizando eletrólitos à tempera-

tura ambiente (25 ± 1 °C) e aquecido à 60 ± 1 °C. Os resultados das caracterizações são descritos em detalhes nas próximas seções.

5.2 Crescimento dos filmes

As deposições foram realizadas em um célula convencional de três eletrodos (descrito na Seção 4.2) utilizando o eletrólito de referência na temperatura ambiente ($TA = 25 \pm 1$ °C) e aquecido à 60 ± 1 °C. Ambos os eletrólitos foram mantidos sob agitação de ≈ 60 rpm. Nesta tese, a temperatura de 60 °C e a agitação do eletrólito foram escolhidas baseando-se nos estudos de Souza *et al.* [46], em que estas condições do eletrólito podem promover a formação de filmes cristalinos e compactos. Os potenciais de deposição foram escolhidos baseando-se em medidas de voltametria cíclica, obtidos com uma taxa de varredura de 40 mV/s. Todas as deposições foram realizadas com carga fixa de ≈ 1 C.

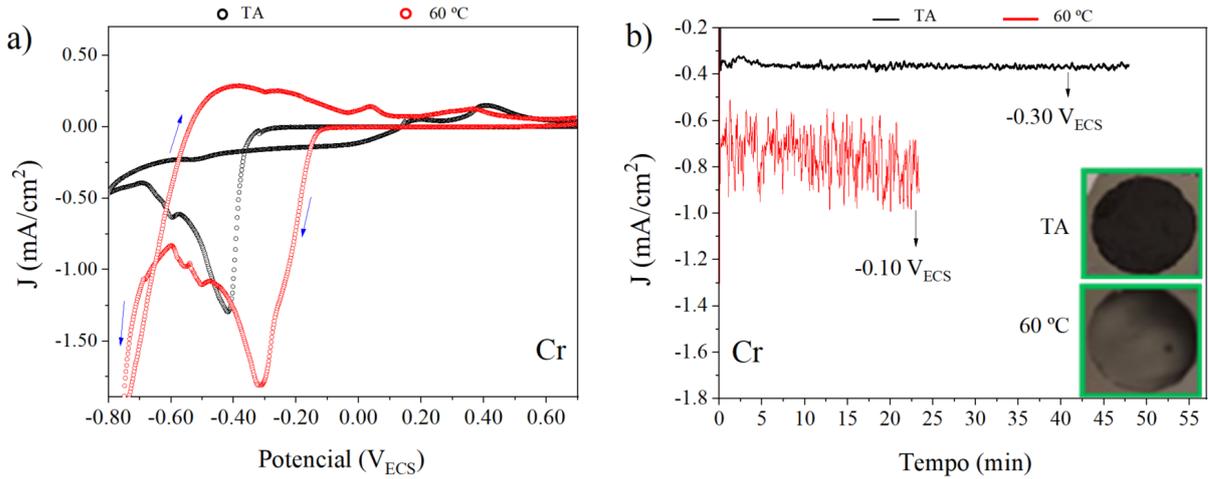
5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Comportamento eletroquímico em substratos de Cr, ITO e Au

O comportamento eletroquímico dos eletrólitos e os transientes de densidade de corrente realizados em substratos de Cr são representados na Figura 5.1. Quando o eletrólito TA é utilizado (curva em preto na Figura 5.1a), observam-se picos em torno de $-0,40 V_{ECS}$ e $-0,60 V_{ECS}$, correspondentes as reduções de Bi^{3+} para Bi metálico e Se^{4+} para Se metálico, respectivamente. Estas observações indicam que potenciais negativos são necessários para o crescimento de filmes de Bi_2Se_3 . Por outro lado, o uso do eletrólito aquecido promoveu um aumento na densidade de corrente nos voltamogramas, podendo estar associado com o aumento na mobilidade iônica no eletrólito. Nota-se que o início dos processos de redução do Bi^{3+} e Se^{4+} ocorrem para potenciais menos negativos quando o eletrólito aquecido é utilizado, promovendo deslocamentos horizontais para $-0,32 V_{ECS}$ e $-0,51 V_{ECS}$. Nesse sentido, o potencial de deposição com o eletrólito à temperatura ambiente foi definido como $-0,30 V_{ECS}$, resultando no crescimento de filme com aspecto escuro, enquanto as deposições com o eletrólito à 60 °C foram realizadas em $-0,10 V_{ECS}$, promovendo o crescimento de um filme com aspecto espelhado (ver *inset* da Figura 5.1b). As deposições realizadas com o eletrólito TA indicaram maior estabilidade nos transientes de corrente, enquanto maiores oscilações foram observadas para as deposições com o eletrólito aquecido. Os crescimentos utilizando o eletrólito aquecido promoveram um aumento na densidade de corrente de deposição, provavelmente devido à diminuição da viscosidade do eletrólito. Nesse sentido, a mobilidade iônica do eletrólito pode ser aumentada e, conseqüentemente, um menor tempo de deposição é necessário em relação às

deposições realizadas com o eletrólito TA [46]. É importante destacar que foram conduzidas deposições empregando potenciais mais positivos que $-0,30 V_{SCE}$ para o eletrólito TA e mais negativos que $-0,10 V_{SCE}$ para o eletrólito aquecido. No entanto, foram obtidos filmes com baixa aderência e recobrimento incompleto do substrato.

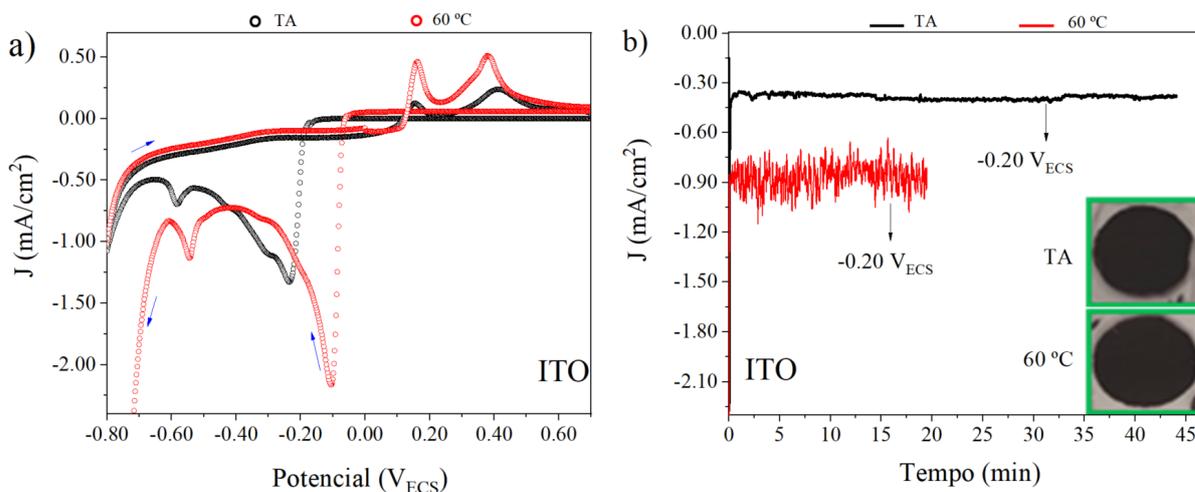
Figura 5.1: Voltamogramas e transientes da deposição em substratos de Cr.



Legenda: Em a) são representados os voltamogramas realizados com os eletrólitos TA (curva preta) e à 60 °C (curva vermelha) com o sentido de varredura indicado pelas setas azuis. Em b) são representados os transientes de densidade de corrente das deposições dos filmes e os respectivos potenciais aplicados. As imagens óticas dos filmes são representados no *inset* de b).
Fonte: Autor (2024).

Para o substrato de ITO, os picos de redução do bismuto e do selênio foram observados em torno de $-0,23 V_{ECS}$ e $-0,56 V_{ECS}$ quando o eletrólito TA é utilizado (Figura 5.2a), próximo dos valores reportados na literatura [7, 97, 98]. O aquecimento do eletrólito resultou em deslocamentos nos picos de redução do Bi^{3+} para $-0,10 V_{ECS}$ e $-0,51 V_{ECS}$ para o Se^{4+} . O potencial de deposição nos dois casos foi escolhido como $-0,20 V_{ECS}$. Conforme esperado, um aumento na densidade de corrente de deposição pode ser observado quando o eletrólito à 60 °C é utilizado ($-0,81 mA/cm^2$). Em ambas as condições de deposição, foram obtidos filmes com aspecto preto (ver *inset* da Figura 5.2b). Deposições com potenciais mais negativos e mais positivos que $-0,20 V_{ECS}$ foram realizadas e, de modo análogo ao observado para o substrato de Cr, não ocorreu recobrimento completo da superfície do substrato.

Figura 5.2: Voltamogramas e transientes da deposição em substratos de ITO.

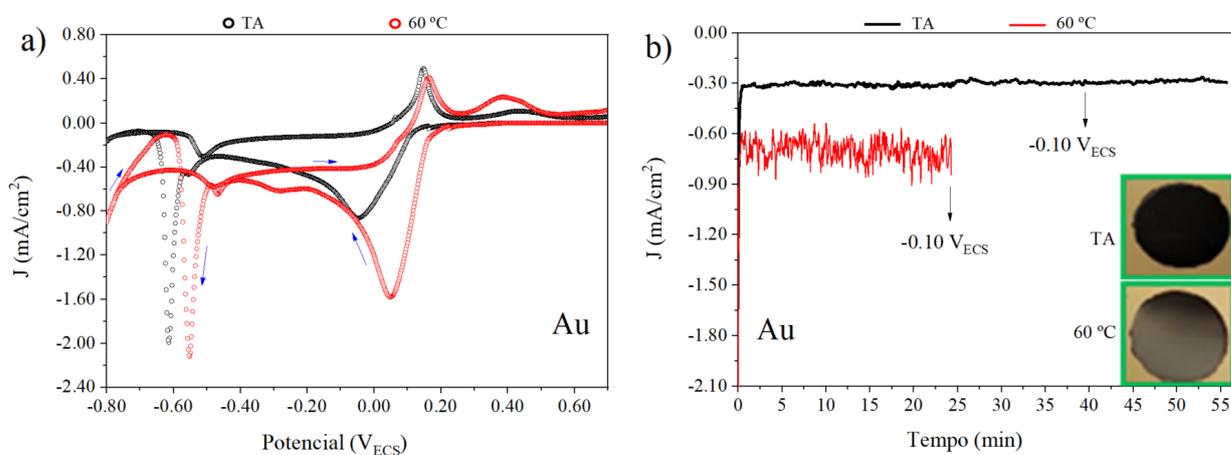


Legenda: a) Voltametria cíclica dos eletrólitos TA (curva preta) e aquecido (curva vermelha) realizados em substrato de ITO. Os transientes de deposição, imagens óticas e os potenciais de deposição são ilustrados em b).

Fonte: Autor (2024).

Os picos de redução do Bi^{3+} e Se^{4+} para o substrato de Au foram observados em torno de $-0,08 \text{ V}_{ECS}$ e $-0,55 \text{ V}_{ECS}$ quando o eletrólito TA é utilizado (ver Figura 5.2a), similar aos resultados descritos na literatura [13, 51, 52]. Estes resultados sugerem que baixos potenciais são necessários para o crescimento dos filmes no substrato de Au em comparação às deposições realizadas nos outros substratos. De maneira similar ao observado para os substratos de Cr e ITO, os picos de redução relacionados ao Bi^{3+} e Se^{4+} são deslocados para $0,05 \text{ V}_{ECS}$ e $-0,47 \text{ V}_{ECS}$ quando o eletrólito é aquecido. As deposições em Au foram realizadas no potencial de $-0,10 \text{ V}_{ECS}$ em ambas as condições de temperatura do eletrólito. Os crescimentos realizados com o eletrólito à temperatura ambiente apresentaram maior estabilidade na densidade de corrente de deposição ($\approx -0,33 \text{ mA/cm}^2$) em relação ao eletrólito à $60 \text{ }^\circ\text{C}$, que por sua vez apresentou maior densidade de corrente ($\approx -0,70 \text{ mA/cm}^2$), conforme ilustrado na Figura 5.2b. As amostras crescidas com o eletrólito TA apresentaram aspecto escuro, diferentemente das amostras depositadas com o eletrólito à $60 \text{ }^\circ\text{C}$, que exibiram aparência espelhada (ver *inset* da Figura 5.3). Os potenciais de deposição, bem como as posições dos picos de redução e os tempos necessários para o crescimento dos filmes são resumidos na Tabela 5.1.

Figura 5.3: Voltamogramas e transientes da deposição em substratos de Au.



Legenda: Representação dos voltamogramas realizados com os eletrólitos TA (curva preta) e à 60 °C (curva vermelha) em a). O sentido de varredura é indicado pelas setas azuis. Os transientes de deposição dos filmes são apresentados em b), juntamente com as imagens óticas no *inset*.
Fonte: Autor (2024).

Tabela 5.1: Características eletroquímicas dos eletrólitos nos diferentes substratos.

Substratos	Cr		ITO		Au	
	TA	60	TA	60	TA	60
Pot. de redução (V_{ECS}): $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}$	-0,40	-0,32	-0,23	-0,10	-0,08	0,05
Pot. de redução (V_{ECS}): $\text{Se}^{4+} \rightarrow \text{Se}$	-0,60	-0,51	-0,56	-0,51	-0,55	-0,47
Pot. de deposição (V_{ECS})	-0,30	-0,10	-0,20	-0,20	-0,10	-0,10
Tempo de crescimento (min)	48	23	44	19	55	25

Legenda: Potenciais de redução, potenciais de deposição e tempos de crescimento dos filmes nos substratos de Cr, ITO e Au utilizando os dois eletrólitos.

Fonte: Autor (2024).

5.3.2 Caracterização morfológica

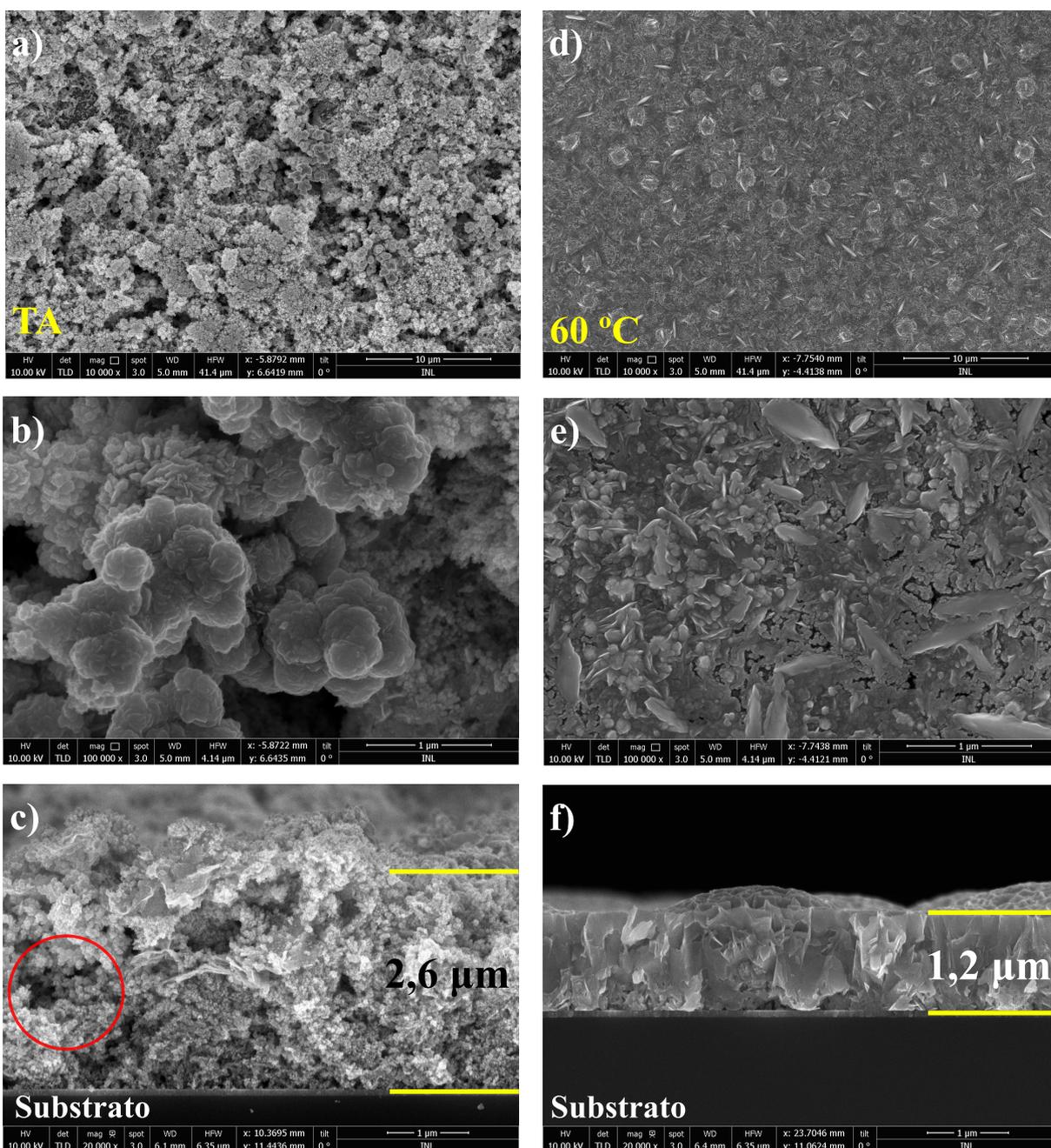
Para entender o efeito do processo de eletrodeposição nas características morfológicas e na espessura dos filmes, foram realizadas análises de MEV em um equipamento de alta resolução. Os resultados dos crescimentos em Cr são ilustrados na Figura 5.4. De acordo com a Figura 5.4a, pode-se observar que a amostra depositada à temperatura ambiente é formada por estruturas nanométricas irregulares (50-85 nm) que formam grãos submicrométricos (ver Figura 5.4b), resultando na formação de um filme rugoso. Esta dinâmica de crescimento promoveu a formação de um filme com espessura em torno de 2,6 μm , conforme ilustrado na imagem se seção transversal na Figura 5.4c. Entretanto, a formação de filmes mais compactos com espessura média de 1,2 μm foram obtidos para as deposições realizadas com o eletrólito aquecido (ver Figuras 5.4d-f). As deposições realizadas no substrato de Cr apresentaram razão $K_{\text{Se:Bi}} = 1,60 \pm 0,03$, indicando a formação de filmes ricos em selênio ¹.

As deposições realizadas em ITO utilizando o eletrólito TA resultaram na formação de camadas espessas (3,5 μm) com razão $\text{Se:Bi} = 1,55 \pm 0,05$, conforme ilustrado nas Figuras 5.5a-c. Observa-se que esses filmes são constituídos pelo crescimento de partículas com diâmetro médio em torno de 40-70 nm, apresentando características semelhantes à deposição em Cr. Diferentemente do observado para as deposições em Cr, as deposições em ITO com o eletrólito à 60 °C não resultaram na obtenção de filmes compactos (ver Figuras 5.5d-f). Neste caso, o aquecimento do eletrólito promoveu aumento no diâmetro médio das partículas (≈ 140 nm) e, conseqüentemente, a formação de um filme mais espesso, apesar de apresentar excelente estequiometria (razão $K_{\text{Se:Bi}} = 1,50 \pm 0,02$).

A morfologia dos filmes depositados em substratos de Au com o eletrólito TA (Figuras 5.6a-c) apresentou crescimento em duas etapas: a formação de uma camada compacta com aproximadamente 0,52 μm de espessura, seguido do crescimento de microestruturas semelhantes à placas verticais ($\approx 1,10$ μm), causado, provavelmente, pela existência de estresse interno durante a formação dos filmes [51]. Entretanto, o aquecimento do eletrólito promoveu a diminuição da densidade das microestruturas verticais, possibilitando o crescimento de um filme mais compacto com espessura em torno de 0,75 μm (ver Figuras 5.6d-f). Neste caso, o aquecimento do eletrólito pode ter aumentado a taxa de deposição, promovendo a formação de grãos menores e a formação de camadas compactas, conforme observado no estudo de deposição de Bi_2Se_3 em Si, realizado por Souza *et al.* [46]. Vale destacar que, tanto as deposições realizadas com o eletrólito TA, como à 60 °C, promoveram a obtenção de filmes com razão $K_{\text{Se:Bi}} = 1,52 \pm 0,05$, correspondendo à valores próximos da estequiometria ideal do Bi_2Se_3 .

¹Vale destacar que os erros apresentados na estequiometria ($K_{\text{Se:Bi}} = 1,60 \pm 0,03$, por exemplo) correspondem à oscilações nos valores da composição química em regiões distintas de cada amostra. Estes valores não devem ser associados (ou não correspondem) a precisão do equipamento/técnica.

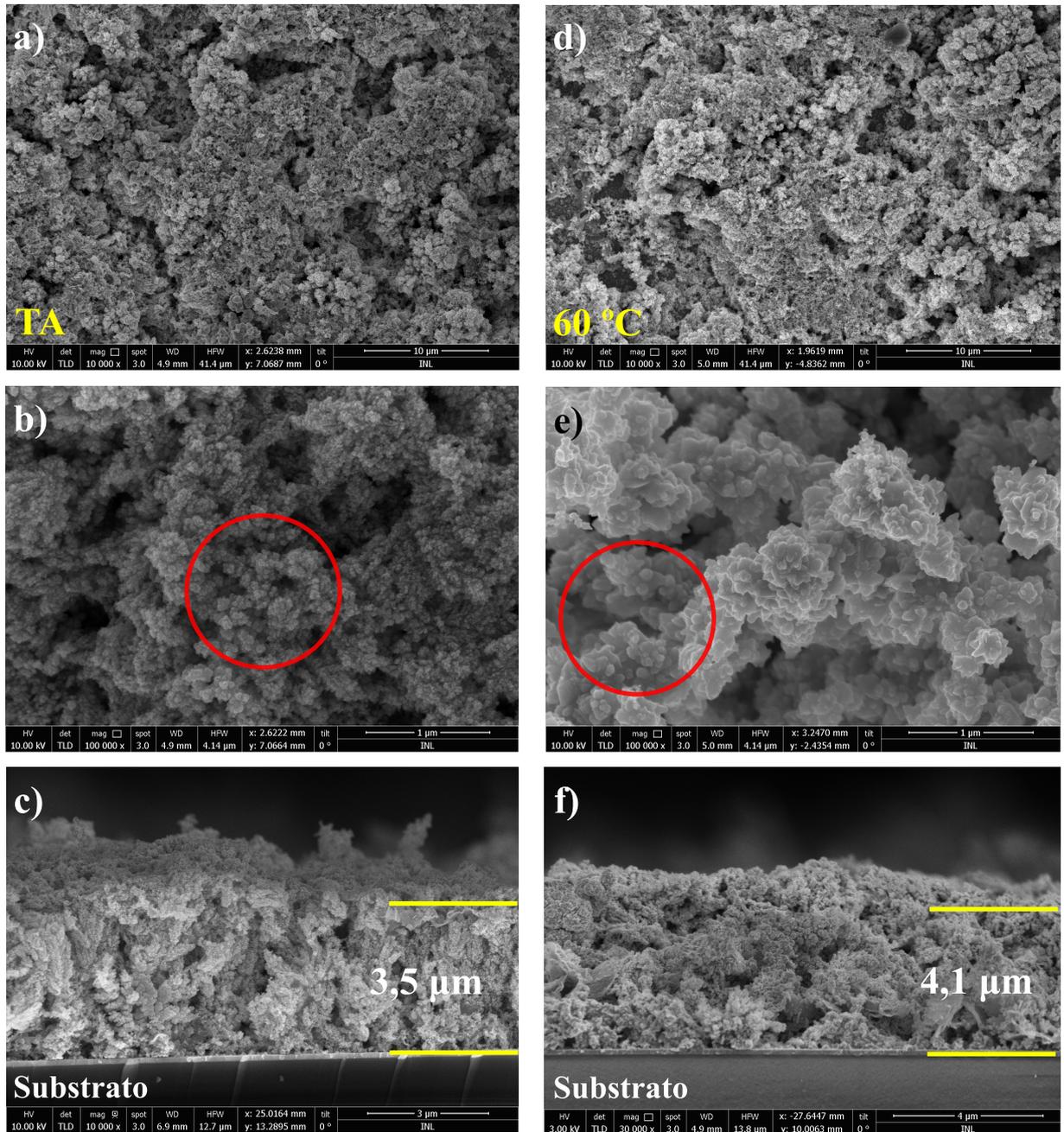
Figura 5.4: Morfologia dos filmes crescidos no substrato de Cr.



Legenda: Imagens de MEV-CFE da superfície dos filmes crescidos utilizando o eletrólitos TA (a e b) e aquecido (d e e). As imagens c) e f) correspondem às respectivas imagens de sessão transversal das amostras. O círculo vermelho indicado em c) corresponde à região utilizada para a estimativa do tamanho médio de partículas.

Fonte: Autor (2024).

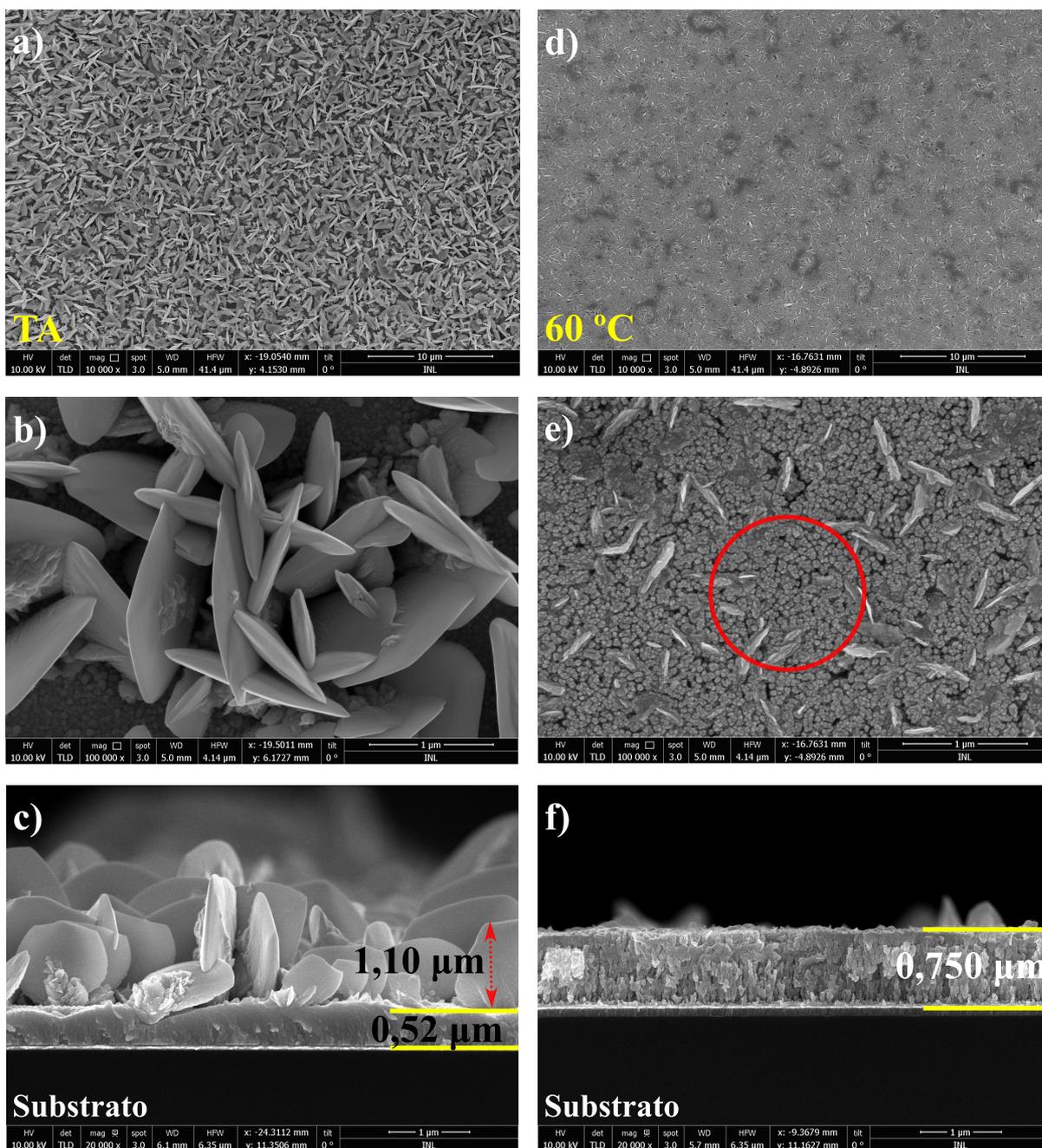
Figura 5.5: Morfologia dos filmes depositados em substrato de ITO.



Legenda: Imagens de MEV-FEG da superfície dos filmes crescidos utilizando o eletrólitos TA (a e b) e a 60 °C (d e). Os círculos em b) e e) correspondem às regiões utilizadas para a estimativa do tamanho das partículas. As imagens c) e f) correspondem às análises de sessão transversal das amostras.

Fonte: Autor (2024).

Figura 5.6: Morfologia dos filmes crescidos em substrato de Au.



Legenda: Imagens de MEV-FEG da superfície dos filmes crescidos utilizando o eletrólito à TA (a e b) e a 60 °C (d e). As imagens c) e f) correspondem às respectivas imagens de sessão transversal das amostras. A linha tracejada em c) corresponde à estimativa da altura média das estruturas (placas) sobre a camada compacta. O tamanho médio das partículas foi estimado na região indicada pelo círculo em vermelho.

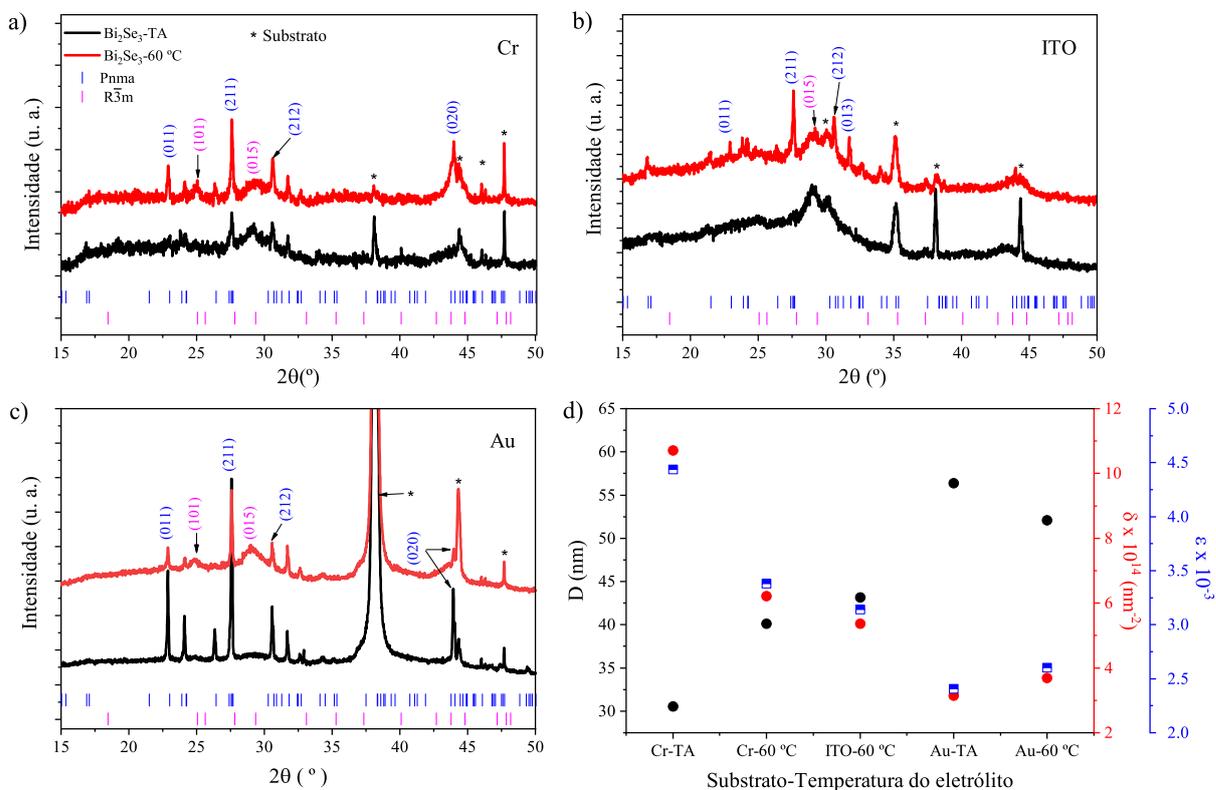
Fonte: Autor (2024).

5.3.3 Caracterização estrutural

Difração de raios-X

Com o objetivo de analisar a influência dos substratos e a temperatura do eletrólito na estrutura cristalina dos filmes, medidas de difração de raios-X foram realizadas e os resultados são apresentados na Figura 5.7. As deposições em substrato de Cr com o eletrólito TA (gráfico em preto da Figura 5.7a), indicam a presença de picos com baixa intensidade relativa correspondentes à estrutura ortorrômbica do Bi_2Se_3 , sendo associados às reflexões dos planos (211) e (212). No entanto, com o aquecimento do eletrólito, é possível aumentar a intensidade relativa dos planos associados à estrutura ortorrômbica (gráfico em vermelho da Figura 5.7a), como as reflexões (211) e (020). O aumento acentuado na intensidade do plano (020) indica que as deposições com o eletrólito à 60 °C podem promover a formação de filmes com textura cristalográfica ao longo da direção [010] [51, 96].

Figura 5.7: Difratoogramas dos filmes depositados em diferentes substratos.



Legenda: Medidas de difração de raios-X dos filmes eletrodepositados em substratos de Cr a), ITO b) e Au c) utilizando os eletrólitos TA (curvas em preto) e aquecido (curvas em vermelho). Em d) são apresentados os tamanhos de cristalito (pontos em preto), as densidades de discordâncias (pontos em vermelho) e as microdeformações (pontos em azul) para o plano (211). Fonte: Autor (2024).

Para as deposições em ITO com o eletrólito TA, os filmes apresentaram um largo *background* característico de material amorfo. Este aspecto pode ser associado às reflexões do substrato (que contém vidro) ou devido a formação de um filme amorfo. Nota-se também um pico largo de maior intensidade em torno de $29,3^\circ$ (ver Figura 5.7b), sendo indexado como o plano (015) da estrutura romboédrica do Bi_2Se_3 . As deposições realizadas com o eletrólito aquecido promoveram a formação de filmes contendo uma mistura das estruturas ortorrômbica e romboédrica, tendo o plano (211) de o- Bi_2Se_3 como o mais intenso.

Diferentemente das deposições realizadas em Cr e ITO, os filmes crescidos em Au com o eletrólito TA apresentaram elevada cristalinidade, com a presença majoritária da estrutura o- Bi_2Se_3 , tendo os planos característicos (011), (211) e (020) como os mais intensos (ver Figura 5.7c). No entanto, as deposições com o eletrólito aquecido promoveram uma redução na intensidade relativa dos picos da estrutura ortorrômbica e tendência de aumento dos picos da estrutura romboédrica, como os planos (101) e (105). A redução na intensidade relativa dos picos da estrutura ortorrômbica, como o plano de reflexão (020), por exemplo, pode ser associada à maior taxa de deposição causada pelo aquecimento do eletrólito e sugerem a redução na textura cristalina dos filmes. Por apresentar maior intensidade relativa em comparação aos outros planos de reflexão, o plano (211) da estrutura ortorrômbica foi selecionado para análise do tamanho de cristalito - D (equação 4.1). A estimativa dos valores de D em função das temperaturas dos eletrólitos são apresentados na Figura 5.7d. Como esperado, os filmes depositados em substratos de Au apresentaram maiores valores de D e, conseqüentemente, diminuição da densidade de discordâncias ($\delta = \frac{1}{D^2}$) [99]. Paralelamente à estimativa de D e δ , foram calculadas as microdeformações presentes na estrutura dos filmes por meio da equação 5.1 [100–104].

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \cdot \tan(\theta)} \quad (5.1)$$

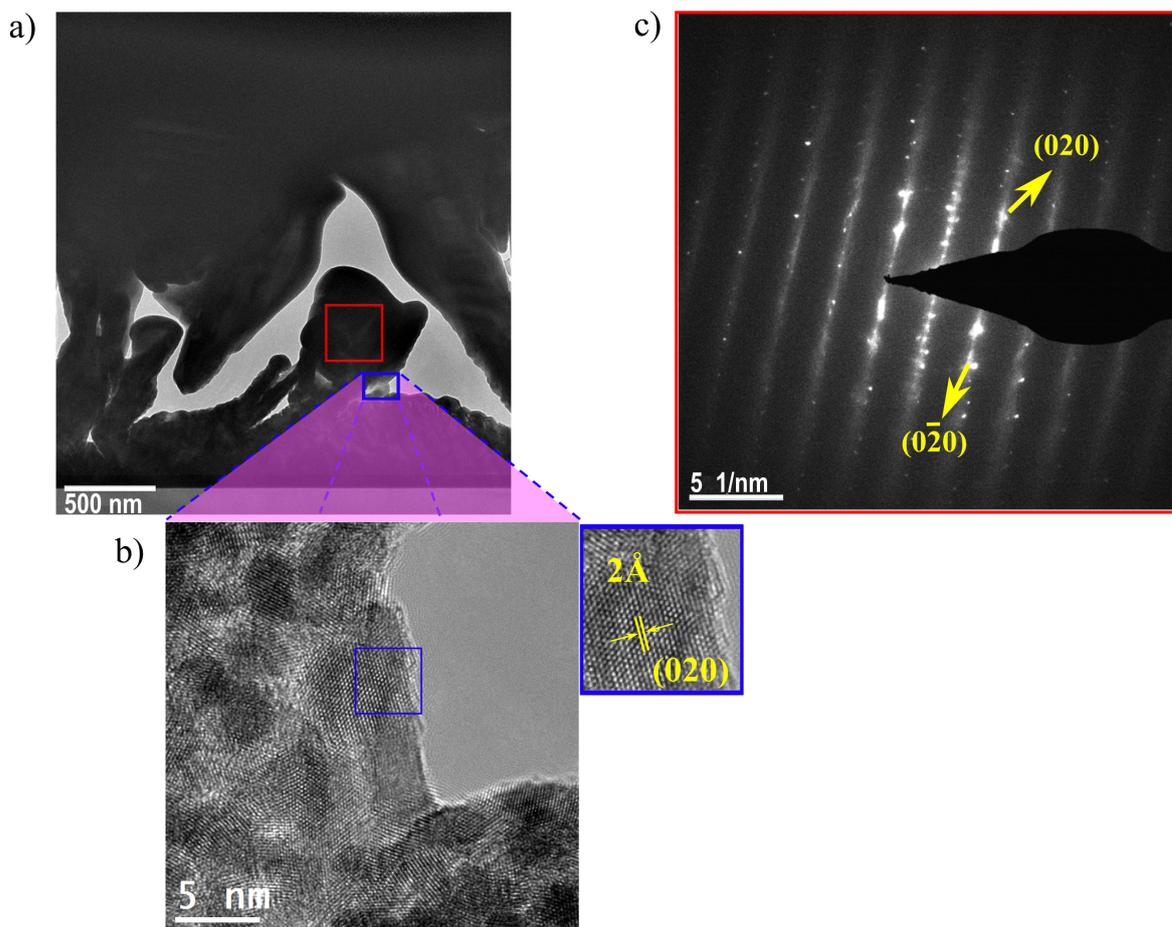
A diminuição nos valores de δ e ϵ para as amostras crescidas em Au indicam um aumento em sua cristalinidade em comparação aos filmes crescidos em Cr e ITO. Devido a não identificação de picos relacionados à o- Bi_2Se_3 nas deposições em ITO à temperatura ambiente, os valores de D, δ e ϵ para esta amostra não são apresentados.

Microscopia Eletrônica de Transmissão

De modo geral, os filmes depositados em substratos de Au apresentaram morfologia mais uniforme e elevada cristalinidade se comparados com as amostras crescidas em Cr e ITO. Nesse sentido, estas amostras foram selecionadas para a preparação de lamelas ultrafinas (< 100 nm) da seção transversal dos filmes e submetidas a análises no MET, com o intuito de analisar o efeito do aquecimento do eletrólito no crescimento dos filmes em Au. De acordo com as imagens de campo claro apresentadas na Figura 5.8a é possível observar

que o crescimento dos filmes com o eletrólito à temperatura ambiente ocorre por meio da formação de aglomerados nanocristalinos, enquanto o aquecimento do eletrólito promove um crescimento quase-colunar (Figura 5.9a). As imagens de alta resolução (HRTEM, do inglês *High Resolution Electron Microscopy*) permitem determinar os espaçamentos interplanares de $\approx 2\text{-}3,3 \text{ \AA}$, correspondendo aos planos (020) e (210) (Figuras 5.8b e 5.8b) da estrutura $\alpha\text{-Bi}_2\text{Se}_3$. A natureza cristalina destes filmes foi confirmada utilizando a técnica de difração de elétrons de área selecionada (SAED, do inglês *Selected Area Electron Diffraction*). O padrão SAED observado para a amostra depositada com o eletrólito TA (Figuras 5.8c) indica que esta amostra é formada por regiões monocristalinas, enquanto um padrão policristalino é observado para o filme crescido com o eletrólito aquecido Figura 5.9c).

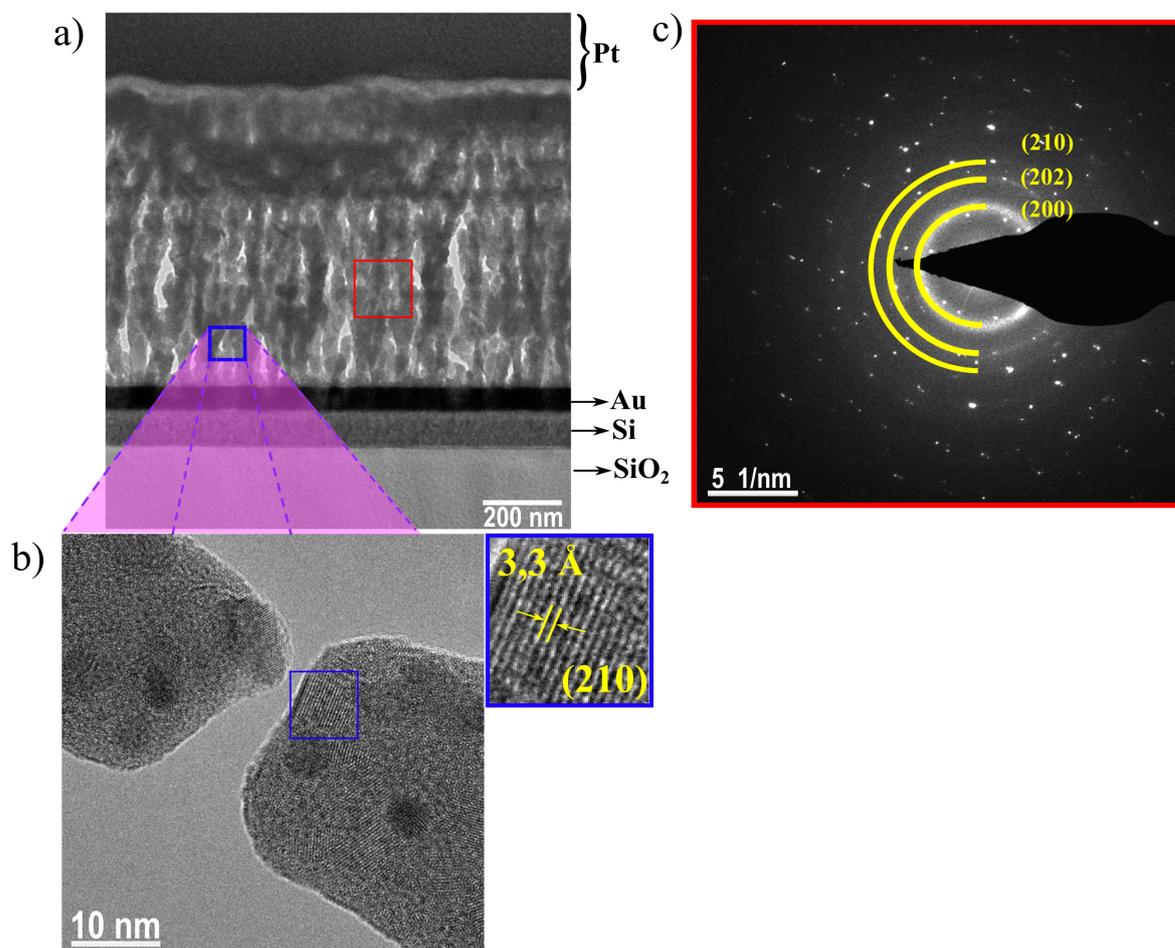
Figura 5.8: Imagens de MET do filme crescido em substrato de Au com o eletrólito TA.



Legenda: Imagem de campo claro da lamela em a) e HRTEM em b). As imagens de HRTEM foram obtidas com ampliação de 1000 kX. O padrão SAED com a indexação dos *spots* correspondentes aos planos (0,2,0) e (0, $\bar{2}$,0) é ilustrado em c).

Fonte: Autor (2024).

Figura 5.9: Imagens de MET do filme depositado em substrato de Au com o eletrólito aquecido.

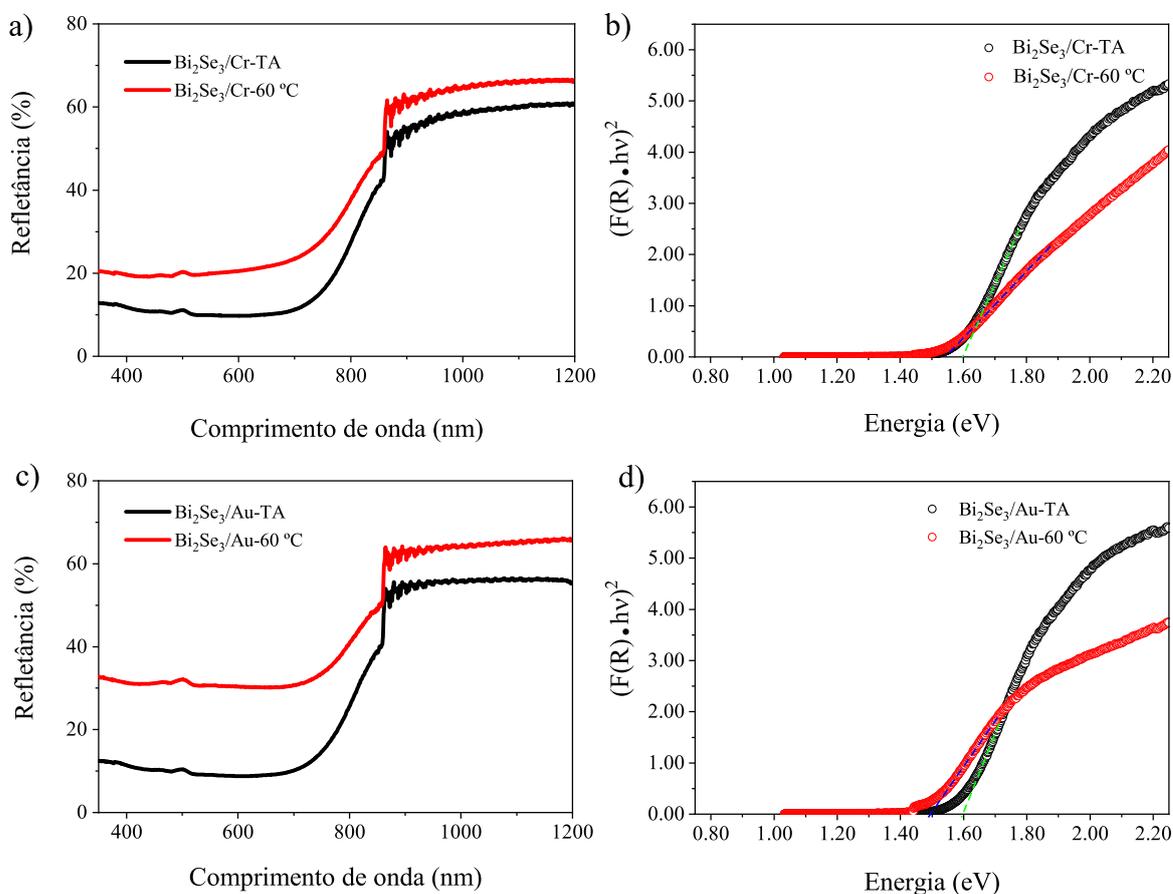


Legenda: Imagens de campo claro e de alta resolução em a) e b), respectivamente. As indicações em a) correspondem à: i) camadas de platina (Pt) depositadas durante a preparação das lamelas (parte superior) e ii) camadas que compõe o substrato utilizado. Em c) é apresentado o padrão SAED com as indexações dos planos (210), (202) e (200) associados com a estrutura α - Bi_2Se_3 .
 Fonte: Autor (2024).

5.3.4 Caracterização óptica

Com o intuito de avaliar o comportamento da propriedade óptica em função das condições de deposição (i. e., diferentes substratos e temperatura do eletrólito), os filmes crescidos nos substratos de Cr e Au foram caracterizados por medidas de refletância difusa. Os espectros de refletância destas amostras foram obtidos e ajustados com a função de Kubelka-Munk 4.2 (descrito na Seção 6.3.4) para a determinação do *gap* de energia. Estes espectros (Figuras 5.10a e 5.10c) apresentaram elevada refletância em comprimentos de onda superiores à 830 nm. Vale destacar que as amostras depositadas a 60 °C exibiram maior refletância em relação aos filmes crescidos à temperatura ambiente (5.10a e 5.10c), como indicado pela aparência espelhada dos filmes (ver *insets* da Figura 5.3). Este efeito é, provavelmente, causado devido ao fato de que as amostras depositadas com o eletrólito TA apresentam maior absorção óptica para comprimentos de onda inferiores a 830 nm, ou seja, da equação 4.2 e considerando processos de espalhamento semelhantes para todas as amostras, é possível assumir que a absorção destas é superior àquelas crescidas com o eletrólito aquecido. Valores de *gap* em torno de 1,50 e 1,60 eV foram estimados para estas amostras em ambas as condições de deposição, conforme ilustrado nas Figuras 5.10b e 5.10d. Os valores de *gap* de energia determinados para estas amostras, além de caracterizam os filmes como semicondutores, correspondem a uma boa faixa para aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

Figura 5.10: Medidas de refletância difusa e *gap* de energia dos filmes depositados nos substratos de Cr e Au.



Legenda: Espectros de refletância e determinação do *gap* de energia dos filmes crescidos em substratos de Cr (a e b) e Au (c e d) utilizando o eletrólito TA (curvas pretas) e à 60 °C (curvas vermelhas).

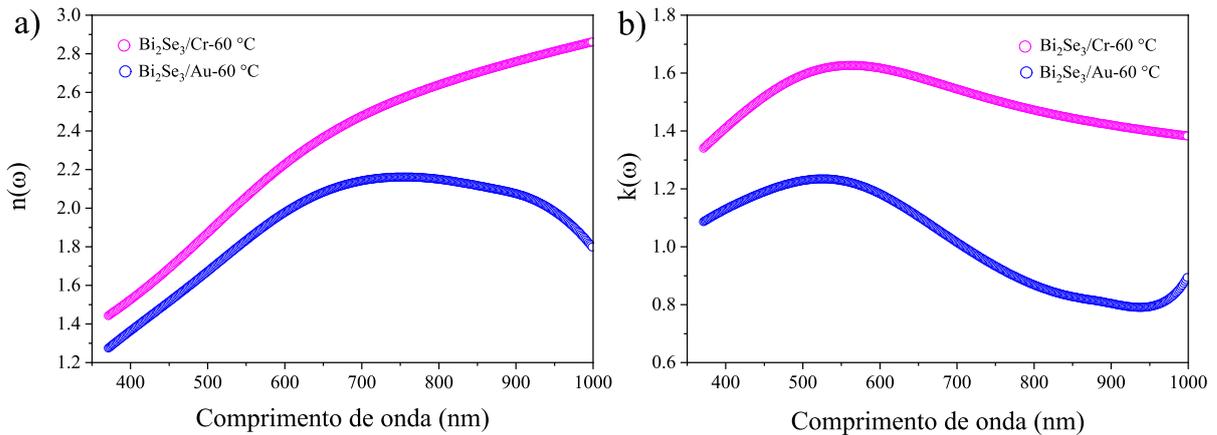
Fonte: Autor (2024).

Embora os filmes de Bi_2Se_3 crescidos em Cr e Au utilizando o eletrólito à 60 °C tenham apresentado elevada refletância, não foram observadas variações significativas nos valores de *gap*. Esta observação indica que o aquecimento do eletrólito não promoveu modificações significativas na propriedade óptica ou distribuição eletrônica dos filmes, apesar de serem observadas modificações em sua estrutura cristalina. Devido à elevada refletância destas amostras, foi possível determinar o índice de refração ($n(\omega)$) e o coeficiente de extinção ($k(\omega)$) utilizando a técnica de elipsometria (ver Figura 5.11)². Os filmes crescidos em

²Neste caso, vale destacar que: para a realização das medidas de elipsometria, é necessário ajustar o alinhamento do detector com o feixe refletido pela superfície da amostra. Como as amostras crescidas em Cr e Au com o eletrólito aquecido apresentaram morfologia mais compacta e aspecto espelhado, foi possível realizar este alinhamento e, conseqüentemente, uma boa detecção do feixe foi obtida. Para as demais amostras crescidas com o eletrólito TA, por apresentarem superfície mais rugosa/irregular, não foi possível alinhar o detector, impossibilitando a coleção do sinal.

Cr apresentaram maiores valores de $n(\omega)$ se comparado às amostras depositadas em Au, especialmente na região do infravermelho, com valores em torno de 2,68 para os filmes em Cr e 2,13 para os filmes em Au (Figura 5.11a). Estes valores estão em acordo com os resultados simulados por Mohyedin *et al.* [105] na faixa espectral correspondente. Para estas amostras, nota-se uma diminuição acentuada de $n(\omega)$ entre 370 - 600 nm, com valores em torno de 1,90 (Au) e 2,20 (Cr) em 600 nm. Diferentemente ao observado no comportamento de $n(\omega)$, ambas as amostras apresentaram maiores valores de $k(\omega)$ na região do visível (ver Figura 5.11b). No entanto, vale destacar que as amostras crescidas em Cr apresentaram maiores valores $k(\omega)$ em toda a faixa espectral analisada. Os comportamentos de $n(\omega)$ e $k(\omega)$ observados indicam que os filmes crescidos em Cr podem ser mais promissores para o desenvolvimento de dispositivos fotossensíveis em relação aos filmes crescidos em Au, visto que maiores valores de $n(\omega)$ e $k(\omega)$ podem proporcionar maior absorção da luz e aumentar a probabilidade de fotogeração de portadores de carga.

Figura 5.11: Medidas de elipsometria das amostras crescidas em Cr e Au à 60 °C.

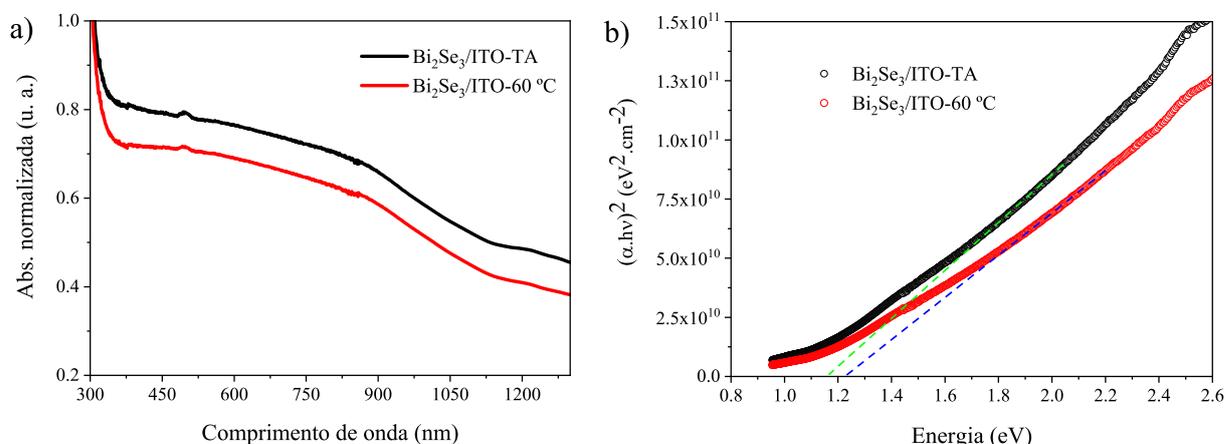


Legenda: Determinação do índice de refração em a) e coeficiente de extinção em b) para as amostras crescidas nos substratos de Cr e Au utilizando o eletrólito aquecido.

Fonte: Autor (2024).

A determinação do valor de gap óptico das amostras crescidas em ITO foi realizada por meio de medidas de espectroscopia de absorção (UV-vis) e uso do método de Tauc [88]. Os espectros de absorbância são apresentados na Figura 5.12a. Não foram observadas diferenças significativas na forma relativa das curvas de absorbância, com aumento da absorção em torno de 1060 e 870 nm. De acordo com o *fit* linear da curva $(\alpha \cdot h\nu)^2$ vs $h\nu$ (Figura 5.12), as amostras crescidas com o eletrólito TA e à 60 °C apresentaram gap próximo de $1,20 \pm 0,06$ eV. Esta redução no valor do gap de energia em relação aos filmes crescidos nos substratos de Cr e Au pode estar relacionada com as variações na cristalinidade das amostras [56], como indicado pelas análises de DRX.

Figura 5.12: Medidas de absorbância e *gap* de energia dos filmes depositados em ITO.



Legenda: Medidas de absorbância em a) e determinação do *gap* de energia em b).

Fonte: Autor (2024).

5.4 Considerações parciais

Filmes de Bi₂Se₃ foram crescidos em substratos condutores de Cr, ITO e Au com eletrólito na temperatura ambiente e aquecido à 60 °C. O aquecimento do eletrólito proporcionou o crescimento de filmes mais compactos em Cr e Au e em menor tempo, ou seja, com maior taxa de deposição quando comparado aos crescimentos realizados à temperatura ambiente. As deposições realizadas nos substratos de Au com o eletrólito TA apresentaram elevada cristalinidade e morfologia mais uniforme. As análises de MET indicaram que os filmes depositados em Au com o eletrólito TA são formados por nanoestruturas com características monocristalinas, enquanto uma natureza policristalina foi observada para a amostra depositada com o eletrólito aquecido. Foram obtidos filmes de Bi₂Se₃ com valores de *gap* de energia variando de 1,20 - 1,60 eV, que corresponde a valores desejáveis para aplicações fotovoltaicas. As análises de elipsometria indicam que os filmes crescidos em Cr podem ser mais promissores para aplicações fotovoltaicas. Estes resultados mostram que, por meio de modificações nos parâmetros de deposição e uso de substratos condutores é possível obter filmes de Bi₂Se₃ com características estruturais, morfológicas e propriedades ópticas desejáveis, sem modificações significativas em sua estequiometria [razão $K_{Se:Bi} = 1,60_{Cr}, 1,50_{ITO}, 1,52_{Au}$].

Capítulo 6

Crescimento de Bi_2Se_3 em silício

Neste capítulo são apresentadas as estratégias empregadas e os resultados da eletrodeposição de filmes de Bi_2Se_3 em substratos de silício e a avaliação da estabilidade no sinal de fotocorrente.

6.1 Introdução

Bi_2Se_3 é um semicondutor do tipo-n e pode ser encontrado nas estruturas cristalinas romboédrica (r- Bi_2Se_3) e ortorrômbica (o- Bi_2Se_3), sendo considerado promissor para aplicações em sistemas de conversão de energia [13, 42, 64, 73, 74, 106, 107]. Devido às propriedades de isolante topológico, r- Bi_2Se_3 tem sido objeto de estudo para aplicações em computação quântica e spintrônica [23, 25]. O arranjo estrutural de o- Bi_2Se_3 , por sua vez, favorece a existência de baixa densidade de ligações pendentes e defeitos superficiais, tornando-se promissor para dispositivos fotossensíveis e termoeletrônicos, podendo apresentar diferentes valores de *gaps* de energia (em torno de 0.91-2,25 eV) [12, 16–19].

Apesar das interessantes propriedades e características do o- Bi_2Se_3 , como *gap* óptico e estrutura cristalina, existem poucos trabalhos na literatura que reportam sua síntese ou elaboração de dispositivos. Trabalhos envolvendo o- Bi_2Se_3 , como os descritos por Tumelero *et al.* (2016) [12], Souza *et al.* [46], Ahmed *et al.* [51] e Luo *et al.* [96], abordam discussões que envolvem a avaliação dos parâmetros de deposição dos filmes, destacando sua influência nas características e propriedades físicas. Estas abordagens são de fundamental importância para prospecção de novas aplicações do o- Bi_2Se_3 . Entretanto, estes estudos não apresentam uma investigação da influência do eletrólito nas propriedades morfológicas, estrutura cristalina e *gap* de energia, bem como a influência destas propriedades na aplicação em dispositivos fotossensíveis. Tais propriedades possuem forte impacto no sinal de fotocorrente observado a partir de testes fotoeletroquímicos. Nessa perspectiva, neste capítulo são reportados os resultados acerca da eletrodeposição de filmes de Bi_2Se_3 em substratos de Si utilizando dois eletrólitos com diferentes concentrações de precursores, com a finalidade de analisar sua influência na morfologia, estrutura cristalina e valor

de *gap* de energia na performance dos filmes em testes fotoeletroquímicos.

6.2 Crescimento dos filmes

Os filmes de Bi_2Se_3 foram crescidos no modo potenciostático utilizando dois eletrólitos com diferentes concentrações e potenciais de deposição. Os eletrólitos utilizados são nomeados de eletrólito de referência (descrito na Seção 4.2) e eletrólito G, composto por 0,90 mM de SeO_2 , 0,30 mM de Bi_2O_3 e 0,6 M de HClO_4 . A escolha do eletrólito G é descrita na Seção 6.3. Os filmes crescidos com estes dois eletrólitos são nomeados de amostra de referência e amostra G. Todas as deposições foram realizadas com os eletrólitos aquecidos à 60 ± 1 °C e sob agitação de 60 rpm utilizando um agitador magnético. Substratos de silício (Si) tipo-n monocristalino (100) com resistividade de 2-6 $\Omega\cdot\text{cm}$ foram utilizados.

6.3 Resultados e discussão

Escolha do eletrólito G

Com a finalidade de obter filmes de Bi_2Se_3 , foram realizadas deposições com o eletrólito de referência no potencial de $-0,40 V_{ECS}$. No entanto, foram obtidos filmes com estequiometria fora do valor ideal ($\text{Se}:\text{Bi}=1,50$), apresentando valores de razão K em torno de $1,67 \pm 0,08$ (Se : 62,25 % e Bi :37,50 %), correspondendo ao crescimento de filmes com maior concentração de selênio. Nesse sentido, com o intuito crescer filmes com estequiometria o mais próximo possível do valor ideal e com boa aderência, foram adotadas duas metodologias: i) redução na concentração de Se do eletrólito de referência e ii) uso de eletrólitos com diferentes concentrações de selênio, bismuto e do ácido utilizado. Estes eletrólitos são listados na Tabela 6.1. Para o crescimento dos filmes nestes eletrólitos, ensaios de deposição em diferentes potenciais ($-0,35 V_{ECS}$; $-0,40 V_{ECS}$; $-0,45 V_{ECS}$ e $-0,50 V_{ECS}$) foram executados. Adicionalmente, os valores de *gap* de energia para estas amostras foram estimados. A estequiometria dos filmes e os respectivos valores de *gap* em função dos eletrólitos das metodologias i) e ii) são apresentados na Figura 6.1.

De acordo com a Figura 6.1a, é possível observar que a razão $K_{\text{Se:Bi}}$ para os filmes crescidos com os eletrólitos A, B e C não apresentam variação linear da estequiometria conforme diminuição da concentração de SeO_2 . Neste caso, foram obtidos filmes com razão $K_{\text{Se:Bi}}$ inferiores à 1,40, que indicam a formação de depósitos ricos em bismuto. Apesar do comportamento não linear da estequiometria em relação aos diferentes eletrólitos, é possível observar uma dependência linear das razão $K_{\text{Se:Bi}}$ em função dos potenciais de deposição para o eletrólito A (indicado pelas setas na vertical). Por outro lado, observa-se um aumento linear do *gap* de energia para crescimentos nos potenciais de $-0,45$ e $-0,5 V_{ECS}$ (Figura 6.1b). Vale destacar que as deposições utilizando o eletrólitos B e C nos

Tabela 6.1: Eletrólitos utilizados para ajuste da estequiometria.

Eletrólito	SeO ₂ (mM)	Bi ₂ O ₃ (mM)	HClO ₄ (M)
Referência	1,50	0,50	1
i	A	1,35	0,50
	B	1,27	0,50
	C	0,90	0,50
ii	D	1,35	0,45
	E	1,20	0,40
	F	1,05	0,35
	G	0,90	0,30

Legenda: Eletrólitos com diferentes concentrações dos precursores utilizados para ajuste da estequiometria dos filmes crescidos em Si.

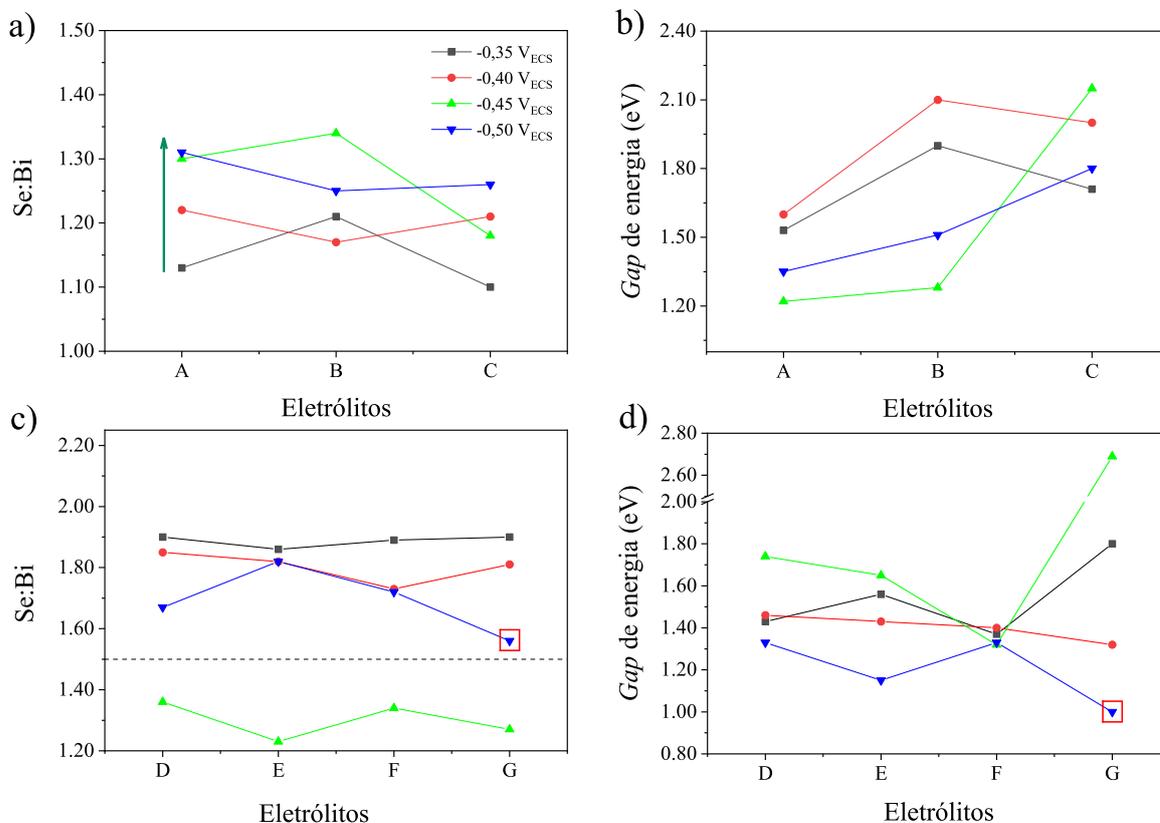
Fonte: Autor (2024).

potenciais de -0,45 e -0,50 V_{ECS} não apresentaram boa aderência.

Devido à estequiometria dos filmes crescidos com os eletrólitos A, B e C não estarem em torno do valor esperado ($K_{Se:Bi}=1,50$), foram realizadas deposições em eletrólitos com menor concentração dos precursores (metodologia ii) em relação. De acordo com a Figura 6.1c, é possível observar que as deposições utilizando os eletrólitos D, E, F e G no potencial de -0,35 V_{ECS} apresentaram elevado valor da razão $K_{Se:Bi}$, com valor aproximadamente constante em torno de $1,90 \pm 0,04$. Em contraste, os crescimentos realizados no potencial de -0,40 V_{ECS} promoveram a formação de filmes com razão $K_{Se:Bi}$ variando entre 1,70 e 1,85 e com valor de *gap* aproximadamente constante (ver Figura 6.1d), enquanto filmes ricos em Bi (Se:Bi variando de 1,23 até $1,36 \pm 0,05$) foram obtidos nas deposições à -0,45 V_{ECS} , respectivamente. Os crescimentos realizados nos potencial de -0,45 V_{ECS} não apresentaram boa aderência, embora tenham exibido recobrimento completo do substrato.

Os filmes depositados à -0,50 V_{ECS} , de maneira similar aos outros potenciais, não apresentaram variação linear em relação à redução das concentrações do eletrólito. No entanto, as deposições com o eletrólito G no potencial mais negativo apresentaram razão $K_{Se:Bi}$ em torno de $1,56 \pm 0,09$, correspondendo a um valor de estequiometria próximo do desejado. O valor de *gap* deste filme foi estimado como sendo de $1,00 \pm 0,05$ eV, sendo o menor valor em relação às demais deposições, conforme ilustrado na Figura 6.1d. Por indicar resultados mais promissores em relação aos parâmetros de estequiometria e *gap* de energia, as amostras depositadas empregando o eletrólito G no potencial de -0,50 V_{ECS} foram escolhidas para dar continuidade nas caracterizações e análises como comparativo em relação aos filmes crescidos com o eletrólito de referência. Os resultados destas caracterizações são apresentados nas próximas seções.

Figura 6.1: Variações da razão Se:Bi (at% Se/atm% Bi) e valor de *gap* de energia dos filmes.



Legenda: Em Variações da razão $K_{Se:Bi}$ dos filmes crescidos utilizando as metodologias i) e ii) (ver Tabela 6.1) em a) e c). A seta vertical em a) corresponde ao aumento dos potenciais de deposição em relação à estequiometria. Em c), a linha horizontal (pontilhada) corresponde ao valor ideal da estequiometria do Bi_2O_3 . Em b) e d) são apresentados os valores de *gap* de energia para os respectivos filmes.

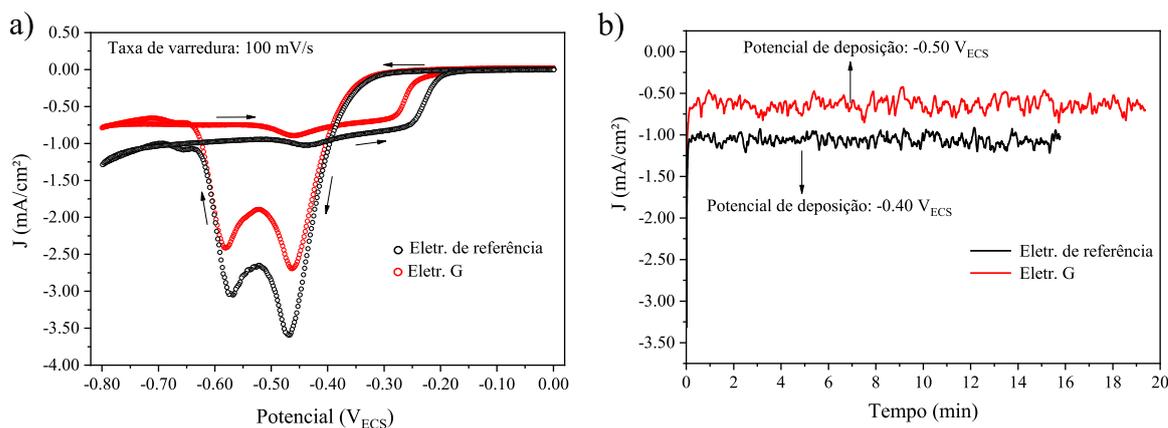
Fonte: Autor (2024).

6.3.1 Comportamento eletroquímico dos eletrólitos em Si

Os voltamogramas obtidos para os eletrólitos de referência e G, bem como os transientes de corrente de deposição são apresentados na Figura 6.2. Em 6.2a é possível observar a presença de dois picos intensos em torno de $-0,45$ e $-0,58 V_{ECS}$ em ambos os eletrólitos. Estes picos são atribuídos às reduções dos íons de Bi^{3+} e Se^{4+} , estando de acordo com os resultados reportados na literatura [12, 46, 51]. Também são observados picos adicionais de baixa intensidade em torno de $-0,44$ e $-0,66 V_{ECS}$, associados às reduções adicionais de selênio em outras formas de ânions, conforme observado nos trabalhos de Tumelero *et al.* [12] e Souza *et al.* [46]. A diminuição da densidade de corrente observada no eletrólito G pode ser atribuída à baixa concentração dos sais no eletrólito, que diminuem a taxa de deposição, como esperado. Como pode ser observado na Figura 6.2b, a densidade de corrente média do filme depositado com o eletrólito G foi de $-0,62 \text{ mA/cm}^2$, e cerca de 20

minutos foram necessários para atingir a carga de 0,50 C. Por outro lado, a densidade de corrente média para a deposição realizada com o eletrólito de referência foi mais elevada ($-1,05 \text{ mA/cm}^2$) e um menor tempo (15 min) foi necessário para a deposição da carga desejada.

Figura 6.2: Voltamogramas e transientes de deposição dos filmes de seleneto de bismuto.



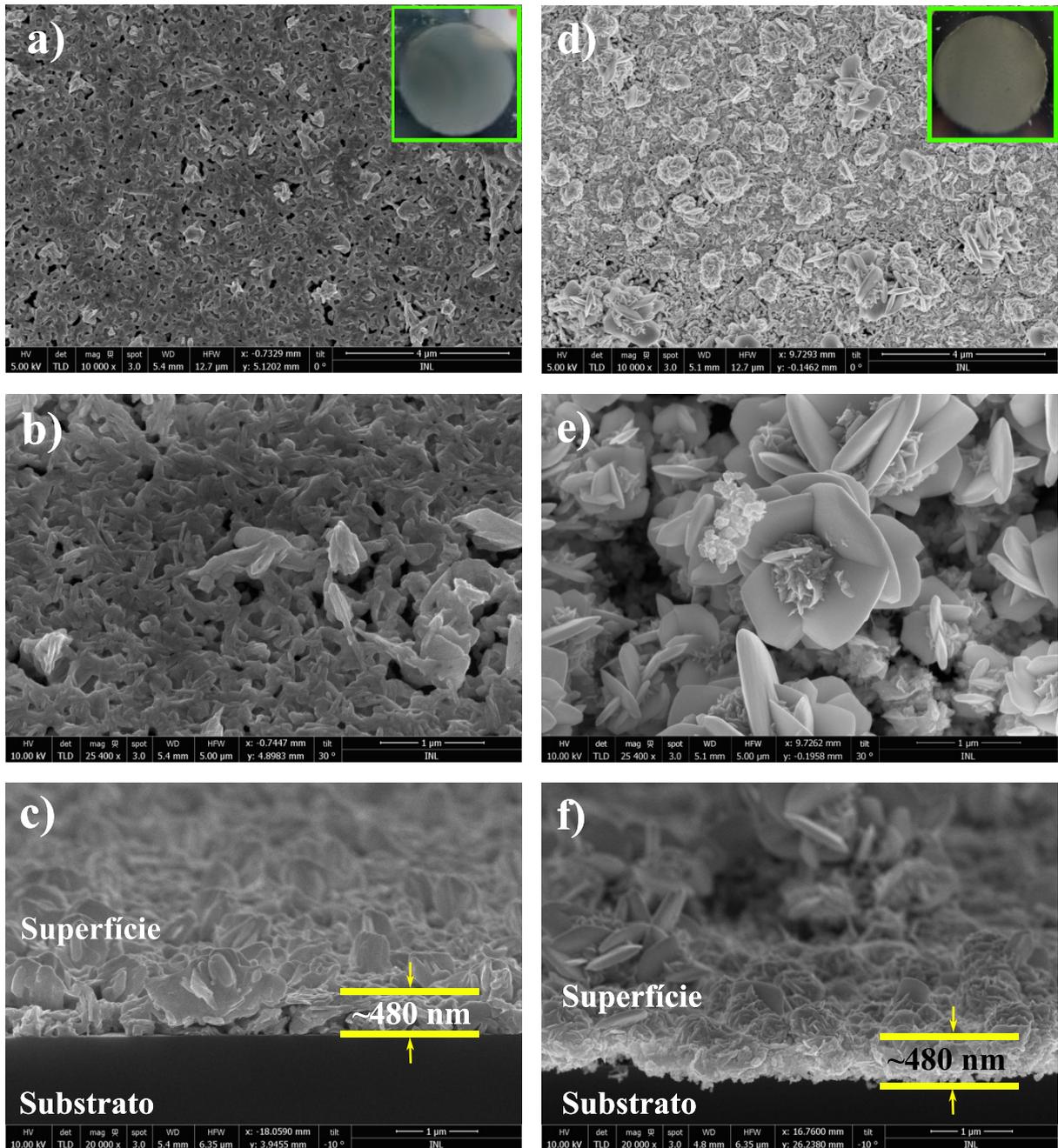
Legenda: Em a) são apresentados os voltamogramas dos eletrólitos de referência (curva em preto) e G (curva em vermelho). Os transientes de corrente de deposição são apresentados em b).

Fonte: Autor (2024).

6.3.2 Caracterização Morfológica

A morfologia dos filmes de Bi_2Se_3 crescidos com os dois eletrólitos foi analisada por MEV e os resultados são apresentados na Figura 6.3. Diferentes características foram observadas para estes filmes: o crescimento da amostra de referência (ver Figura 6.3a-b) exibiu morfologia compacta, com grãos semelhantes à espículas e boa uniformidade, enquanto a amostra G (Figuras 6.3d-e), apresentou aparência mais rugosa com grãos semelhantes à flores (*flower-like*) e, conseqüentemente, maior área de superfície. As imagens de seção transversal (Figuras 6.3c e 6.3f) indicam que o crescimento da amostra de referência ocorre uniformemente, resultando na formação de um filme com espessura em torno de 480 nm, enquanto na amostra G os grãos do tipo flores crescem sobre uma camada rugosa com $\approx 480 \text{ nm}$. As imagens digitais dos filmes são apresentadas no canto superior direito das Figuras 6.3a e 6.3d. A imagem ótica da amostra de referência (canto superior direito da Figura 6.3a) indica o crescimento de filmes com aparência espelhada, diferentemente da amostra G (canto superior direito da Figura 6.3d) que apresentou aspecto opaco. Estas diferenças óticas podem ser relacionadas ao perfil morfológico de cada amostra, sugerindo que filmes mais compactos apresentam aspecto mais espelhado, ao passo que grãos do tipo flores corresponde ao crescimento de filmes opacos.

Figura 6.3: Imagens de MEV-FEG da morfologia e imagens óticas dos filmes de Bi_2Se_3 .



Legenda: As imagens da superfície da amostra de referência são apresentadas em a) e b) enquanto da amostra G é exposta em d) e e). No canto superior direito de a) e d) são ilustradas as imagens digitais dos filmes. As imagens de seção transversal das amostras são apresentadas em c) e f).

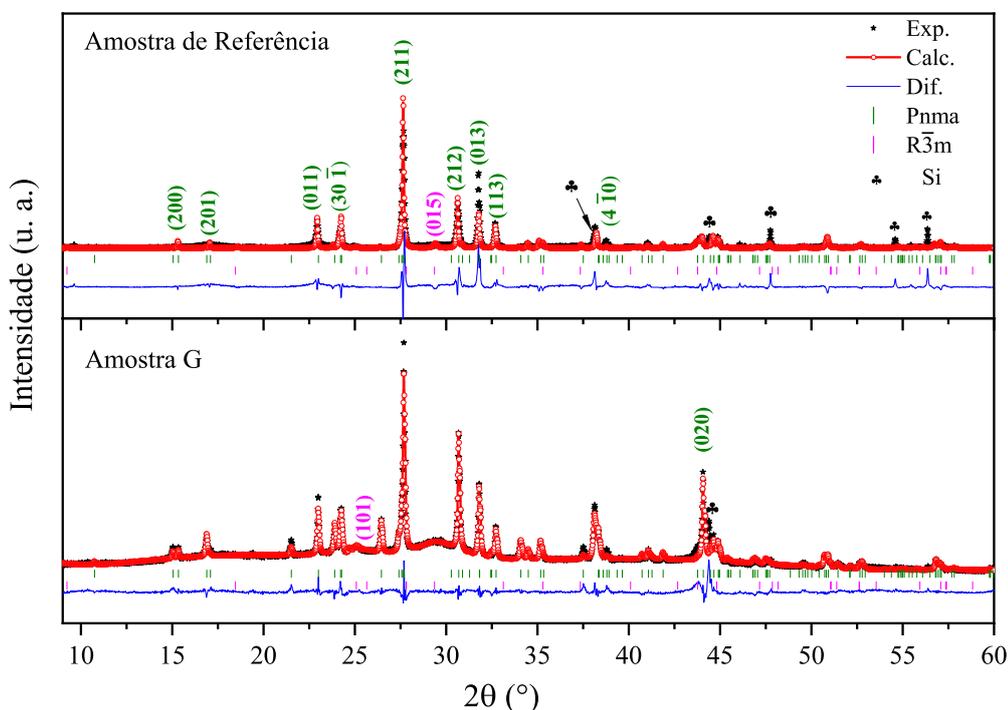
Fonte: Autor (2024).

6.3.3 Caracterização Estrutural

Difração de raios-X

A estrutura cristalina dos filmes de Bi_2Se_3 crescidos com os eletrólitos de referência e G foi determinada a partir de medidas de difração de raios-X, e os difratogramas são apresentados na Figura 6.4. Os difratogramas exibem picos intenso em $22,9^\circ$, $27,6^\circ$, $30,6^\circ$ e $31,7^\circ$, associados aos planos (011), (211), (212) e (013) da estrutura ortorrômbica (ICSD - n^o 6117093). São observados picos de baixa intensidade ($25,1^\circ$ e $29,2^\circ$), mais visíveis na amostra G. Estes picos estão relacionados com reflexões dos planos (101) e (015) da estrutura r- Bi_2Se_3 (ICSD - n^o 42545). Também é possível observar um pico proeminente em torno de 44° na amostra G, que corresponde ao plano de reflexão (020) da estrutura o- Bi_2Se_3 . A elevada intensidade relativa desta reflexão em comparação com a amostra de referência pode indicar que a amostra G exibe textura cristalina ao longo da direção [100], que é consistente com resultados previamente descritos na literatura [51, 96]. Os parâmetros de rede e o percentual de fases presentes nas amostras foram estimados por meio do refinamento de Rietveld e são descritos na Tabela 6.2.

Figura 6.4: Difratogramas dos filmes crescidos sobre Si.



Legenda: Difratogramas obtidos (Exp.) para as amostras de referência (gráfico superior) e G (gráfico inferior). O ajuste (Calc.) foi obtido por refinamento de Rietveld, bem como a diferença (Dif.) entre os dados calculados e experimentais (azul). As posições dos picos das estruturas o- Bi_2Se_3 e r- Bi_2Se_3 são apresentados pelos traços verticais (em verde e rosa).

Fonte: Autor (2024).

Tabela 6.2: Percentual de fases e parâmetros de rede das amostras.

Esta tese		Cartões ICSD
Amostra de referência	Amostra G	
<i>Pnma</i>		
Percentual (wt%): 95	Percentual (wt%): 92	n ^o 617093
a: 11,84 Å	a: 11,82 Å	a: 11,83 Å
b: 04,11 Å	b: 04,11 Å	b: 04,09 Å
c: 11,58 Å	c: 11,59 Å	c: 11,62 Å
Volume (Å ³):563,79	Volume (Å ³): 563,48	Volume (Å ³): 555,28
<i>R$\bar{3}$m</i>		
Percentual (wt%): 5	Percentual (wt%): 8	n ^o 42545
a = b: 04,13 Å	a = b: 04,44 Å	a=b: 04,14 Å
c: 28,69 Å	c: 28,63 Å	c: 28,64 Å
Volume (Å ³): 424,87	Volume (Å ³): 426,05	Volume (Å ³): 425,67

Legenda: Percentual de fases e parâmetros de rede da estrutura cristalina das amostras de referência e G, obtidos a partir do refinamento de Rietveld, bem como os dados dos cartões cristalográficos da base de dados ICSD.

Fonte: Autor (2024).

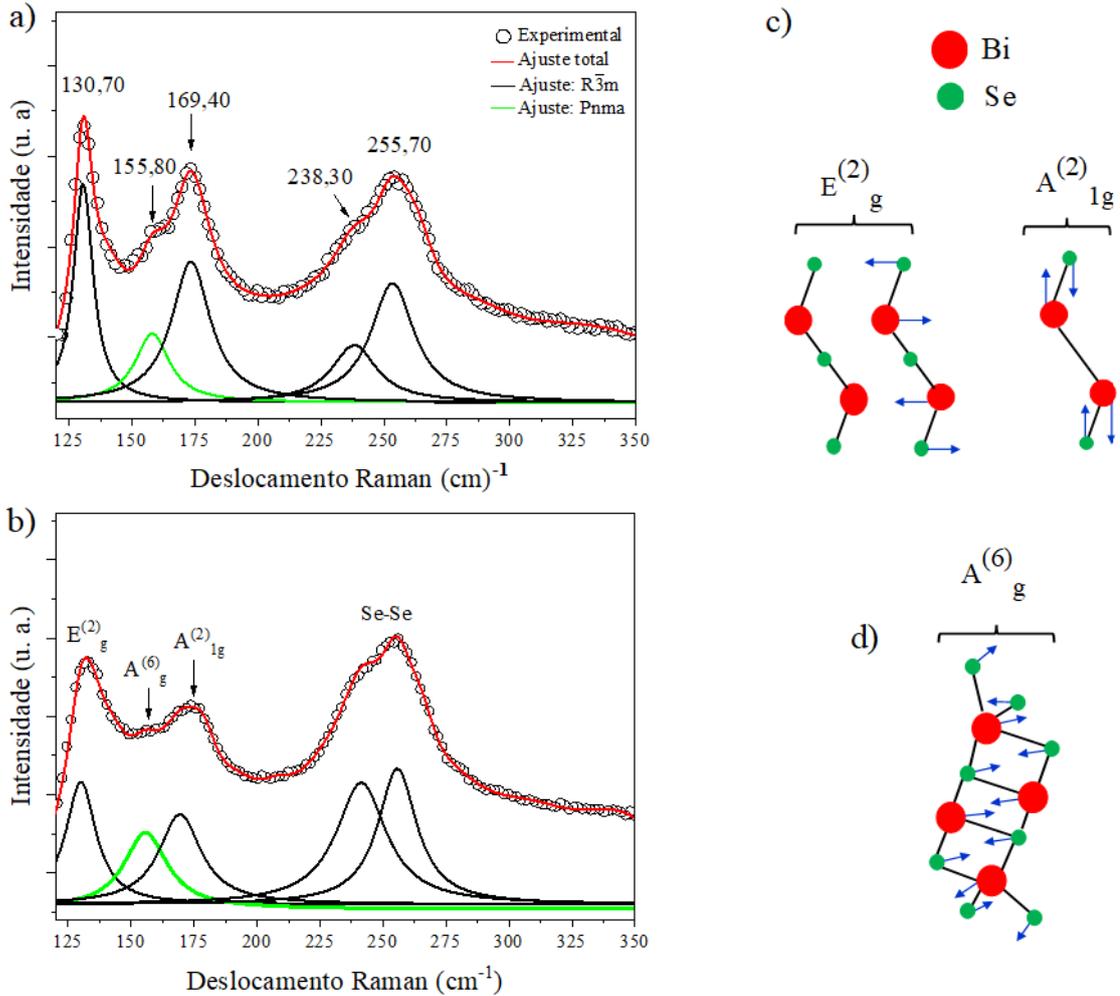
De acordo com os difratogramas apresentados na Figura 6.4 e os resultados do refinamento reunidos na Tabela 6.2, pode-se concluir que os filmes de seleneto de bismuto são compostos majoritariamente pela estrutura ortorrômbica (95% para a amostra de referência e 92% para a amostra G), com os parâmetros de rede possuindo boa correspondência em relação aos cartões cristalográficos. A estimativa do tamanho médio de cristalito foi realizada por meio da equação de Scherrer (4.1), e indicou valores de 55 nm para a amostra de referência e 64 nm para a amostra G.

Espectroscopia Raman

Para a identificação dos modos vibracionais das amostras de referência e G, espectros Raman foram obtidos e analisados, cujos resultados são apresentados na Figura 6.5, com as respectivas deconvoluções obtidas a partir do ajuste com funções lorentzianas. De acordo com as Figuras 6.5a e Figuras 6.5b, é possível observar a presença de cinco bandas no intervalo de frequências analisadas. As duas primeiras bandas, centradas em 130,70 e 169,40 cm⁻¹, podem estar associados aos modos vibracionais B_{1g}¹ e B_{2g}² da estrutura ortorrômbica do Bi₂Se₃, como relatado nos resultados descritos por Souza *et al.* (2023) [11]. Bandas nestas posições também podem ser associadas aos modos vibrações E_g² e A_{1g}² [51,56,97,108–114], os quais estão relacionados à fase hexagonal da estrutura r-Bi₂Se₃,

e apresentam maior intensidade relativa em relação aos modos B_{1g}^1 e B_{2g}^2 , da estrutura ortorrômbica. As representações dos modos E_g^2 e A_{1g}^2 são ilustradas na Figura 6.5c. O modo vibracional E_g^2 corresponde à simetria de flexão no plano, enquanto A_{1g}^2 corresponde a simetria de estiramento fora do plano relacionado à vibração de átomos de Se e Bi em direções opostas [113].

Figura 6.5: Espectros Raman das amostras de referência e G.



Legenda: Espectros Raman dos filmes e os ajustes em relação à fase romboédrica e ortorrômbica das amostras de referência a) e G b). Em c) são ilustrados os modos vibracionais E_g^2 e A_{1g}^2 .
 Fonte: Autor (2024).

Na Tabela 6.3 são indicados alguns modos vibracionais (E_g^2 e A_{1g}^2) e posições (em cm^{-1}) observadas neste trabalho em comparação com resultados teóricos e experimentais, incluindo dados de filmes de Bi_2Se_3 eletrodepositados encontrados na literatura.

Uma banda de baixa intensidade pode ser observada em $155,80 \text{ cm}^{-1}$. O surgimento desta banda pode estar relacionado com o modo vibracional A_{1g}^3 , associado a geração de fônons no *bulk* com simetria A_{2u} [56, 110, 112] ou, provavelmente, assinatura dos modos

Tabela 6.3: Modos vibracionais do seleneto de bismuto.

Modo vibracional	Posição teórica	Esta tese	Eletrodeposição [46, 51, 97, 108]	Outras técnicas [56, 109–114, 117]
	[115, 116]			
$E_g^{(2)}$	137,60 e 130,70	130,70	128,00-132,00	129,00-136,30
$A_{1g}^{(2)}$	171,00	169,40	170,00-177,00	172,00-179,10
$B_{1g}^{(1)}$	130,70	-	-	-
$B_{2g}^{(2)}$	169,20	-	-	-

Legenda: Relação dos modos vibracionais do seleneto de bismuto comparados com valores teóricos e experimentais.

Fonte: Autor (2024).

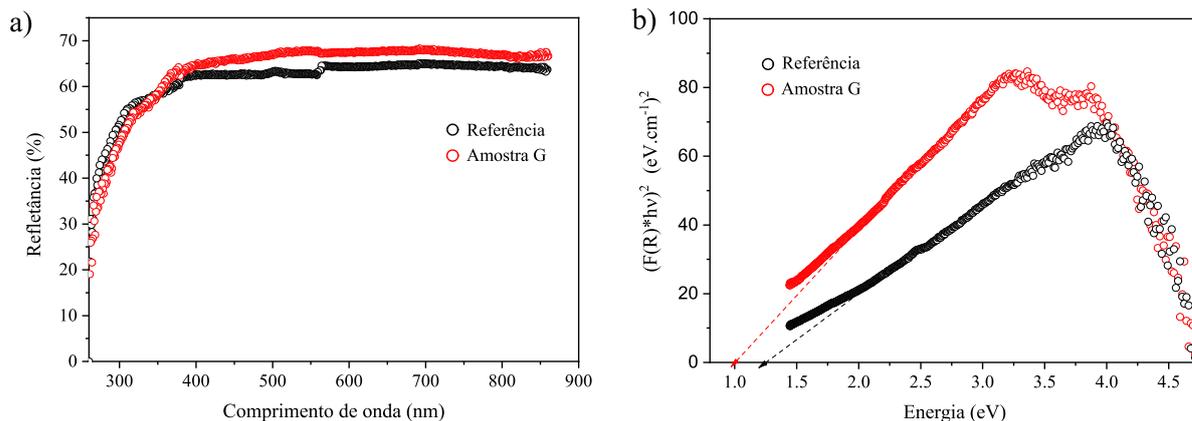
A_g^6 da estrutura ortorrômbica (ver Figura 6.3d), que também foram observados em trabalhos experimentais [46, 51, 97] e teóricos [11]. Foram identificadas duas regiões alargadas, centradas em 238,30 e 255,70 cm^{-1} . A banda centrada em 255,70 cm^{-1} pode ser atribuída à vibrações de ligações Se-Se do topo da fase hexagonal do r-Bi₂Se₃, similar aos resultados reportados por Souza *et al.* [46] e Rasin *et al.* [51]. Já a região de baixa intensidade em torno de 238,30 cm^{-1} pode estar associada com a presença de ligações Se-Se desorganizadas no material, que também foram observadas em estudos de caracterização em complexos de Se, descritos por Li *et al.* [118] e Baganich *et al.* [119]. Neste caso, características dessa natureza podem estar associadas com a baixa cristalinidade da fase hexagonal, como indicado nas medidas de difração de raios-X.

6.3.4 Caracterização Óptica

Os valores de *gap* de energia das amostras foram determinado por medidas de refletância difusa (descrito na Seção 4.4) e os resultados são apresentados na Figura 6.6. Ambas as amostras apresentaram elevada refletividade para comprimentos de onda acima de 370 nm e redução acentuada para comprimentos de onda abaixo de 320 nm (Figura 6.6a). Os valores de *gap* foram estimados em $1,00 \pm 0,05$ eV para a amostra G e de $1,27 \pm 0,06$ eV para a amostra de referência (ver Figura 6.6b), usando o método de Kubelka-Munk (equação 4.2). Estas diferenças nos valores de *gap* óptico podem estar associadas com as variações no tamanho de cristalito das amostras, possuindo correlação inversa entre as duas grandezas, ou seja, *gap* mais altos foram observados para a amostra com menor tamanho de cristalito. A relação inversa entre *gap* de energia e o tamanho de cristalito estão geralmente associadas com o efeito de confinamento quântico [120]. Vale destacar que o efeito de confinamento quântico já foi observado em r-Bi₂Se₃, possuindo raio de Bohr do éxciton em torno de 21,80 nm [121]. No entanto, não foram encontrados trabalhos na literatura que descrevessem o raio de Bohr do éxciton para o-Bi₂Se₃. Por outro lado, o isomorfo Bi₂S₃, que pertence à mesma família do o-Bi₂Se₃, apresenta raio

de Bohr de ≈ 24 nm. Ahmed *et al.* (2018) estimaram o raio de Bohr para uma amostra de Bi_2Se_3 contendo uma mistura das estruturas ortorrômbica e romboédrica, e obtiveram o valor de 52,3 nm [56], que está próximo dos tamanhos de cristalito aqui apresentados. Logo, efeitos de confinamento quântico poderiam explicar as diferenças nos valores de *gap* nestas amostras.

Figura 6.6: Propriedades ópticas dos filmes eletrodepositados em Si.



Legenda: Medidas de refletância em a) e *plot* de Kubelka-Munk em b).

Fonte: Autor (2024).

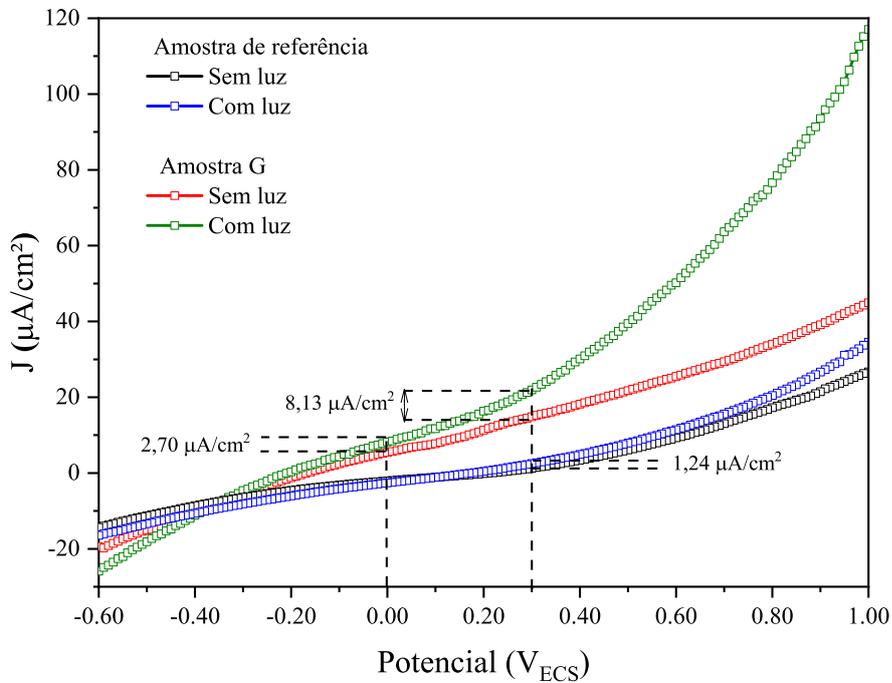
O valor de *gap* observado na amostra G de 1 eV pode abrir novas possibilidades de aplicação a partir do ajuste dos parâmetros de deposição e concentração dos precursores no eletrólito. Estes valores confirmam a natureza semicondutora dos filmes de Bi_2Se_3 eletrodepositados, que é consistente com a formação da estrutura ortorrômbica, indicada anteriormente pelos difratogramas, e de acordo com os valores previamente reportados na literatura [12]. Os valores de *gap* de energia aqui determinados, constituem uma importante propriedade física que pode ser explorada em outras aplicações. Como uma vantagem adicional, devido ao fato destas amostras terem sido crescidas em substratos de Si, os filmes podem ser facilmente integrados em dispositivos microeletrônicos e fotosensíveis.

6.3.5 Medidas Fotoeletroquímicas

Para analisar o sinal da fotoatividade das amostras, medidas fotoeletroquímicas foram realizadas, conforme apresentado na Seção 4.4 do capítulo 4. A fotoatividade dos filmes foi monitorada por meio da obtenção de curvas da densidade de corrente (J) em função do potencial (V_{ECS}) (também conhecidas de voltamogramas de varredura linear). Na Figura 6.7 são representadas as curvas J vs V_{ECS} de -0,60 até 1,00 V_{ECS} para as amostras de referência e G, com e sem a incidência de luz. As medidas realizadas com a amostra de

referência não apresentaram diferenças significativas na forma relativa da curva nas medidas com e sem luz para potenciais menores que $0,30 V_{ECS}$. Para potenciais maiores que $0,30 V_{ECS}$, observa-se uma mudança acentuada no comportamento da medida realizada sob iluminação, que apresentou diferença de $\approx 1,24 \mu A/cm^2$ no potencial de $0,30 V_{ECS}$ em relação à medida realizada sem luz. Nota-se que a amostra G apresentou maior ganho na corrente para potenciais positivos na condição de iluminação em relação às medidas realizadas sem luz, com uma diferença de $\approx 2,70 \mu A/cm^2$ e $8,13 \mu A/cm^2$ nos potencial de $0 V_{ECS}$ e $0,30 V_{ECS}$, por exemplo, bem como elevados valores de densidade de corrente (em torno de $120 \mu A/cm^2$) no potencial de $1 V_{ECS}$.

Figura 6.7: Voltamogramas de varredura linear das amostras de referência e G, com e sem incidência de luz.



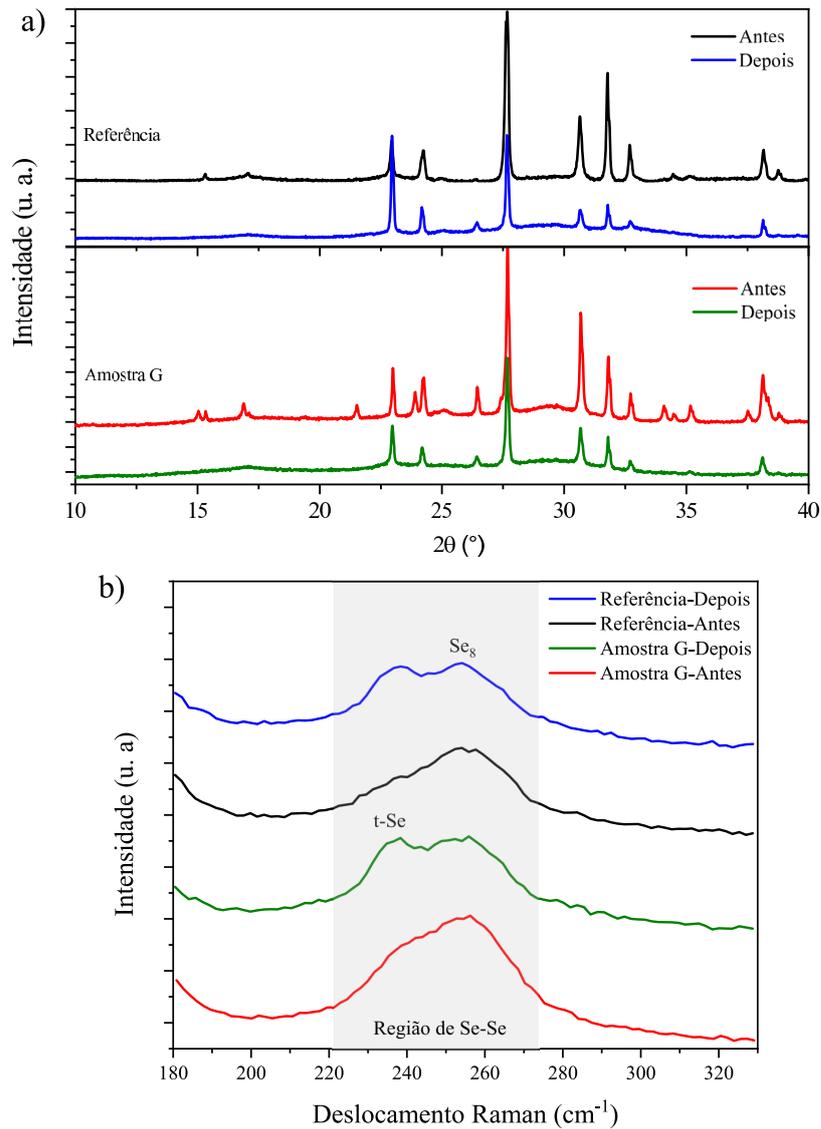
Legenda: Comparação do comportamento da densidade de corrente em função da varredura de potencial no intervalo de $-0,60$ e $1,00 V_{ECS}$ das amostras nas condições com e sem incidência de luz. As linhas tracejadas indicam as diferenças nas densidades de corrente para os potenciais de 0 e $0,30 V_{ECS}$.

Fonte: Autor (2024).

Após a obtenção das curvas J vs V_{ECS} , novas medidas de difração de raios-X foram realizadas com o intuito de verificar a degradação da estrutura cristalina dos filmes. Estes difratogramas são apresentados na Figura 6.8a. Nesse sentido, é possível observar que os picos característicos do $o\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ são preservados, embora as intensidades relativas sejam reduzidas após as medidas fotoeletroquímicas. Esta redução na intensidade pode ser atribuída à degradação de ligações contendo Se na superfície dos filmes, conforme observado nos espectros Raman da região característica das ligações Se-Se da Figura 6.8b.

Como mencionado anteriormente, a banda alargada em torno de 255 cm^{-1} corresponde às vibrações das ligações Se-Se da estrutura do Bi_2Se_3 , enquanto o surgimento de um “ombro” em 136 cm^{-1} pode ser associado com o modo de alongamento simétrico do selênio trigonal (t-Se) [118,122], corroborando com as análises de DRX realizadas após as medidas de varredura linear.

Figura 6.8: Difratomogramas e espectros Raman das amostras após a realização de medidas de varredura linear com exposição à luz.



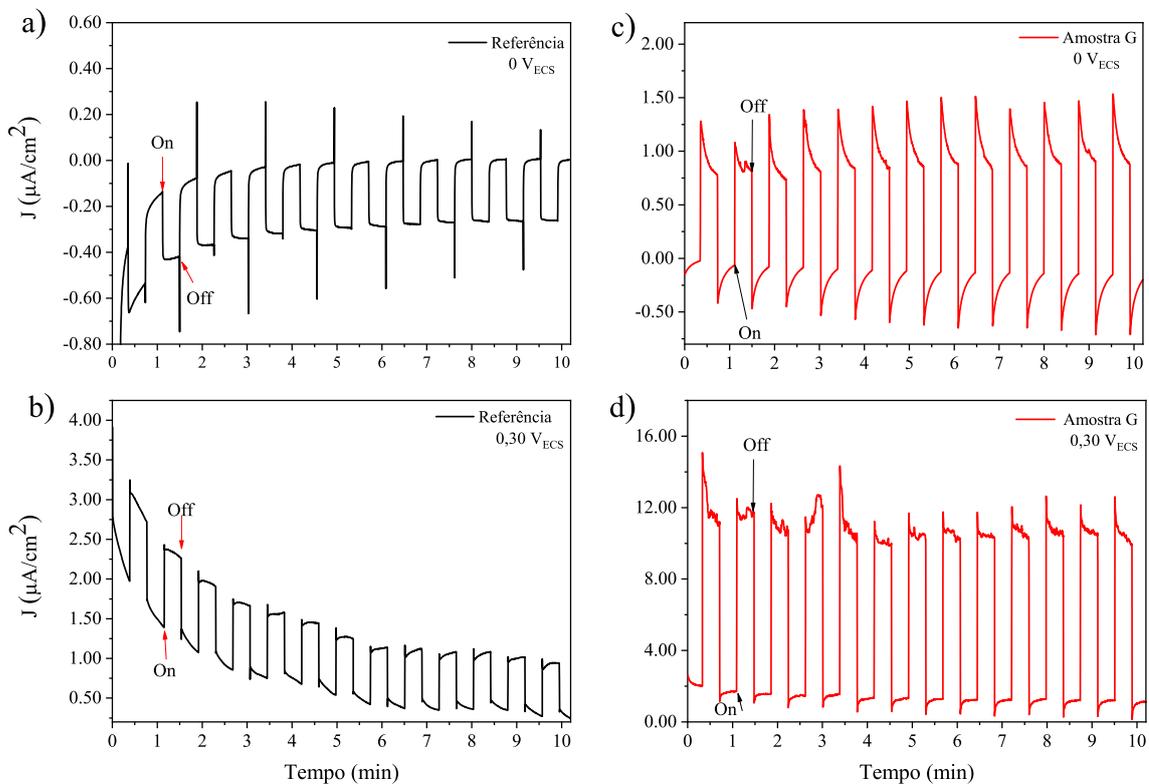
Legenda: Difratomogramas a) e espectros Raman b) obtidos para as amostras de referência e G. Em b), a região em cinza corresponde às faixas de frequências de vibrações características das ligações entre selênios.

Fonte: Autor (2024).

Com a finalidade de investigar a magnitude e a estabilidade do sinal de fotocorrente

dos filmes de Bi_2Se_3 , foram realizadas medidas de transientes de fotocorrente (TFCs) com tempo de exposição de 20 segundos (*On/Off*), cujos resultados são apresentados na Figura 6.9. Os termos *On* e *Off* correspondem aos períodos em que o sistema está sob iluminação e sem luz (controle realizado pelo modulador), respectivamente. Quando a luz é chaveada para o estado *On*, um pico no sinal de corrente é observado, indicando a separação instantânea de cargas fotogeradas (pares elétron-buracos) na região de carga espacial. O comportamento anódico deste pico é característico de semicondutores do tipo-n [68, 71, 72], conforme discutido na seção 2.5.

Figura 6.9: Transientes de fotocorrente em diferentes potenciais.



Legenda: Comparação do comportamento dos transientes de fotocorrente em diferentes potenciais aplicados (0 e 0,30 V_{ECS}) nas amostras de referência (a e b) e G (c e d).

Fonte: Autor (2024).

Nota-se que a amostra de referência apresentou fotocorrente catódica à 0 V_{ECS} (Figura 6.9a) com amplitude média de $-0,27 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Este comportamento catódico pode estar associado ao fato de que as reações de redução na interface ESC são mais eficientes do que as reações de oxidação no potencial de 0 V_{ECS} [123]. Este mecanismo, também conhecido como “chaveamento fotoeletroquímico” [123–127] (do inglês *photoelectrochemical photocurrent switching*), pode ser dependente: 1) dos potenciais estabelecidos na interface eletrólito-semicondutor; 2) dos comprimentos de onda e intensidade da radiação incidente; 3) da morfologia do filme e 4) disponibilidade de espécies aceitadoras e doadoras (par RE-

DOX) no eletrólito [123]. Vale ressaltar que o chaveamento de fotocorrente é um fenômeno já descrito na literatura. No entanto, não foram encontrados trabalhos que descrevem este comportamento para filmes de o-Bi₂Se₃ crescidos nas condições realizadas nesta tese.

A amostra G, por sua vez, apresentou fotocorrente anódica no potencial de 0 V_{ECS} (ver Figura 6.9c), com amplitude de 1,12 μA/cm², podendo ser atribuído ao movimento buracos para a interface Bi₂Se₃/eletrólito para carregar a capacitância de carga espacial e promovendo a geração de oxigênio, enquanto os elétrons fotoexcitados são direcionados para o circuito externo, sendo característico de um semiconductor do tipo-n [68, 71, 72]. Para o potencial de 0,30 V_{ECS}, a amostra G apresentou maior fotocorrente, em torno de 10 μA/cm² em comparação com a amostra de referência (0,90 μA/cm²), conforme apresentado nas Figuras 6.9b e d. A diferença no sinal de fotocorrente entre as duas amostras pode ser atribuída a elevada densidade de defeitos superficiais causados devido a maior disponibilidade de selênio na composição química da amostra de referência ou pelo fato da amostra G ter apresentado maior área superficial. Estes resultados são condizentes com os valores reportados na literatura para testes fotoeletroquímicos realizados em outros sistemas com Bi₂Se₃ [45, 74, 128].

Apesar das diferenças nas amplitudes do sinal de fotocorrente, os dois conjuntos de amostras apresentaram boa estabilidade no sinal de coletado. O comportamento de decaimento nos transientes da amostra G indica que esta atinge um estado estacionário mais rápido em relação à amostra de referência. A tendência no comportamento da corrente escura pode estar relacionada com a estabilidade do gradiente das espécies iônicas no eletrólito, pois apresenta um padrão bem definido para cada amostra. Os valores das amplitudes nos transientes de fotocorrente apresentados correspondem aos primeiros resultados de amostras de o-Bi₂Se₃ sobre a iluminação padrão AM1.5G.

6.4 Considerações parciais

A caracterização óptica das amostras indicou menor *gap* de energia para a amostra crescida utilizando o eletrólito de menor concentração (G) no potencial de $-0,50 V_{ECS}$ em relação aos filmes crescidos com o eletrólito de referência. As amostras de referência apresentaram morfologia mais compacta e uniforme, ao passo que a amostra G demonstrou aspecto mais granular, porém com estequiometria mais próxima do esperado. As caracterizações estruturais sugerem a presença de uma mistura de fases, com a estrutura ortorrômbica majoritária, tendo boa correspondência com os trabalhos da literatura. Foi observado um comportamento catódico nas medidas de fotocorrente da amostra de referência quando aplicado um potencial de $0 V_{ECS}$, diferentemente da amostra G, que apresentou comportamento anódico. Um aumento significativo na amplitude dos sinais de fotocorrente foi observado para a amostra G no potencial de $0,30 V_{ECS}$, sugerindo a influência das características morfológicas e ópticas nas medidas de fotocorrente. Os resultados de fotocorrente indicam que a abordagem utilizada é promissora para o desenvolvimento de eletrodos para aplicações em dispositivos fotossensíveis. No entanto, ajustes experimentais ainda necessitam ser realizados para o aperfeiçoamento do *setup* para minimizar perdas de sinal durante a realização das medidas de fotocorrente.

Capítulo 7

Conclusões

Na busca pela obtenção de filmes de Bi_2Se_3 com diferentes propriedades, como morfologia, estrutura cristalina e *gap* de energia, modificações nos parâmetros da eletrodeposição deste composto em substratos condutores e semicondutores foram realizados. Diferentes condições de temperatura e potenciais de deposição foram empregados para o crescimento de filmes com razão $K_{\text{Se:Bi}}$ próxima do valor ideal que o Bi_2Se_3 admite ($K_{\text{Se:Bi}}=1,50$).

Foi conduzido um estudo para avaliar a influência da temperatura do eletrólito no crescimento de filmes de Bi_2Se_3 em substratos condutores. Os filmes crescidos nesses substratos apresentaram morfologia, espessura e estrutura cristalina dependentes da temperatura do eletrólito. Os crescimentos no substrato de Au indicaram presença majoritária da estrutura ortorrômbica em relação às deposições realizadas nos substratos de Cr e ITO, com *gap* de energia em torno de 1,50 eV.

Um segundo estudo envolvendo o crescimento de filmes de Bi_2Se_3 sobre silício, utilizando diferentes eletrólitos e potenciais de deposição, também foi conduzido. Com isso, foi possível obter filmes com estequiometria próxima à ideal (razão $K_{\text{Se:Bi}}=1,50$) ajustando a concentração do eletrólito e os potenciais de deposição. Nesse estudo, filmes com estrutura cristalina majoritariamente ortorrômbica e valor de *gap* óptico de 1 eV foram obtidos. As medidas fotocorrente realizadas para estes filmes indicaram que as amostras com maior área de superfície são mais promissoras para aplicações em fotoeletroquímica. A caracterização estrutural destes filmes após as medidas de fotocorrente sugerem que sua estrutura cristalina é preservada.

De modo geral, este trabalho mostrou que filmes cristalinos de Bi_2Se_3 com estrutura majoritariamente ortorrômbica e morfologia uniforme podem ser obtidos em substratos de Au e Si por meio do ajuste da temperatura e potencial de deposição, enquanto amostras com uma mistura de fases foram obtidas nos substratos de ITO e Cr. Os filmes de Bi_2Se_3 apresentaram diferentes valores de *gap* de energia, variando de 1,00_{ITO,Si} a 1,60_{Cr,Au} eV, que corresponde à uma excelente faixa de valores para aplicações em dispositivos fotossensíveis.

Referências

- [1] Andre K Geim and Konstantin S Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3):183–191, 2007.
- [2] Vitaly L Ginzburg, Vitaly Lazarevich Ginzburg, and LD Landau. *On the theory of superconductivity*. Springer, 2009.
- [3] Alexander B Khanikaev, S Hossein Mousavi, Wang-Kong Tse, Mehdi Kargarian, Allan H MacDonald, and Gennady Shvets. Photonic topological insulators. *Nature materials*, 12(3):233–239, 2013.
- [4] Xiao-Liang Qi and Shou-Cheng Zhang. Topological insulators and superconductors. *Reviews of Modern Physics*, 83(4):1057, 2011.
- [5] Terry M Tritt and MA Subramanian. Thermoelectric materials, phenomena, and applications: a bird’s eye view. *MRS bulletin*, 31(3):188–198, 2006.
- [6] Kristie J Koski, Judy J Cha, Bryan W Reed, Colin D Wessells, Desheng Kong, and Yi Cui. High-density chemical intercalation of zero-valent copper into Bi₂Se₃ nanoribbons. *Journal of the American Chemical Society*, 134(18):7584–7587, 2012.
- [7] Tomota Nagaura, Aditya Ashok, Azhar Alowasheer, Arya Vasanth, Minsu Han, and Yusuke Yamauchi. Mesoporous semiconductive Bi₂Se₃ films. *Nano Letters*, 2023.
- [8] Hailin Peng, Wenhui Dang, Jie Cao, Yulin Chen, Di Wu, Wenshan Zheng, Hui Li, Zhi-Xun Shen, and Zhongfan Liu. Topological insulator nanostructures for near-infrared transparent flexible electrodes. *Nature chemistry*, 4(4):281–286, 2012.
- [9] Qi Lu, Ping Li, Zhixin Guo, Guohua Dong, Bin Peng, Xi Zha, Tai Min, Ziyao Zhou, and Ming Liu. Giant tunable spin hall angle in sputtered bi₂se₃ controlled by an electric field. *Nature communications*, 13(1):1650, 2022.
- [10] Soumendra Kumar Das, Utkalika P Sahoo, Bidyadhar Das, Gurupada Ghorai, Prasanjit Samal, and Pratap K Sahoo. Defect induced unconventional ferromagnetism in au intercalated bi₂se₃ nanocrystals for spintronic applications. *Advanced Quantum Technologies*, 6(11):2300169, 2023.

- [11] Paloma B Souza, Milton A Tumelero, Ricardo Faccio, Rasin Ahmed, Cristiani C Plá Cid, Giovanni Zangari, and Andre A Pasa. Vibrational properties of metastable orthorhombic Bi_2Se_3 . *Physical Chemistry Chemical Physics*, 25(20):14440–14448, 2023.
- [12] Milton A Tumelero, Luana C Benetti, Eduardo Isoppo, Ricardo Faccio, Giovanni Zangari, and Andre A Pasa. Electrodeposition and ab initio studies of metastable orthorhombic Bi_2Se_3 : a novel semiconductor with bandgap for photovoltaic applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(22):11797–11806, 2016.
- [13] Katrina Klösel, Salvador Pané, Ian A Mihailovic, and Christofer Hierold. Template-assisted electrosynthesis of thick stoichiometric thermoelectric Bi_2Se_3 micropillars. *Electrochimica Acta*, 403:139557, 2022.
- [14] J Navratil, J Horák, T Plecháček, S Kamba, P Lošťák, JS Dyck, W Chen, and C Uher. Conduction band splitting and transport properties of Bi_2Se_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, 177(4-5):1704–1712, 2004.
- [15] Yucheng Xiong, Guoqing Zhou, Nien-Chu Lai, Xiaomeng Wang, Yi-Chun Lu, Oleg V Prezhdo, and Dongyan Xu. Chemically switchable n-type and p-type conduction in bismuth selenide nanoribbons for thermoelectric energy harvesting. *ACS nano*, 2021.
- [16] Marina R Filip, Christopher E Patrick, and Feliciano Giustino. G w quasiparticle band structures of stibnite, antimonelite, bismuthinite, and guanajuatite. *Physical Review B*, 87(20):205125, 2013.
- [17] Yamini Sharma and Pankaj Srivastava. First-principles study of electronic and optical properties of Bi_2Se_3 in its trigonal and orthorhombic phases. In *AIP Conference Proceedings*, volume 1249, pages 183–187. American Institute of Physics, 2010.
- [18] MZ Mohyedin, NA Malik, MFM Taib, M Mustaffa, OH Hassan, AMM Ali, BU Haq, and MZA Yahya. First principles study of structural, electronic and optical properties of orthorhombic phase Ni-doped Bi_2Se_3 using density functional theory. *Computational Condensed Matter*, 25:e00510, 2020.
- [19] Razvan Caracas and Xavier Gonze. First-principles study of the electronic properties of A_2B_3 minerals, with $\text{A}=\text{Bi}, \text{Sb}$ and $\text{B}=\text{S}, \text{Se}$. *Physics and chemistry of minerals*, 32(4):295–300, 2005.
- [20] Phuoc Huu Le, Chien-Neng Liao, Chih Wei Luo, Jiunn-Yuan Lin, and Jihperng Leu. Thermoelectric properties of bismuth-selenide films with controlled morphology and texture grown using pulsed laser deposition. *Applied surface science*, 285:657–663, 2013.

- [21] Yi Wang, Yong Xu, Ye-Ping Jiang, Jun-Wei Liu, Cui-Zu Chang, Mu Chen, Zhi Li, Can-Li Song, Li-Li Wang, Ke He, et al. Structural defects and electronic properties of the cu-doped topological insulator Bi_2Se_3 . *Physical Review B*, 84(7):075335, 2011.
- [22] Robert Joseph Cava, Huiwen Ji, Michael K Fuccillo, Quinn D Gibson, and Yew San Hor. Crystal structure and chemistry of topological insulators. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(19):3176–3189, 2013.
- [23] Matteo Salvato, Mattia Scagliotti, Maurizio De Crescenzi, Paola Castrucci, Fabio De Matteis, Michele Crivellari, Stefano Pelli Cresi, Daniele Catone, Thilo Bauch, and Floriana Lombardi. Stoichiometric Bi_2Se_3 topological insulator ultra-thin films obtained through a new fabrication process for optoelectronic applications. *Nanoscale*, 12(23):12405–12415, 2020.
- [24] Zhang, Jie Sun, Yanbin Li, Feifei Shi, and Yi Cui. Electrochemical control of copper intercalation into nanoscale Bi_2Se_3 . *Nano letters*, 17(3):1741–1747, 2017.
- [25] Zhang, Chao-Xing Liu, Xiao-Liang Qi, Xi Dai, Zhong Fang, and ShouCheng Zhang. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single dirac cone on the surface. *Nature physics*, 5(6):438–442, 2009.
- [26] Yew San Hor, Anthony J Williams, Joseph G Checkelsky, Pedram Roushan, Jungpil Seo, Qiang Xu, Henny W Zandbergen, Ali Yazdani, Nai Phuan Ong, and Robert Joseph Cava. Superconductivity in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ and its implications for pairing in the undoped topological insulator. *Physical review letters*, 104(5):057001, 2010.
- [27] Lukas MÜchler, Frederick Casper, Binghai Yan, Stanislav Chadov, and Claudia Felser. Topological insulators and thermoelectric materials. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 7(1-2):91–100, 2013.
- [28] Wenshan Zheng, Tian Xie, Yu Zhou, YL Chen, Wei Jiang, Shuli Zhao, Jinxiong Wu, Yumei Jing, Yue Wu, Guanchu Chen, et al. Patterning two-dimensional chalcogenide crystals of Bi_2Se_3 and In_2Se_3 and efficient photodetectors. *Nature communications*, 6(1):1–8, 2015.
- [29] Hongbin Zhang, Xiujuan Zhang, Chang Liu, Shuit-Tong Lee, and Jiansheng Jie. High-responsivity, high-detectivity, ultrafast topological insulator Bi_2Se_3 /silicon heterostructure broadband photodetectors. *ACS nano*, 10(5):5113–5122, 2016.
- [30] L Andrew Wray, Su-Yang Xu, Yuqi Xia, Yew San Hor, Dong Qian, Alexei V Fedorov, Hsin Lin, Arun Bansil, Robert J Cava, and M Zahid Hasan. Observation of topological order in a superconducting doped topological insulator. *Nature Physics*, 6(11):855–859, 2010.

- [31] K Kondou, R Yoshimi, A Tsukazaki, Y Fukuma, J Matsuno, KS Takahashi, M Kawasaki, Y Tokura, and Y Otani. Fermi-level-dependent charge-to-spin current conversion by dirac surface states of topological insulators. *Nature Physics*, 12(11):1027–1031, 2016.
- [32] Xiaowu Wang, Guozhang Dai, Biao Liu, Haiyang Zou, Yang Chen, Xindi Mo, Xing Li, Jia Sun, Yufeng Liu, Yanping Liu, et al. Broadband photodetectors based on topological insulator Bi_2Se_3 nanowire with enhanced performance by strain modulation effect. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 114:113620, 2019.
- [33] Atanu Jana and Jayati Datta. Enhancement of photo-characteristics of Bi_2Se_3 thin films by post heat treatment at optimal temperature range. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 689:31–41, 2013.
- [34] S Subramanian and D Pathinettam Padiyan. Effect of structural, electrical and optical properties of electrodeposited bismuth selenide thin films in polyaniline aqueous medium. *Materials Chemistry and Physics*, 107(2-3):392–398, 2008.
- [35] Chengjing Xiao, Junyou Yang, Wen Zhu, Jiangying Peng, and Jiansheng Zhang. Electrodeposition and characterization of Bi_2Se_3 thin films by electrochemical atomic layer epitaxy (eale). *Electrochimica Acta*, 54(27):6821–6826, 2009.
- [36] Xiao Zhang, Jing Wang, and Shou Cheng Zhang. Topological insulators for high-performance terahertz to infrared applications. *Physical review B*, 82(24):245107, 2010.
- [37] Vishnu Aggarwal, Sudhanshu Gautam, Aditya Yadav, Rahul Kumar, Bipul Kumar Pradhan, Brajesh S Yadav, Govind Gupta, Senthil Kumar Muthusamy, Sumeet Walia, and Sunil Singh Kushvaha. Enhanced photoresponsivity in Bi_2Se_3 decorated gan nanowall network-based photodetectors. *Materials Research Bulletin*, page 112608, 2023.
- [38] Desheng Kong, Wenhui Dang, Judy J Cha, Hui Li, Stefan Meister, Hailin Peng, Zhongfan Liu, and Yi Cui. Few-layer nanoplates of Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 with highly tunable chemical potential. *Nano letters*, 10(6):2245–2250, 2010.
- [39] Kristie J Koski, Colin D Wessells, Bryan W Reed, Judy J Cha, Desheng Kong, and Yi Cui. Chemical intercalation of zerovalent metals into 2d layered Bi_2Se_3 nanoribbons. *Journal of the American Chemical Society*, 134(33):13773–13779, 2012.
- [40] Fuyan Liu, Mei Liu, Aihua Liu, Cheng Yang, Chuansong Chen, Chao Zhang, Dong Bi, and Baoyuan Man. The effect of temperature on Bi_2Se_3 nanostructures synthe-

- sized via chemical vapor deposition. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(6):3881–3886, 2015.
- [41] Dan Han, Zhenhua Wang, Xuan PA Gao, and Zhidong Zhang. Influence of dopant uniformity on electron transport in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ films. *Crystal Growth & Design*, 2020.
- [42] S Gautam, Ajay Kumar Verma, Aniket Balapure, B Singh, Ramakrishnan Ganesan, M Senthil Kumar, VN Singh, Bhasker Gahtori, and SS Kushvaha. Structural, electronic and thermoelectric properties of Bi_2Se_3 thin films deposited by rf magnetron sputtering. *Journal of Electronic Materials*, 51(5):2500–2509, 2022.
- [43] S Gautam, Bheem Singh, V Aggarwal, M Senthil Kumar, VN Singh, SP Singh, and SS Kushvaha. Thickness dependent optical properties of sputtered Bi_2Se_3 films on mica. *Materials Today: Proceedings*, 2022.
- [44] Sunyoung Ham, Soyeon Jeon, Minsoon Park, Seungun Choi, Ki-Jung Paeng, No-seung Myung, and Krishnan Rajeshwar. Electrodeposition and stripping analysis of bismuth selenide thin films using combined electrochemical quartz crystal microgravimetry and stripping voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 638(2):195–203, 2010.
- [45] Jiyu Li, Liangxing Jiang, Bo Wang, Fangyang Liu, Jia Yang, Ding Tang, Yanqing Lai, and Jie Li. Electrodeposition and characterization of copper bismuth selenide semiconductor thin films. *Electrochimica acta*, 87:153–157, 2013.
- [46] Paloma B Souza, Milton A Tumelero, Giovanni Zangari, and André A Pasa. Tuning electrodeposition conditions towards the formation of smooth Bi_2Se_3 thin films. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(7):D401, 2017.
- [47] Yuliy D Gamburg and Giovanni Zangari. *Theory and practice of metal electrodeposition*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [48] Derek Pletcher, R Greff, R Peat, LM Peter, and J Robinson. *Instrumental methods in electrochemistry*. Elsevier, 2001.
- [49] BF Baggio. Síntese eletroquímica de azul da prússia por varredura cíclica de potencial. Master’s thesis, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica-UFSC., 2014.
- [50] Milton A Tumelero, Mauro B Martins, Paloma B Souza, Rafael D Della Pace, and André A Pasa. Effect of electrolyte on the growth of thermoelectric Bi_2Se_3 thin films. *Electrochimica Acta*, 300:357–362, 2019.

- [51] Rasin Ahmed, Qiyuan Lin, Yin Xu, and Giovanni Zangari. Growth, morphology and crystal structure of electrodeposited Bi_2Se_3 films: Influence of the substrate. *Electrochimica Acta*, 299:654–662, 2019.
- [52] Rasin Ahmed, Md Golam Rosul, Yin Xu, Mona Zebarjadi, and Giovanni Zangari. Morphology and seebeck coefficients of electrodeposited Bi_2Se_3 films grown onto au (111)/si substrates. *Electrochimica Acta*, 368:137554, 2021.
- [53] Li Xiaolong and Xue Zhen. The effect of electrochemical conditions on morphology and properties of Bi_2Se_3 thick films by electrodeposition. *Materials Letters*, 129:1–4, 2014.
- [54] Rikuo Eguchi, Xujia Li, Tomoyuki Chiba, Hideo Yamazaki, Oga Norimasa, Ryotaro Mori, and Masayuki Takashiri. Hetero-interfaced films composed of solvothermally synthesized Bi_2Te_3 nanoplates covered with electrodeposited Bi_2Se_3 layers. *Thin Solid Films*, 741:139032, 2022.
- [55] David Hsieh, Yuqi Xia, Dong Qian, L Wray, Fabian Meier, Jurg Osterwalder, Luc Patthey, Joseph G Checkelsky, NP Ong, Alexei V Fedorov, et al. A tunable topological insulator in the spin helical dirac transport regime. *Nature*, 460(7259):1101–1105, 2009.
- [56] Rasin Ahmed, Yin Xu, Maria Gabriela Sales, Qiyuan Lin, Stephen McDonnell, and Giovanni Zangari. Synthesis and material properties of Bi_2Se_3 nanostructures deposited by SILAR. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(22):12052–12060, 2018.
- [57] Andrés G Muñoz. *Photoelectrochemical solar conversion systems: molecular and electronic aspects*. CRC Press, 2012.
- [58] Norio Sato. *Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes*. Elsevier, 1998.
- [59] Nurdan Demirci Sankir and Mehmet Sankir. *Photoelectrochemical Solar Cells*. John Wiley & Sons, 2018.
- [60] Anna Hankin, Franky E Bedoya-Lora, John C Alexander, Anna Regoutz, and Geoff H Kelsall. Flat band potential determination: Avoiding the pitfalls. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(45):26162–26176, 2019.
- [61] John A Kilner, SJ Skinner, SJC Irvine, and PP Edwards. *Functional materials for sustainable energy applications*. Elsevier, 2012.
- [62] Wolfgang W Gärtner. Depletion-layer photoeffects in semiconductors. *Physical Review*, 116(1):84, 1959.

- [63] MA Butler. Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO_2 . *Journal of Applied Physics*, 48(5):1914–1920, 1977.
- [64] Suvarta D Kharade, Nita B Pawar, Vishvanath B Ghanwat, Sawanta S Mali, Woo Ri Bae, Pramod S Patil, Chang Kook Hong, Jin-Hyeok Kim, and Popatrao N Bho-sale. Room temperature deposition of nanostructured Bi_2Se_3 thin films for photoelectrochemical application: effect of chelating agents. *New Journal of Chemistry*, 37(9):2821–2828, 2013.
- [65] Gary Hodes. Photoelectrochemical cell measurements: getting the basics right, 2012.
- [66] Gokul V Govindaraju, Garrett P Wheeler, Dongho Lee, and Kyoung-Shin Choi. Methods for electrochemical synthesis and photoelectrochemical characterization for photoelectrodes. *Chemistry of Materials*, 29(1):355–370, 2017.
- [67] Franky E Bedoya-Lora, Isaac Holmes-Gentle, and Anna Hankin. Electrochemical techniques for photoelectrode characterisation. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 29:100463, 2021.
- [68] Laurence M Peter, Alison B Walker, Thomas Bein, Alexander G Hufnagel, and Ilina Kondofersky. Interpretation of photocurrent transients at semiconductor electrodes: Effects of band-edge unpinning. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 872:114234, 2020.
- [69] Halina K Dunn, Johann M Feckl, Alexander Müller, Dina Fattakhova-Rohlfing, Samuel G Morehead, Julian Roos, Laurence M Peter, Christina Scheu, and Thomas Bein. Tin doping speeds up hole transfer during light-driven water oxidation at hematite photoanodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(44):24610–24620, 2014.
- [70] P Salvador. Kinetic approach to the photocurrent transients in water photoelectrolysis at n-titanium dioxide electrodes. 1. analysis of the ratio of the instantaneous to steady-state photocurrent. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(18):3863–3869, 1985.
- [71] Asghar Shokohmanesh and Farid Jamali-Sheini. Synthesis and transient photocurrent behavior of Zn-doped In_2O_3 nanorods. *Sensors and Actuators A: Physical*, 265:246–252, 2017.
- [72] Paula Grez, Francisco Herrera, Gonzalo Riveros, Andrés Ramírez, Rodrigo Henríquez, Enrique Dalchiale, and Ricardo Schrebler. Morphological, structural, and photoelectrochemical characterization of n-type $\text{Cu}-2\text{O}$ thin films obtained by electrodeposition. *physica status solidi (a)*, 209(12):2470–2475, 2012.

- [73] Palyam Subramanyam, Bhagatram Meena, Duvvuri Suryakala, and Challapalli Subrahmanyam. TiO₂ photoanodes sensitized with Bi₂Se₃ nanoflowers for visible-near-infrared photoelectrochemical water splitting. *ACS Applied Nano Materials*, 4(1):739–745, 2021.
- [74] Gengcheng Liao, Yang Zhou, Zongyu Huang, Qian Ma, Siwei Luo, Yundan Liu, and Xiang Qi. Bi₂Se₃ nanosheets hybridized with reduced graphene oxide for enhanced photoelectrochemical activity. *Applied Physics A*, 127(9):705, 2021.
- [75] Bheem Singh, Sudhanshu Gautam, Vishnu Aggarwal, Govinda Chandra Behera, Nasima Khatun, Rahul Kumar, Jai Shankar Tawale, Ramakrishnan Ganesan, Somnath Chanda Roy, Vidya Nand Singh, et al. Heterojunction Bi₂Se₃/Sb₂Se₃ on flexible metal foils for photoelectrochemical water splitting applications. *ACS Applied Electronic Materials*, 5(9):5032–5042, 2023.
- [76] B Singh, S Gautam, GC Behera, V Aggarwal, R Kumar, M Kumar, R Ganesan, VN Singh, SC Roy, and SS Kushvaha. Bi₂Se₃/SnSe heterojunction on flexible Ti foil for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Materials Letters*, 355:135503, 2024.
- [77] Jason Baxter, Zhixi Bian, Gang Chen, David Danielson, Mildred S Dresselhaus, Andrei G Fedorov, Timothy S Fisher, Christopher W Jones, Edward Maginn, Uwe Kortshagen, et al. Nanoscale design to enable the revolution in renewable energy. *Energy & Environmental Science*, 2(6):559–588, 2009.
- [78] Yimin Li and Gabor A Somorjai. Nanoscale advances in catalysis and energy applications. *Nano letters*, 10(7):2289–2295, 2010.
- [79] Forrest AL Laskowski, Sebastian Z Oener, Michael R Nellist, Adrian M Gordon, David C Bain, Jessica L Fehrs, and Shannon W Boettcher. Nanoscale semiconductor/catalyst interfaces in photoelectrochemistry. *Nature Materials*, 19(1):69–76, 2020.
- [80] Lanlan Wang, Zhenpeng Liu, and Jian Zhang. Synthetic carbon nanomaterials for electrochemical energy conversion. *Nanoscale*, 14(37):13473–13489, 2022.
- [81] Karim Khan, Ayesha Khan Tareen, Muhammad Aslam, Yupeng Zhang, Renheng Wang, Zhengbiao Ouyang, Zhongyi Gou, and Han Zhang. Recent advances in two-dimensional materials and their nanocomposites in sustainable energy conversion applications. *Nanoscale*, 11(45):21622–21678, 2019.
- [82] William Shockley and Hans J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3):510–519, 1961.

- [83] Milton A Tumelero, Ricardo Faccio, and Andre A Pasa. Unraveling the native conduction of trichalcogenides and its ideal band alignment for new photovoltaic interfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(3):1390–1399, 2016.
- [84] Patrycja Makuła, Michał Pacia, and Wojciech Macyk. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on uv–vis spectra, 2018.
- [85] Paul Kubelka. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. part ii: Nonhomogeneous layers. *Josa*, 44(4):330–335, 1954.
- [86] EA Forsh, AM Abakumov, VB Zaytsev, EA Konstantinova, PA Forsh, MN Rumyantseva, AM Gaskov, and PK Kashkarov. Optical and photoelectrical properties of nanocrystalline indium oxide with small grains. *Thin Solid Films*, 595:25–31, 2015.
- [87] Salmon Landi Jr, Iran Rocha Segundo, Elisabete Freitas, Mikhail Vasilevskiy, Joaquim Carneiro, and Carlos José Tavares. Use and misuse of the kubelka-munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid state communications*, 341:114573, 2022.
- [88] J Tauc, Radu Grigorovici, and Anina Vancu. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, 15(2):627–637, 1966.
- [89] Yujiu Jiang, Peng Zhu, Jinge Zhao, Shanshan Li, Yetong Wu, Xiaolu Xiong, Xu Zhang, Yuxiang Liu, Jiangyue Bai, Zihang Wang, et al. Sensitive biosensors based on topological insulator Bi_2Se_3 and peptide. *Analytica Chimica Acta*, 1239:340655, 2023.
- [90] Yuwei Zhao, Yue Lu, Huiping Li, Yongbin Zhu, You Meng, Na Li, Donghong Wang, Feng Jiang, Funian Mo, Changbai Long, et al. Few-layer bismuth selenide cathode for low-temperature quasi-solid-state aqueous zinc metal batteries. *Nature communications*, 13(1):752, 2022.
- [91] C El Haimer, Y Lghazi, B Youbi, A Aynaou, J Bahar, M Ait Himi, A Sahlaoui, and I Bimaghra. Electrochemical performances investigation of bismuth selenide Bi_2Se_3 layer for capacitors application. *Thin Solid Films*, 777:139905, 2023.
- [92] Rahul Kumar, Vishnu Aggarwal, Aditya Yadav, Sudhanshu Gautam, Sandeep Singh, Ramakrishnan Ganesan, Veerpal P Singh Awana, Govind Gupta, Senthil Kumar Muthusamy, and Sunil Singh Kushvaha. Topological $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{n-GaN}$ hybrid structure for enhanced and self-powered UV photodetectors. *ACS Applied Electronic Materials*, 5(7):3981–3992, 2023.

- [93] Soheil Ghods, Ali Esfandiari, Jun-Hui Choi, Mukkath Joseph Josline, Sein Kim, Jae-Hyun Lee, et al. Gapless linear dispersion in Bi_2Se_3 nanoparticles for high-performance broadband photodetectors. *Materials Today Physics*, 38:101235, 2023.
- [94] Chunhui Lu, Mingwei Luo, Wen Dong, Yanqing Ge, Taotao Han, Yuqi Liu, Xinyi Xue, Nan Ma, Yuanyuan Huang, Yixuan Zhou, et al. $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Bi}_2\text{S}_3$ cascade heterostructure for fast-response and high-photoresponsivity photodetector and high-efficiency water splitting with a small bias voltage. *Advanced Science*, 10(6):2205460, 2023.
- [95] B Singh, S Gautam, GC Behera, V Aggarwal, R Kumar, M Kumar, R Ganesan, VN Singh, SC Roy, and SS Kushvaha. $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SnSe}$ heterojunction on flexible ti foil for enhanced pec water splitting. *Materials Letters*, page 135503, 2023.
- [96] Jiang Luo, Guodong Ren, Brandon M Campbell, Dongyan Zhang, Tengfei Cao, Rohan Mishra, and Bryce Sadtler. Spontaneous seed formation during electrodeposition drives epitaxial growth of metastable bismuth selenide microcrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 144(40):18272–18285, 2022.
- [97] M Khadiri, M Elyaagoubi, R Idouhli, M Mabrouki, A Abouelfida, and A Outzourhit. Characterization of Bi_2Se_3 prepared by electrodeposition. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 25(2):479–487, 2021.
- [98] Chaimaa El Haimer, Youssef Lghazi, Jihane Bahar, Boubaker Youbi, Mohammed Ait Himi, Aziz Aynaou, and Itto Bimaghra. Electrochemical properties of Bi_2Se_3 layers semiconductor elaborated by electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 925:116906, 2022.
- [99] GK Williamson and RE Smallman. Iii. dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the x-ray debye-scherrer spectrum. *Philosophical magazine*, 1(1):34–46, 1956.
- [100] Th H De Keijser, JI Langford, Eric Jan Mittemeijer, and ABP Vogels. Use of the voigt function in a single-line method for the analysis of x-ray diffraction line broadening. *Journal of Applied Crystallography*, 15(3):308–314, 1982.
- [101] Arun Augustin, K Rajendra Udupa, et al. Crystallite size measurement and microstrain analysis of electrodeposited copper thin film using williamson-hall method. In *AIP Conference Proceedings*, volume 1728. AIP Publishing, 2016.
- [102] Victor Yon, Névine Rochat, Matthew Charles, Emmanuel Nolot, and Patrice Gergaud. X-ray diffraction microstrain analysis for extraction of threading dislocation density of gan films grown on silicon, sapphire, and sic substrates. *physica status solidi (b)*, 257(4):1900579, 2020.

- [103] Siva Sankar Rapaka, Shahid Anwar, and Sharmistha Anwar. Optimizing thermoelectric power factor in magnetron sputtered Cu_2Se thin films by varying substrate temperature and synergy of Cu/Se ratio. *Ceramics International*, 2024.
- [104] Sakila Khatun, Santanu Pal, and Poulomi Roy. Surface oxygen vacancy engineering of Cr -doped $\text{FeNi}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ mott-schottky heterojunction as efficient electrocatalyst for high current density water oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 977:173393, 2024.
- [105] MZ Mohyedin, MFM Taib, NA Malik, NN Alam, M Mustaffa, AMM Ali, OH Hassan, BU Haq, and MZA Yahya. First-principles calculations of electronic and optical properties of orthorhombic Bi_2Se_3 nano thin film. *Computational Condensed Matter*, 30:e00618, 2022.
- [106] Braj Bhusan Singh, Sukanta Kumar Jena, Manisha Samanta, Kanishka Biswas, and Subhankar Bedanta. High spin to charge conversion efficiency in electron beam-evaporated topological insulator Bi_2Se_3 . *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(47):53409–53415, 2020.
- [107] Zejia Zhao, Guozhi Jia, Yanling Liu, Qiurui Zhang, and Yaoyao Zhou. In-situ synthesized and pattern $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ composite structure by LDW and photothermal conversion. *Scientific Reports*, 9(1):1781, 2019.
- [108] Can Han, Jia Yang, Chang Yan, Yi Li, Fangyang Liu, Liangxing Jiang, Jichun Ye, and Yexiang Liu. The electrochemical self-assembly of hierarchical dendritic Bi_2Se_3 nanostructures. *CrystEngComm*, 16(13):2823–2834, 2014.
- [109] Yanping Liu, Lingkai Cao, Jiahong Zhong, Juan Yu, Jun He, and Zongwen Liu. Synthesis of bismuth selenide nanoplates by solvothermal methods and its stacking optical properties. *Journal of Applied Physics*, 125(3):035302, 2019.
- [110] H-H Kung, M Salehi, I Boulares, AF Kemper, N Koirala, M Brahlek, P Lošt'ák, C Uher, R Merlin, X Wang, et al. Surface vibrational modes of the topological insulator Bi_2Se_3 observed by Raman spectroscopy. *Physical Review B*, 95(24):245406, 2017.
- [111] Jun Zhang, Zeping Peng, Ajay Soni, Yanyuan Zhao, Yi Xiong, Bo Peng, Jianbo Wang, Mildred S Dresselhaus, and Qihua Xiong. Raman spectroscopy of few-quintuple layer topological insulator Bi_2Se_3 nanoplatelets. *Nano Letters*, 11(6):2407–2414, 2011.
- [112] V Gnezdilov, Yu G Pashkevich, H Berger, E Pomjakushina, K Conder, and P Lemmens. Helical fluctuations in the Raman response of the topological insulator Bi_2Se_3 . *Physical Review B*, 84(19):195118, 2011.

- [113] Chih-Chiang Wang, Pao-Tai Lin, Fuh-Sheng Shieu, and Han-Chang Shih. Enhanced photocurrent of the Ag interfaced topological insulator Bi_2Se_3 under uv-and visible-light radiations. *Nanomaterials*, 11(12):3353, 2021.
- [114] Jamal-Deen Musah, Liu Linlin, Chen Guo, Andrei Novitskii, AbdulMojeed O Ilyas, Illia Serhiienko, Vladimir Khovaylo, Vellaisamy AL Roy, and Chi-Man Lawrence Wu. Enhanced thermoelectric performance of bulk bismuth selenide: Synergistic effect of indium and antimony co-doping. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10(12):3862–3871, 2022.
- [115] Wei Cheng and Shang-Fen Ren. Phonons of single quintuple Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 films and bulk materials. *Physical Review B*, 83(9):094301, 2011.
- [116] V Chis, I Yu Sklyadneva, Konstantin A Kokh, VA Volodin, OE Tereshchenko, and EV Chulkov. Vibrations in binary and ternary topological insulators: First-principles calculations and raman spectroscopy measurements. *Physical Review B*, 86(17):174304, 2012.
- [117] Toshio Katsuyama, Shin Satoh, and Hiroyoshi Matsumura. Scattering loss characteristics of selenide-based chalcogenide glass optical fibers. *Journal of applied physics*, 71(9):4132–4135, 1992.
- [118] Irene L Li, SC Ruan, ZM Li, JP Zhai, and ZK Tang. Resonant raman study of confined se single helix and Se_8 rings. *Applied Physics Letters*, 87(7):071902, 2005.
- [119] AA Baganich, VI Mikla, DG Semak, AP Sokolov, and AP Shebanin. Raman scattering in amorphous selenium molecular structure and photoinduced crystallization. *physica status solidi (b)*, 166(1):297–302, 1991.
- [120] Sasha Gorer and Gary Hodes. Quantum size effects in the study of chemical solution deposition mechanisms of semiconductor films. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(20):5338–5346, 1994.
- [121] Liping Sun, Zhiqin Lin, Jian Peng, Jian Weng, Yizhong Huang, and Zhengqian Luo. Preparation of few-layer bismuth selenide by liquid-phase-exfoliation and its optical absorption properties. *Scientific reports*, 4(1):4794, 2014.
- [122] Wen-Yen Tzeng, Ya-Hsin Tseng, Tien-Tien Yeh, Chien-Ming Tu, Raman Sankar, Yu-Han Chen, Bang-Hao Huang, Fang-Cheng Chou, and Chih-Wei Luo. Selenium nanoparticle prepared by femtosecond laser-induced plasma shock wave. *Optics Express*, 28(1):685–694, 2020.
- [123] Sylwia Gaweda, Remigiusz Kowalik, Przemysław Kwolek, Wojciech Macyk, Justyna Mech, Marek Oszajca, Agnieszka Podborska, and Konrad Szaciłowski. Nanoscale

- digital devices based on the photoelectrochemical photocurrent switching effect: Preparation, properties and applications. *Israel Journal of Chemistry*, 51(1):36–55, 2011.
- [124] Konrad Szaciłowski and Wojciech Macyk. Photoelectrochemical photocurrent switching effect: A new platform for molecular logic devices. *Chimia*, 61(12):831–831, 2007.
- [125] Ming-ce Long, Radim Beranek, Wei-min Cai, and Horst Kisch. Hybrid semiconductor electrodes for light-driven photoelectrochemical switches. *Electrochimica Acta*, 53(14):4621–4626, 2008.
- [126] Nikolay V Ryzhkov, Veronika Yu Yurova, Sviatlana A Ulasevich, and Ekaterina V Skorb. Photoelectrochemical photocurrent switching effect on a pristine anodized Ti/TiO₂ system as a platform for chemical logic devices. *RSC advances*, 10(21):12355–12359, 2020.
- [127] Li Chen, Yu Chen, Lili Miao, Yiming Gao, and Junwei Di. Photocurrent switching effect on BiVO₄ electrodes and its application in development of photoelectrochemical glucose sensor. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24:411–420, 2020.
- [128] Liu Xiao, Qiya Liu, Min Zhang, and Ligang Liu. Photoelectric properties of Bi₂Se₃ films grown by thermal evaporation method. *Materials Research Express*, 7(1):016429, 2020.

Apêndice A

Atividades desenvolvidas

- Publicação de artigo: FRANCA, José Romão *et al.*. Photocurrent in Bi₂Se₃ films electrodeposited with predominance of the orthorhombic phase. **Electrochimica Acta**, v. 463, p. 142791, 2023. doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142791.
- Artigo em fase de finalização: Electrodeposition of Bi₂Se₃ on conductive substrates: Influence of electrolyte temperature on morphology, crystalline structure, and optical properties
- Realização de doutorado sanduíche (6 meses) no International Iberian Nanotechnology Laboratory (INL), em Braga-Portugal. Durante o período sanduíche, foram desenvolvidas atividades de pesquisa relacionadas ao estudo da interface perovskita/ETL no desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos.
- Participação em cursos de formação:
 - Sala limpa (INL): Formação para acesso, manuseio de reagentes e uso de equipamentos de metrologia dentro da sala limpa;
 - MEV (INL): Formação para acesso e utilização do microscópio eletrônico de varredura (MEV-FEG);
 - MET: Formação para acesso e análises utilizando microscopia eletrônica de transmissão 100 kV (LCME-UFSC) e 200 kV (INL);
 - Espectroscopia (INL): Formação complementar para a realização de medidas ópticas (UV-Vis e Raman);
 - Participação em curso de formação (LNNano): MEV-FEG e FIB.
- Participação com apresentação de trabalhos em evento internacional;

Apêndice B

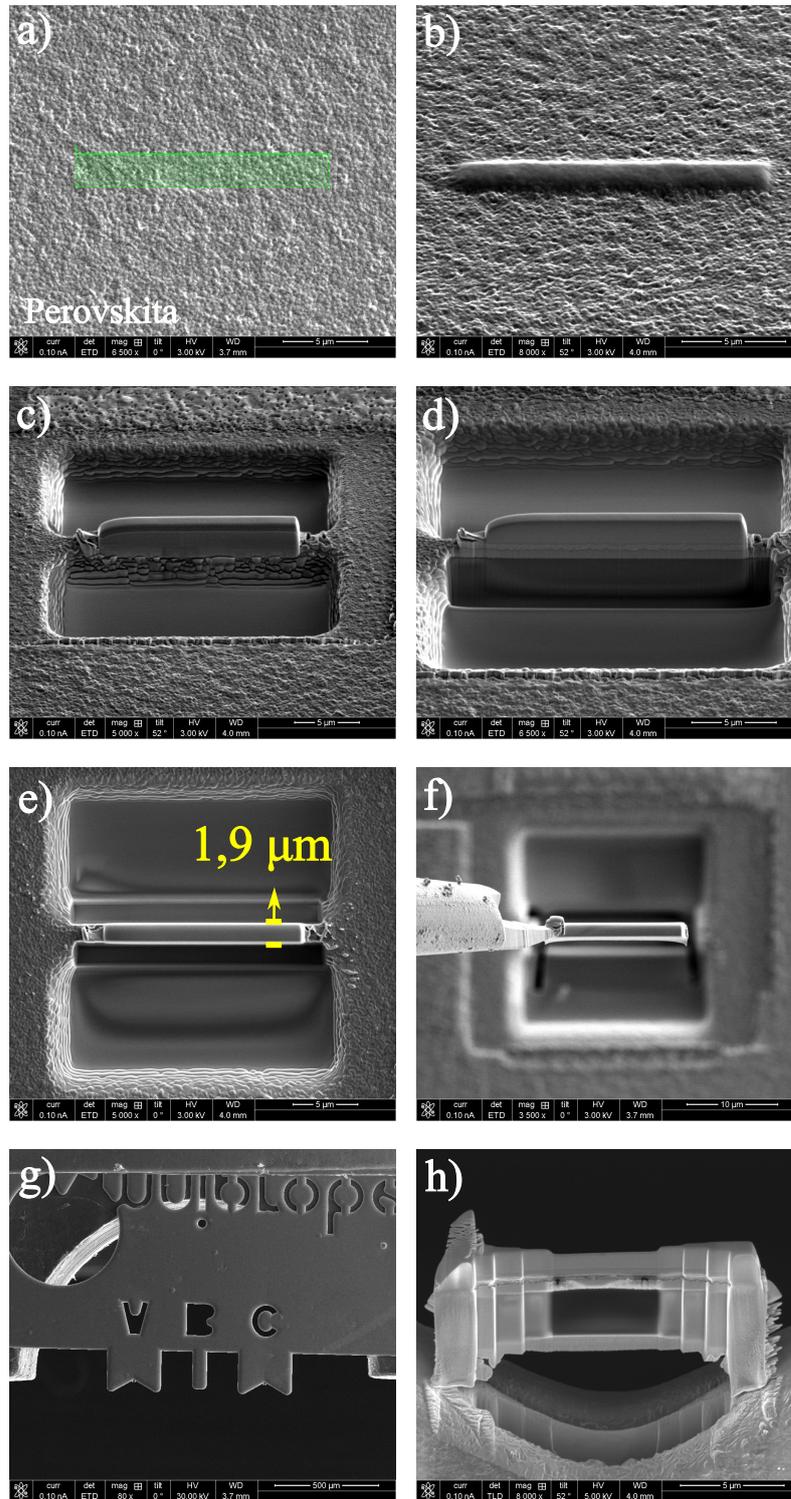
Procedimentos para análises dos resultados de TEM

B.1 Exemplo de preparação das lamelas

Para a realização das análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos filmes crescidos em substratos de Au (seção 5.3.3 do capítulo 5), foi necessária a preparação de lamelas ultrafinas. Essas lamelas foram preparadas em um equipamento de duplo feixe (FIB). Um exemplo das etapas de produção das lamelas é apresentado na Figura B.1. Vale destacar que esta figura corresponde à preparação de filmes de perovskita tripla catiônica de Cs(MAFA)Pb(IBr) sobre um filme de TiO₂, ambos depositados pela técnica de *Spin Coating*, realizado durante o doutorado sanduíche no INL-Braga, Portugal.

A preparação das lamelas consiste na deposição uma camada de 5 pulsos de carbono sobre a superfície da amostra, com a finalidade de minimizar os danos causados pelo feixe de gálio. Os procedimentos são ilustrados na Figura B.1. Após o recobrimento, uma área é selecionada (em a)) para a deposição de camadas de platina (em b)). Em seguida, são realizados cortes nas vizinhanças da camada de platina depositada (em c) e d)), mantendo-se fixa apenas nas laterais. Após essa etapa, a lamela apresentou espessura em torno de 1,9 μm (em e)). Em seguida, uma “ponta/agulha” que é soldada na superfície da platina para auxiliar a remoção da lamela após os cortes laterais. Este procedimento é ilustrado em f). Na sequência, a lamela é posicionada sobre um *grid* de cobre e soldada com platina (em g)). Nesse passo, a “ponta/agulha” é descolada da platina. Por último, a lamela é submetida a desbastes com o feixe de gálio para ajustar a espessura e obter uma lamela ultrafina (<100 nm), conforme ilustrado em h).

Figura B.1: Exemplo de estágios da preparação de lamelas com FIB.



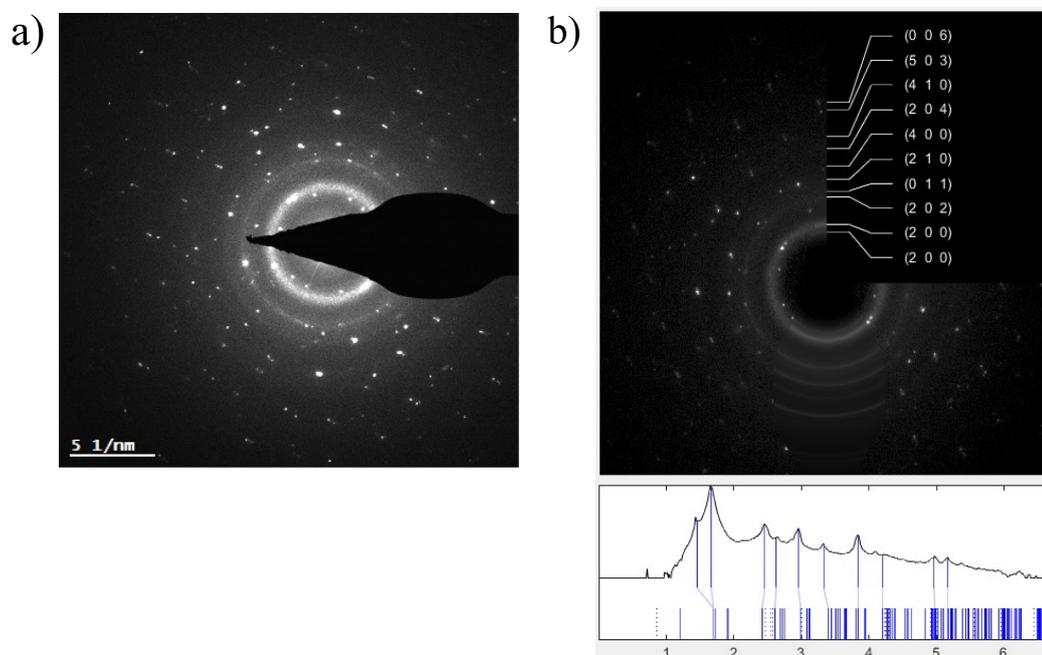
Legenda: Imagens de MEV-FEG da preparação de lamelas de filmes de perovskita. Nesta figura são ilustrados os passos da preparação de lamelas ultrafinas.

Fonte: Autor (2024).

B.2 Exemplo de indexação dos padrões SAED

A indexação dos padrões de difração de elétrons de área selecionada (SAED) foi realizada com auxílio do *software* CrystTBox, que possui licença livre para uso não comercial. Na Figura B.2a é ilustrado um padrão SAED de uma região policristalina do Bi_2Se_3 . Para a realização da indexação, é necessário a inserção da imagem (nos formatos .dm3 ou TIFF) no *software* para a calibração da janela de análise. Para imagens no formato .dm3, a calibração ocorre de maneira automática durante o reconhecimento da imagem pelo próprio *software*. No entanto, para imagens no formato TIFF, a calibração deve ocorrer de forma manual com o auxílio da barra de escala da própria imagem. Também é necessário realizar a inserção do arquivo CIF dos padrões que se deseja analisar. A partir deste procedimento, é necessário ocultar o *beam stopper* para facilitar o ajuste dos *spots* de difração. Com base nos procedimentos mencionados anteriormente, é possível ajustar a orientação do eixo de zona e o número de interações desejadas para uma melhor correspondência do padrão de SAED analisado dentro do *software*. Como resultado, a indexação é apresentada na Figura B.2b. Após cada interação realizada, é gerado um gráfico que é associado com a correspondência (baixa ou alta) das análises.

Figura B.2: Exemplo de indexação de um padrão SAED.



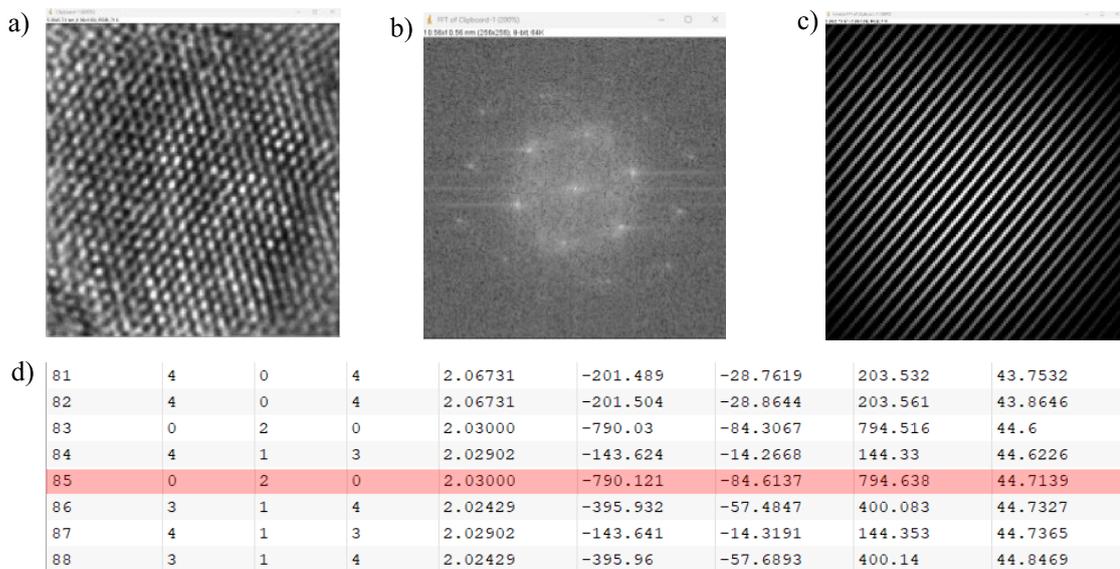
Legenda: Indexação do padrão SAED de um filme de Bi_2Se_3 com o *software* CrystTBox.

Fonte: Autor (2024).

B.3 Exemplo de determinação do espaçamento interplanar com imagens de HRTEM

Para a determinação do espaçamento interplanar com imagens de HRTEM, foi utilizado o *software* ImageJ, que é livre e de código aberto. Antes dos procedimentos específicos para o cálculo do espaçamento interplanar, é necessária a calibração da imagem dentro do *software* por meio da barra de escala presente na imagem obtida. Os procedimentos são divididos nas seguintes etapas (ver Figura B.3: a) seleção da região de interesse, b) Geração da transformada rápida de Fourier (FFT) e) geração da FFT inversa. A partir da FFT inversa, é possível determinar o espaçamento interplanar com uma maior precisão e associar os valores encontrados com os espaçamentos teóricos dos arquivos CIF utilizados nas análises de DRX e de difração de elétrons. Um comparativo para a indexação dos planos é apresentado em d). Na etapa d) foi utilizado o *software* VESTA, que também é livre.

Figura B.3: Exemplo de determinação de espaçamento interplanar.



Legenda: Determinação de espaçamento interplanar utilizando imagens de HRTEM com o *software* ImageJ.

Fonte: Autor (2024).