**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

Dyovani Coelho

**Utilização da eletrodeposição em regime de subtensão na dopagem de filmes
semicondutores eletrodepositados de selênio**

**São Carlos
2014**

Dyovani Coelho

**Utilização da eletrodeposição em regime de subtensão na dopagem de filmes
semicondutores eletrodepositados de selênio**

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2014

*Tese dedicada aos meus amados pais, Maura e Sílvia,
por estarem ao meu lado em todos os momentos...*

*Aos meus irmãos, Sílvia Mara e Maurício,
pelo apoio e compreensão...*

*À minha namorada, Fernanda,
por tornar tudo mais fácil.*

Agradecimentos

Agradeço a DEUS por sempre estar conosco e sempre nos iluminar tornando nossos obstáculos apenas formas de deixar-nos mais fortes.

Agradeço também a Fundação de Amparo à Pesquisa Científica do Estado de São Paulo – FAPESP – pelo suporte financeiro, na forma de bolsa de estudo, referente ao processo 2011/07022-4, o qual possibilitou o amplo desenvolvimento deste trabalho.

Em especial, agradeço aos meus pais, Maura e Silvio, a meus irmãos, Silvia Mara e Maurício, e a minha namorada, Fernanda, por sempre me apoiarem em todos os momentos. Sem vocês, esse trabalho não seria o mesmo. Aliás, sem vocês esse trabalho não faria sentido pra mim.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado, pela orientação, confiança e profissionalismo dedicados durante esses quatro anos. Foram longas conversas e discussões, sempre acompanhadas com um copo de café e muito entusiasmo. Espero um dia retribuir a confiança depositada em mim.

Agradeço também aos amigos João Tiengo e Marcelo Calegaro, por sempre me ajudarem nas horas em que precisei tornando esse trabalho possível.

Por fim, agradeço aos amigos Diego, Codorna, Livinha, Paulo, Vanessa, Tony, Thiago (Brutão) e Sardinha, que me acompanharam nesses anos com conversas animadas e boas risadas.

Obrigado!

Resumo

A deposição em regime de subtensão (DRS) tem sido amplamente utilizada para a formação de filmes semicondutores, mas muito pouco utilizada para estudar a dopagem de filmes eletrodepositados. Logo, neste trabalho é discutido o uso da DRS como técnica de dopagem de filmes de selênio. Para isso, estudou-se as condições de deposição de um filme de selênio trigonal sobre substrato de ouro (f-Se) e sua posterior modificação com a DRS de Bi (f-Se_Bi), Pb (f-Se_Pb) e Cu (f-Se_Cu). Estudos empregando voltametria cíclica, cronoamperometria, microscopia óptica, microscopia de varredura eletrônica e difração de raio-X evidenciaram a produção de um filme altamente cristalino, homogêneo e aderente formado por estruturas hexagonais em forma de microbastões com diâmetros entre 300 e 600 nm. Contudo, o filme com as características citadas é formado somente com a deposição a 80 °C em HNO_3 0,1 mol L⁻¹ contendo SeO_2 0,02 mol L⁻¹, com polarização do substrato em -0,45 V (vs SCE), sob iluminação com lâmpada de halogênio 100 W, irradiância de 200 mW cm⁻², agitação magnética e tempos de deposição ≥ 600 segundos. Essas estruturas são mantidas mesmo após a DRS dos metais, a qual foi caracterizada empregando a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ). A partir do perfil massométrico constatou-se a ocorrência de difusão dos metais para o interior da fase de selênio, visto que não se observou a saturação da superfície do filme. Além disso, os metais apresentam cinética de difusão diferentes, onde o metal com maior difusão é o cobre, sendo o único a apresentar dopagem efetiva da matriz de selênio. A caracterização óptica dos filmes determinou um *band gap* de aproximadamente 1,87 $\pm$ 0,03 eV para f-Se, f-Se_Pb e f-Se_Bi, entretanto, o f-Se_Cu apresentou *band gap* de 3,19 eV. Ainda assim, ao avaliar a atividade fotoeletroquímica dos semicondutores constatou-se a obtenção de fotocorrentes distintas entre eles. O f-Se_Bi produz fotocorrente 3 vezes maior que o f-Se_Pb e 15 vezes mais elevada que os demais, embora o selênio puro e os filmes dopados com DRS de Bi e Pb apresentem densidade de portadores de carga similares, aproximadamente $6,0 \times 10^{15}$ cm⁻³, enquanto o f-Se_Cu exibe um aumento de 4 ordens de grandeza para o mesmo parâmetro. Logo, a elevada fotocorrente do filme f-Se_Bi está relacionada com a minimização da recombinação de cargas na interface semicondutor-eletrólito, enquanto a baixa fotocorrente exibida pelo f-Se_Cu se deve à elevada energia de *band gap* do filme. De qualquer forma, a dopagem de filmes semicondutores com a DRS mostrou ser uma maneira simples e barata de dopagem de filmes relativamente espessos.

Abstract

The underpotential deposition (UPD) have been widely used to production of semiconductor films, but not applied to search the doping of electrodeposited films. Therefore, here is discussed the use of UPD as a technique to doping selenium films. Then, it was studied the conditions to attain deposits of trigonal selenium on gold substrate (f-Se) and after its modification with Bi UPD (f-Se_Bi), Pb UPD (f-Se_Pb) and Cu UPD (f -Se_Cu). Studies using cyclic voltammetry, chronoamperometry, optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) showed the production of a highly crystalline, homogeneous and adherent selenium film formed by hexagonal structures with microrod shape and diameters between 300 and 600 nm. However, the trigonal selenium with those features is synthezised only on the deposition into HNO_3 0.1 M containing SeO_2 0.02 M at 80 °C, -0.45 V (vs. SCE), under illumination with halogen lamp 100 W, irradiance of 200 mW cm^{-2} , magnetic stirring and deposition time ≥ 600 seconds. These structures are maintained even after the UPD of the metals, which was characterized using electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). From massogram profile was possible to observe the occurrence of diffusion of the metals into the selenium phase, since was not verified the surface saturation of the film. Furthermore, the metals exhibited different diffusion kinetics, where the metal with higher diffusion was copper, which was the only one to show effective doping of selenium film. The optical characterization of the films determined a band gap average of 1.87 ± 0.03 eV for f-Se, f-Se_Pb and f-Se_Bi, although, the f-Se_Cu presented band gap of 3.19 eV. Moreover, when it is studied the photoelectrochemical activity of the semiconductors films was noted different photocurrents between them. The f-Se_Bi produces photocurrent 3 times greater than the f-Se_Pb and 15 times higher than the other, but the pure selenium and those doped with Bi and Pb UPD present similar charge-carriers density, approximately $6.0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, while the f-Se_Cu shows an increase of 4 orders of magnitude for the same parameter. Therefore, the high photocurrent to f-Se_Bi is associated with the minimization of charge recombination at semiconductor-electrolyte interface, while the low photocurrent exhibited by f-Se_Cu is due to the higher energy band gap of the film. Anyway, the doping of the semiconductor film with the UPD proved to be a simple and inexpensive way to doping relatively thick films.

Lista de figuras

Figura 1 -	(a) Representação bidimensional de um semiconductor intrínseco de silício e abaixo os níveis de energia das bandas de condução, E_c , banda de valência, E_v , da energia de <i>band gap</i> , E_g , e do nível de Fermi, E_f . (b) Representação bidimensional de um semiconductor do tipo-n de silício dopado com arsênio e dos níveis de energia das bandas E_c e E_v , do nível de Fermi e da energia do estado doador de elétrons, E_D , criado dentro do <i>band gap</i> do cristal após a dopagem com As. (c) Representação bidimensional de um semiconductor do tipo-p de silício dopado com gálio e dos níveis de energia das bandas E_c e E_v , além do nível de Fermi e da energia do estado receptor de elétrons, E_A , criado dentro do <i>band gap</i> do cristal após a dopagem com Ga. (●) elétrons da ligação entre os átomos, (⊕) elétrons livres e (⊖) buracos. As linhas tracejadas marcam a posição dos níveis de energia.....	18
Figura 2 -	Imagem da célula eletroquímica utilizada durante os experimentos.....	33
Figura 3 -	Imagens (a) dos componentes da célula fotoeletroquímica utilizada durante os experimentos, (b) do corpo da célula mostrando o contra eletrodo de Pt embutido e (c) da célula montada.....	33
Figura 4 -	Imagem da célula eletroquímica utilizada nos experimentos com a MECQ.....	36
Figura 5 -	Representação das faces de um cristal de quartzo recoberto com ouro e suas respectivas áreas geométricas. (a) Face exposta à solução. (b) Face que vibra de acordo com a frequência de ressonância.....	36
Figura 6 -	(a) Voltamogramas cíclicos para Au em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} a 100 $mV s^{-1}$ com diferentes E_{inv} . (b) Curva A_{ea} em função do E_{inv} mostrando as regiões lineares e a interseção correspondente à A_{ea} calculada considerando que neste potencial de inversão tem-se a formação de uma monocamada completa de AuO	39
Figura 7 -	Distribuição das espécies H_2SeO_3 , $HSeO_3^-$ e SeO_3^{2-} em solução de diferentes pH.....	43
Figura 8 -	Voltamogramas cíclicos a 100 $mV s^{-1}$ para o eletrodo de Au em (—) HNO_3 0,1 mol L^{-1} + SeO_2 $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} e (---) HNO_3 0,1 mol L^{-1} . A seta ●→ indica o início e sentido da varredura de potenciais.....	46
Figura 9 -	Voltamogramas cíclicos a 100 $mV s^{-1}$ para o eletrodo de Au em HNO_3 0,1 mol L^{-1} + 1,0 mmol L^{-1} de SeO_2 com E_{inv} de 0,42 V (—), 0,22 V (- - -), -0,18 V (●●●) e -0,63 V (- ● -). A seta ●→ indica o início e sentido da varredura de potenciais.....	48
Figura 10 -	(a) Varreduras lineares de potenciais a 50 $mV s^{-1}$ para o ouro após polarização em diferentes E_d e t_d . (b) Carga de oxidação em função do t_d resultante das varreduras lineares. (c) Voltamograma cíclico para o ouro a 100 $mV s^{-1}$ com detalhes mostrando os E_d estudados. Experimentos realizados em HNO_3 0,1 mol L^{-1} + $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} de SeO_2 com iluminação e temperaturas ambientes e sem agitação magnética.....	50
Figura 11 -	(a) Cronoamperograma resultante da deposição de Se em -0,45 V por 1800 s em banho termostatzado em diferentes temperaturas. Eletrólito HNO_3 0,1 mol L^{-1} + SeO_2 0,02 mol L^{-1} sob iluminação com lâmpada de halogênio de 100 W, irradiância de 200 $mW cm^{-2}$ e agitação magnética. (b-e) Imagens de MEV com aumento de 20000 vezes e detalhes em imagens de microscopias ópticas com aumento de 300 vezes dos filmes de Se obtidos com deposição a (b) 20, (c) 40, (d) 60 e (e) 80 °C.....	54
Figura 12 -	Imagens de MEV com aumento de 10000 vezes com detalhes em imagens ópticas com aumento de 700 vezes dos f-Se depositados em HNO_3 0,1 mol L^{-1} , a 80 °C, sob iluminação com lâmpada de halogênio 100 W, irradiância de 200 $mW cm^{-2}$, agitação magnética, E_d -0,45 V vs SCE, t_d 600 s e concentração do precursor SeO_2 em (a) 0,001; (b) 0,01 e (c) 0,02 mol L^{-1}	56
Figura 13 -	Imagens de MEV dos f-Se depositados em HNO_3 0,1 mol L^{-1} contendo SeO_2 0,02 mol L^{-1} , E_d de -0,45 V vs SCE, a 80 °C, sob iluminação com lâmpada de halogênio 100 W, irradiância de 200 $mW cm^{-2}$, agitação magnética e t_d de 60, 300, 600 e 1800 segundos.....	58

Figura 14 - (a) Imagens de contraste resultantes do mapeamento com EDS do f-Se obtido em HNO_3 0,1 mol L^{-1} + SeO_2 0,02 mol L^{-1} , a 80 °, E_d -0,45 V vs SCE, t_d 60 s, iluminação com lâmpada de halogênio 100 W, irradiância de 200 mW cm^{-2} e agitação magnética. (b) e (c) Espectros de EDS, análise pontual em regiões contendo (cruz verde – Figura 14c) e não contendo (cruz vermelha – Figura 14b) aglomerados de selênio.....	59
Figura 15 - (a) Espectro de EDS, e (b) imagens de contraste resultantes do mapeamento com EDS do f-Se obtido em HClO_4 0,1 mol L^{-1} + SeO_2 0,02 mol L^{-1} , a 80 °C com polarização do substrato de Au em -0,45 V por 600 s, iluminação com lâmpada de halogênio (100 W) e agitação magnética.....	60
Figura 16 - Difratoograma de raio-X para o f-Se depositado sobre Au a 20 °C (linha vermelha) e 80 °C (linha preta) em HNO_3 0,1 mol L^{-1} contendo SeO_2 0,02 mol L^{-1} , E_d -0,45 V vs SCE, t_d 1800 s, iluminação com lâmpada de halogênio 100 W, irradiância de 200 mW cm^{-2} e agitação magnética.....	61
Figura 17 - Imagens de MEV com aumento de 20000 vezes e detalhes em imagens ópticas com aumento de 700 vezes dos f-Se depositados em HNO_3 0,1 mol L^{-1} contendo SeO_2 0,02 mol L^{-1} , E_d de -0,45 V vs SCE, a 80 °C, agitação magnética e t_d 1800 s. (a) filme obtido no escuro e (b) sob iluminação com lâmpada de halogênio de 100 W e irradiância de 200 mW cm^{-2}	62
Figura 18 - (a) Programação de potenciais utilizada para as varreduras cíclicas. (b) Voltamogramas cíclicos em HNO_3 0,1 mol L^{-1} a 20 mV s^{-1} para o eletrodo de ouro (—) e f-Se eletrodepositado sobre ouro com E_{inv} de (—) -0,30; (—) -0,40 V.....	63
Figura 19 - Voltamogramas cíclicos a 5 mV s^{-1} para o eletrodo de ouro em (—) HNO_3 0,1 mol L^{-1} e em (—) HNO_3 0,1 mol L^{-1} + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 1,0 $\times 10^{-3}$ mol L^{-1} . A seta ●→ indica o início e sentido da varredura de potenciais.....	65
Figura 20 - (a) Voltamogramas cíclicos a 5 mVs^{-1} para o eletrodo de ouro em (—) HNO_3 0,1 mol L^{-1} + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 1,0 $\times 10^{-3}$ mol L^{-1} . (b) Relação entre I_p vs v e I_p vs $v^{1/2}$ para os processos eletroquímicos identificados com Red-1 e Red-4 nos detalhes da Figura 20a.....	67
Figura 21 - (a) Voltamogramas lineares a 10 mV s^{-1} para a dissolução de Bi depositado sobre Au em diferentes E_d . (b) Curva de densidade de carga de oxidação do Bi depositado em função do t_d . Eletrólito HNO_3 0,1 mol L^{-1} + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 1,0 $\times 10^{-3}$ mol L^{-1}	68
Figura 22 - Voltamogramas a 100 mV s^{-1} para o CQ-Au em HNO_3 0,1 mol L^{-1} + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 1,0 $\times 10^{-3}$ mol L^{-1} . (—) Δi . (—) Δm	69
Figura 23 - Cronoamperomassograma resultante da eletrodeposição de Bi sobre CQ-Au em HNO_3 0,1 mol L^{-1} + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 1,0 $\times 10^{-3}$ mol L^{-1} em diferentes E_d vs Ag/AgCl com monitoramento simultâneo da variação de massa. Os E_d estão indicados no gráfico e as linhas pretas pontilhadas verticais indicam relacionam a Δm com o pulso de potencial aplicado durante o experimento.....	70
Figura 24 - (a) Voltamassograma a 100 mV s^{-1} para o CQ-Au em HNO_3 0,1 mol L^{-1} + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 1,0 $\times 10^{-3}$ mol L^{-1} e (b) gráfico ΔQ vs Δm resultante da análise do voltamassograma.....	73
Figura 25 - Voltamogramas cíclicos a 5 mV s^{-1} para o f-Se (eletrodepositado sobre CQ-Au) em (—) HNO_3 0,1 mol L^{-1} e (—) HNO_3 0,1 mol L^{-1} + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 1,0 $\times 10^{-3}$ mol L^{-1} no escuro. (a) Faixa de potenciais de DRS e (b) de DRS + DM. A seta ●→ indica o início e sentido da varredura de potenciais.....	75
Figura 26 - Voltamogramas lineares a 100 mV s^{-1} para o f-Se em (●●●) HNO_3 0,1 mol L^{-1} com 300 segundos de polarização em 0,00 V e os demais em HNO_3 0,1 mol L^{-1} contendo 1,0 $\times 10^{-3}$ mol L^{-1} de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ em diferentes E_d e t_d	76
Figura 27 - Eletrodeposição de Bi sobre f-Se (eletrodepositado sobre eletrodo de CQ-Au) em HNO_3 0,1 mol L^{-1} + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 1,0 $\times 10^{-3}$ mol L^{-1} . Polarização do f-Se em diferentes E_d vs Ag/AgCl à 20 °C no escuro. As setas pontilhadas indicam o E_d e o momento que se inicia a polarização neste determinado potencial.....	77

Figura 28 - Voltamogramas cíclicos a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ obtidos para f-Se em (a) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e em (b) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, ambos no escuro. (—) Δi e (•••) Δf . As setas $\bullet \rightarrow$ indicam o início e sentido da varredura de potenciais.....	79
Figura 29 - (a) Voltamogramas cíclicos a 5 mV s^{-1} para Au em (•••) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e em (—, —) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Detalhe da Figura 29a: ampliação da varredura cíclica (—). (b) Relação entre $I_{pr} \text{ vs } v$ e $I_{pr} \text{ vs } v^{1/2}$ para os processos eletroquímicos identificados como Red-1 e Red-4 na Figura 29a.....	82
Figura 30 - (a) Voltamogramas lineares a 10 mV s^{-1} para a dissolução de Pb depositado sobre eletrodo de Au em diferentes E_d e t_d . (b) Curva de densidade de carga de oxidação do Pb resultante de sua dissolução. Eletrólito contendo HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	83
Figura 31 - Voltamograma para CQ-Au a 5 mV s^{-1} em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (—) Δi e (•••) Δm . As setas $\bullet \rightarrow$ indicam o início e sentido da varredura de potenciais.....	84
Figura 32 - Cronoamperomassograma para a deposição de Pb sobre CQ-Au em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes $E_d \text{ vs } \text{Ag/AgCl}$. As linhas pretas verticais pontilhadas relacionam a Δm com os saltos de potenciais durante o experimento.....	85
Figura 33 - (a) Voltamograma para CQ-Au a 100 mV s^{-1} em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (—) Δi e (•••) Δm . As setas $\bullet \rightarrow$ indicam o início e sentido da varredura de potenciais. (b) Curva de $\Delta m \text{ vs } \Delta Q$ construída a partir da análise do voltamograma mostrado na Figura 33a.....	87
Figura 34 - Voltamogramas cíclicos a 5 mV s^{-1} para f-Se em (—) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e em (—) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (a) No intervalo de potencial onde se espera somente a DRS de Pb e (b) onde se observa DRS e DM do metal. As setas $\bullet \rightarrow$ indicam o início e sentido da varredura de potenciais.....	89
Figura 35 - Voltamogramas lineares a 100 mV s^{-1} para dissolução de Pb eletrodepositado sobre f-Se em diferentes E_d e t_d	90
Figura 36 - Cronoamperomassograma para a deposição de Pb sobre o f-Se em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes $E_d \text{ (vs Ag/AgCl)}$. Linhas verticais pontilhadas no gráfico relacionam os saltos de potenciais com a Δf no decorrer do experimento.....	91
Figura 37 - Voltamogramas a 5 mV s^{-1} para f-Se em solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (—) voltamograma e (•••) massograma. As setas $\bullet \rightarrow$ indicam o início e sentido da varredura de potenciais.....	93
Figura 38 - (a) Voltamogramas cíclicos 5 mV s^{-1} para Au em (—) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e em (—, —) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Detalhe da Figura indicando os processos de deposição em regime de subtensão (DRS) e deposição maciça (DM). (b) Relação entre $I_{pr} \text{ vs } v$ e $I_{pr} \text{ vs } v^{1/2}$ para os processos eletroquímicos identificados como Red-1 e Red-2 na Figura 38a.....	95
Figura 39 - (a) Voltamogramas lineares a 10 mV s^{-1} para a dissolução de Cu depositado sobre eletrodo de Au em diferentes E_d e t_d . (b) Curva de densidade de carga de oxidação do Cu resultante de sua dissolução. Eletrólito contendo HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	97
Figura 40 - Voltamograma para CQ-Au a 5 mV s^{-1} em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (—) Δi e (•••) Δm . As setas $\bullet \rightarrow$ indicam o início e sentido da varredura de potenciais. (a) Intervalo de potenciais em que ocorre DRS e DM de Cu e (b) somente DRS do metal.....	98
Figura 41 - Cronoamperomassograma para a deposição de Cu sobre Au em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (—) amperograma e (—) massograma. As linhas pretas verticais e pontilhadas no gráfico mostram os potenciais aplicados vs Ag/AgCl em cada salto no decorrer do experimento.....	99

Figura 42 - (a) Voltamassograma para CQ-Au a 100 mV s^{-1} em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (b) Δm vs ΔQ resultante da análise deste. As setas $\bullet \rightarrow$ indicam o início e sentido da varredura de potenciais.....	100
Figura 43 - Voltamogramas cíclicos para o f-Se em (—) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 1 mV s^{-1} e os demais em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ nas velocidades de varredura de (—) 1, (—) 5 e (—) 20 mV s^{-1} . (a) No intervalo de potenciais em que se espera a DRS e (b) onde se espera DRS e DM de Cu. As setas $\bullet \rightarrow$ indicam o início e sentido d varredura de potenciais.....	102
Figura 44 - (a) Voltamogramas lineares a 100 mV s^{-1} para dissolução de Cu eletrodepositado sobre f-Se em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes E_d e t_d . (b) Q em função do E_d e t_d resultantes da análise da Figura 44a para os E_d de (■) 0,15; (▲) 0,05 e (▼) 0,00 V (vs Ag/AgCl).....	103
Figura 45 - Cronoamperomassograma para a deposição de Cu sobre o f-Se em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (—) amperograma e (●●●) massograma. Linhas pretas verticais pontilhadas no gráfico mostram os E_d vs Ag/AgCl em cada salto no decorrer do experimento.....	104
Figura 46 - Voltamassogramas a 5 mV s^{-1} para f-Se em solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (—) perfil voltamétrico e (●●●) perfil massométrico. As setas $\bullet \rightarrow$ indicam o início e sentido da varredura de potenciais.....	105
Figura 47 - Difrátogramas de raio-X para Au, f-Se, f-Se_Bi, f-Se_Pb e f-Se_Cu. Índices de Miller para Se (em vermelho) e para Au (em preto). A intensidade dos picos de difração do f-Se_Cu foi dividida por 22 para melhor representação gráfica ao comparar com os difratogramas dos demais filmes.....	112
Figura 48 - Imagens de MEV (aumento de 20000 vezes) dos filmes f-Se, f-Se_Bi, f-Se_Pb e f-Se_Cu.....	113
Figura 49 - Imagens de MEV (aumento de 20000 vezes) dos filmes f-Se_Bi-DM, f-Se_Pb-DM e f-Se_Cu-DM.....	115
Figura 50 - Difrátogramas de raio-X para f-Se_Bi-DM, f-Se_Pb-DM e f-Se_Cu-DM. Índices de Miller (hkl) para as fases identificadas como Bi (em azul), PbSe (em verde) e CuSeO_3 (em mangenta). Os picos de difração pertencentes às fases de ouro policristalino e selênio hexagonal, ambos puros, não estão identificados.....	116
Figura 51 - (a) Fotocorrente resultante para o (●●) substrato de ouro e para os filmes (—) f-Se, (—) f-Se_Bi, (—) f-Se_Pb e (—) f-Se_Cu em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (b) Transiente de fotocorrente observada para os filmes no primeiro ciclo escuro-luz. Fonte de iluminação: lâmpada de halogênio 100 W e irradiância de 216 mWcm^{-2} mantendo os filmes no potencial de circuito aberto (OCP) medido no escuro por 10 minutos imediatamente antes do início do experimento. Os potenciais de OCP estão indicados no gráfico e na Tabela 10.....	117
Figura 52 - (a) Espectros de reflectância difusa e (b) curvas de Tauc para os filmes semicondutores (—) f-Se, (—) f-Se_Bi, (—) f-Se_Pb e (—) f-Se_Cu, considerando transição direta interbandas.....	119
Figura 53 - Curvas de Mott-Schottky para os filmes em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, no escuro, nas frequências de (—■—) 1000, (—●—) 3162 e (—▲—) 10000 Hz, amplitude de perturbação de 10 mV e incremento de potencial de 20 mV.....	122
Figura 54 - Fotopotencial em OCP resultante para os filmes (—■—) f-Se, (—●—) f-Se_Bi, (—▲—) f-Se_Pb, (—▼—) f-Se_Cu em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ desaerando a solução com $\text{N}_2(\text{g})$. Fonte de iluminação de lâmpada de halogênio 100 W em diferentes intensidades de irradiância.....	124

Lista de tabelas

Tabela 1 -	Imagens ópticas do f-Se depositado com polarização do eletrodo de Au por 600 segundos em HNO_3 0,1 mol L^{-1} + SeO_2 0,02 mol L^{-1} , sob iluminação com lâmpada de halogênio 100 W, irradiância de 200 mW cm^{-2} e agitação magnética.....	52
Tabela 2 -	Variação da espessura dos filmes de selênio depositados de acordo com a temperatura do banho.....	55
Tabela 3 -	Parâmetros obtidos com a análise da curva Δm vs ΔQ mostrada na Figura 24b.....	74
Tabela 4 -	Potenciais de deposição observados para os diferentes metais sobre f-Se.....	107
Tabela 5 -	Variação de frequência durante a aplicação dos E_d de DRS dos metais sobre f-Se após 300 segundos de deposição.....	107
Tabela 6 -	Δf obtidas a partir dos dados voltamassométricos resultantes da deposição dos metais Bi, Pb e Cu em intervalos de potenciais compreendendo a DRS e DM.....	108
Tabela 7 -	Quantidades em massa de Se e dos metais Bi, Pb e Cu depositadas em DRS.....	111
Tabela 8 -	Parâmetros de rede obtidos com o refinamento dos difratogramas de raio-X do f-Se puro e daqueles dopados com DRS dos metais mostrados na Figura 47.....	112
Tabela 9 -	Potencial de deposição e massa dos metais Bi, Pb e Cu deposita maciçamente.....	114
Tabela 10 -	Parâmetros obtidos a partir da análise da atividade fotoeletroquímica dos filmes mostrada na Figura 51.....	118
Tabela 11 -	Parâmetros obtidos da análise das curvas de Mott-Schottky mostradas na Figura 52.....	123
Tabela 12 -	Fotopotenciais medidos com o experimento mostrado na Figura 54.....	125

Lista de abreviaturas

A lista de abreviaturas está organizada segundo a ordem em que aparecem no texto.

f-Se	Filme de selênio depositado sobre ouro
DRS	Deposição em regime de subtensão
f-Se_Bi	Bismuto depositado em regime de subtensão sobre filme de selênio depositado sobre ouro
f-Se_Pb	Chumbo depositado em regime de subtensão sobre filme de selênio depositado sobre ouro
f-Se_Pb	Cobre depositado em regime de subtensão sobre filme de selênio depositado sobre ouro
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DRX	Difração de raio-X
vs	versus
SCE	Eletrodo de referência saturado de calomelano (do inglês – <i>Saturated calomel electrode</i>)
MECQ	Microbalança eletroquímica de cristal de quartzo
Ag/AgCl	Eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl saturado
E_v	Energia da banda de valência
E_c	Energia da banda de condução
E_D	Energia do estado doador de elétrons
E_A	Energia do estado receptor de elétrons
E_f	Energia de Fermi
E_g	Energia de <i>band gap</i>
CVD	Deposição química em fase vapor (do inglês <i>chemical vapour deposition</i>)
MBE	Deposição epitaxial por feixe molecular (do inglês <i>molecular beam epitaxy</i>)
ECAL	<i>Electrochemical atomic layer epitaxy</i>
FTO	Vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor
UV-vis	Espectrofotometria de absorção ultravioleta-visível
PTFE	Politetrafluoretileno
Δm	Variação de massa
Δf	Variação de frequência
E	Potencial
A_{ea}	Área eletroativa

F_r	Fator de rugosidade
E_{inv}	Potencial de inversão de varredura
Q_{exp}	Carga experimental
ΔQ_{teórica}	Densidade de carga teórica
A_g	Área geométrica
f-Se	Filme de selênio eletrodepositado sobre ouro
E_d	Potencial de deposição
t_d	Tempo de deposição
DM	Deposição maciça
I_p	Corrente de pico
E_p	Potencial de pico
OCP	Potencial de circuito aberto
C_{sc}	Capacitância da região de carga espacial
ENH	Eletrodo de referência normal de hidrogênio
E_{Nernst}	Potencial de deposição calculado com a equação de Nernst
F	Constante de Faraday
n	número de elétrons transferidos
R	Constante universal dos gases
T	temperatura absoluta
Q	Quociente da reação
E_{po}	Potencial de pico de oxidação
E_{onset}	Potencial onde começa a ser observado corrente faradaica resultante de uma reação eletroquímica
ΔQ	Densidade de carga
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (do inglês – <i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
m_d	Massa depositada
MM	Massa molar
E_{pr}	Potencial de pico de redução
v	Velocidade de varredura de potenciais
v^{1/2}	Raiz quadrada da velocidade de varredura de potenciais
ΔQ	Variação de carga

DAP_{Au}	Densidade atômica planar para um substrato de Au
γ	Número de elétrons transferidos por átomo de adsorbato
CQ-Au	Cristal de quartzo recoberto com ouro
$\theta_{\Delta Q}$	Recobrimento máximo calculado a partir da variação de carga
$\theta_{\Delta m}$	Recobrimento máximo calculado a partir da variação de massa
MM_{ads-total}	Massa molar das espécies adsorvidas
Δf	Variação de frequência de ressonância do cristal de quartzo
f-Se_Bi-DM	Bismuto maciço depositado sobre filme de selênio
f-Se_Pb-DM	Chumbo maciço depositado sobre filme de selênio
f-Se_Cu-DM	Cobre maciço depositado sobre filme de selênio
α	Coeficiente de absorção de radiação
R_d	Reflectância difusa da amostra
h	Constante de Planck
ν	Frequência da radiação incidente
B	Constante de proporcionalidade
σ	Constante dependente do tipo de mecanismo de transição interbanda do material semiconductor
C_{sc}	Capacitância da região de carga espacial
N_A	Densidade de portadores de carga
E_{BP}	Potencial de banda plana
e	Carga elementar do elétron
ϵ	Constante dielétrica do semiconductor
ϵ_0	Constante de permissividade do vácuo
k	Constante de Boltzmann
E_{oc}	Fotopotencial de circuito aberto

Sumário

1 Introdução	16
1.1 Semicondutores	17
1.2 Técnicas de produção de semicondutores	20
1.2.1 Spincoating	20
1.2.2 Screen-printing	21
1.2.3 Deposição em banho químico	22
1.2.4 Deposição química em fase vapor	23
1.2.5 Deposição epitaxial por feixe molecular (MBE – molecular beam epitaxy)	24
1.2.6 Eletrodeposição	25
1.3 Deposição de selênio	27
1.4 Eletrodeposição de filmes finos de selênio e selenetos de Pb, Bi e Cu	28
2 Objetivos.....	31
3 Metodologia.....	32
3.1 Reagentes e soluções	32
3.2 Limpeza de do material	32
3.3 Materiais	32
3.4 Medidas com a Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo	35
3.5 Instrumentação Geral.....	37
3.6 Procedimento experimental	38
3.6.1 Pré-tratamento da superfície dos eletrodos convencionais de ouro.....	38
3.6.2 Preparação dos filmes de Selênio	39
3.6.3 Filme de selênio como substrato para dopagem com ad-átomos de Bi, Pb ou Cu.....	40
3.6.4 Eletrodeposição dos ad-átomos de Bi, Pb e Cu sobre substrato de Au.	40
3.6.5 Deposição dos ad-átomos de Bi, Pb ou Cu sobre o filme de Se.....	41
3.6.6 Caracterização dos filmes de Se puro e dopado com ad-átomos de Bi, Pb ou Cu.	41
4 Resultados e Discussão	43
4.1 Deposição de Selênio sobre ouro.....	43
4.1.1 Otimização da deposição do filme de Se.....	51
4.1.2 Estabilidade do filme de Se	62

4.2 Eletrodeposição de bismuto.....	64
4.2.1 Eletrodeposição de bismuto sobre ouro.....	64
4.2.2 Eletrodeposição de bismuto sobre filme de selênio.....	74
4.3 Eletrodeposição de chumbo.....	81
4.3.1 Eletrodeposição de chumbo sobre substrato de ouro	81
4.3.2 Eletrodeposição de chumbo sobre filme de selênio.....	88
4.4 Eletrodeposição de cobre.....	94
4.4.1 Eletrodeposição de cobre sobre substrato de ouro.....	94
4.4.2 Eletrodeposição de cobre sobre filme de selênio	101
4.5 Comparações entre as deposições de Bi, Pb e Cu sobre filme de selênio.	107
4.6 Caracterização das propriedades cristalográficas, morfológicas e semicondutoras dos filmes de selênio puro e selênio modificado com a DRS dos metais bismuto, chumbo e cobre.	110
5 Conclusão	127
Referências bibliográficas.....	130
Apêndice A - Determinação da área eletroativa e calibração dos cristais de quartzo. ..	139
Apêndice B - Caracterização da fonte de iluminação	145
Apêndice C - Redução de íons nitrato sobre cobre.....	148

1 Introdução

Com uma demanda energética projetada para 2050 de 30 terawatts, o investimento em tecnologias para produção de energia a partir de fontes renováveis vem crescendo a cada ano e a energia fotovoltaica se destaca como uma das tecnologias mais promissoras. Isso porque virtualmente sua fonte energética, o sol, é inesgotável ¹. A urgência em descobrir novas formas de se aproveitar a energia solar ou de aumentar a eficiência das tecnologias de captação de energia existentes se torna ainda mais preocupante ao comparar o consumo atual de 10 terawatts com o consumo projetado para os próximos 35 anos. De forma simplificada, o efeito fotovoltaico pode ser definido como a capacidade de absorção da luz solar e sua conversão em energia química. Entretanto, isso só é possível graças às propriedades de materiais semicondutores. Quando esses materiais absorvem luz, elétrons são excitados a um nível de energia mais elevado. Isso pode acarretar no surgimento de uma diferença de potencial através do próprio material, que se for mantida dá uma direção ao fluxo de elétrons, o que gera uma corrente elétrica útil ².

Embora o efeito fotovoltaico tenha sido relatado desde 1839 por Becquerel ao estudar o efeito da luz em eletrodos de Cu/CuO, Ag/AgCl, e platina recoberta com AgCl ou AgBr, somente a partir de 1950 (com o programa espacial estado-unidense) e após 1970 (com a crise energética) houve grandes incentivos à pesquisa e desenvolvimento de células fotovoltaicas ³. Desde então, o foco no desenvolvimento de materiais para dispositivos fotovoltaicos têm sido reduzir o custo energético durante sua produção e aumentar sua eficiência de conversão. Isso acarretou no desenvolvimento de dispositivos baseados em Si policristalino e filmes finos de semicondutores II-VI (como CdSe ou CdTe) e III-V (como GaAs ou InP) ¹. Porém, ainda hoje a eficiência de conversão de energia solar em células fotovoltaicas comerciais é muito baixa, cerca de 12%, o que as torna pouco atraentes quando comparadas a fontes energéticas tradicionais, tais como a queima de combustíveis fósseis e geração de energia hidrelétrica ⁴. Se a eficiência desses dispositivos fotovoltaicos fosse aumentada, não só a demanda energética seria suprida como haveria um fornecimento de energia muito acima do consumo projetado, uma vez que o planeta Terra recebe em torno de 120000 terawatts de energia solar por ano aproximadamente ⁵.

1.1 Semicondutores

As propriedades notáveis dos semicondutores se devem a estrutura eletrônica desses materiais, a qual, devido ao número de átomos extremamente elevado a ser considerado na rede cristalina, pode ser entendida como uma estrutura eletrônica de bandas de energia, formadas pela sobreposição dos orbitais atômicos dos átomos individuais. Isso ocorre porque os átomos da rede cristalina não se comportam como moléculas individuais, as ligações químicas entre eles se estendem por todo o volume do cristal. Dessa forma, como existe um grande número de orbitais, a diferença de energia entre os orbitais formados entre ligações é tão pequena que pode ser considerada um nível de energia contínuo, chamado de banda de energia. O maior e o menor nível de energia são os limites das bandas e, tal como com os orbitais moleculares, as bandas de energia de interesse são a de mais alta energia ocupada, chamada de banda de valência, e a de menor nível de energia desocupada, chamada de banda de condução. Entre as bandas de valência e de condução existe uma lacuna de energia, chamada de *band gap*, situado entre o limite superior da banda de valência e o limite inferior da banda de condução, na qual a probabilidade de se encontrar elétrons é zero e por isso pode ser chamada também de banda proibida (Fig. 1). O nível de energia do *band gap* é um dos principais fatores que determinam as propriedades dos semicondutores, isso porque a condutividade eletrônica desses materiais ocorre quando há um fluxo de elétrons com energia superior à do *band gap* da banda de valência para a banda de condução. Para metais a condução eletrônica ocorre prontamente porque os níveis de energia da banda de valência e condução se sobrepõem. Já em materiais isolantes o *band gap* é tão elevado que a excitação de elétrons para a banda de condução não ocorre ^{6, 7}.

Em um material semicondutor, quando elétrons são excitados para a banda de condução é gerado uma vacância com carga positiva na banda de valência. Os elétrons da banda de condução podem se mover como elétrons livres, ao passo que a carga positiva deixada na banda de valência (chamada de buraco) também pode se mover espacialmente quando elétrons, vizinhos a vacância gerada, são transferidos para o espaço desocupado. Esse movimento da vacância na banda de valência cria virtualmente uma carga positiva em movimento. Portanto, em semicondutores temos dois portadores de carga, os elétrons (com carga negativa) e os buracos (com carga positiva), dependendo de qual dos dois é o portador de carga majoritário temos semicondutores do tipo-n ou do tipo-p, respectivamente ^{6, 7}. Na Figura 1, as diferenças entre os níveis de energia da banda de valência (E_v) e da banda de

condução (E_c) para semicondutores intrínsecos, bem como para semicondutores do tipo-p ou -n estão representadas considerando a dopagem de um cristal de silício com arsênio (tipo-n) ou gálio (tipo-p). No primeiro caso, a dopagem com As gera um estado doador (E_D) com nível de energia próximo à E_c , isto ocorre porque quando o As encontra-se completamente ionizado há elétrons que não participam da ligação com a rede cristalina de Si. Então, a excitação de elétrons para a banda de condução é facilmente promovida e devido ao excesso de elétrons, estes passam a serem os portadores de carga majoritários, sendo o semiconductor chamado de tipo-n ⁸.

Figura 1 - (a) Representação bidimensional de um semiconductor intrínseco de silício e abaixo os níveis de energia das bandas de condução, E_c , banda de valência, E_v , da energia de *band gap*, E_g , e do nível de Fermi, E_f . (b) Representação bidimensional de um semiconductor do tipo-n de silício dopado com arsênio e dos níveis de energia das bandas E_c e E_v , do nível de Fermi e da energia do estado doador de elétrons, E_D , criado dentro do *band gap* do cristal após a dopagem com As. (c) Representação bidimensional de um semiconductor do tipo-p de silício dopado com gálio e dos níveis de energia das bandas E_c e E_v , além do nível de Fermi e da energia do estado receptor de elétrons, E_A , criado dentro do *band gap* do cristal após a dopagem com Ga. (•) elétrons da ligação entre os átomos, (•) elétrons livres e (⊕) buracos. As linhas tracejadas marcam a posição dos níveis de energia.

Fonte: Autoria própria

Uma situação oposta é observada quando o cristal de Si é dopado com Ga, pois neste caso, as ligações com os átomos de silício da rede cristalina não estarão completas, o que cria um estado receptor de elétrons (E_A) dentro do *band gap*, no entanto, próximo à E_v . Assim, a excitação de elétrons para o nível E_A causará um excesso de buracos na banda de valência, fazendo com que estes passem a serem os portadores de carga majoritários e o semiconductor é chamado do tipo-p.

Ainda na Figura 1, observa-se um nível de energia situado entre os níveis E_c e E_v para semicondutores intrínsecos, entre E_c e E_D para semicondutores do tipo-n e entre E_A e E_v para semicondutores do tipo-p. Este é o nível de energia de Fermi (E_f), o qual, termodinamicamente, é a energia do elétron no sólido. Contudo, da distribuição de elétrons entre níveis de energia de um sólido, tal como um semiconductor, o nível de Fermi pode ser definido como aquele no qual a probabilidade de um nível estar sendo ocupado por um elétron é exatamente $\frac{1}{2}$. Isso implica que o nível de Fermi em um semiconductor pode se deslocar para mais próximo ao nível E_c (em semicondutores do tipo-n) ou E_v (em semicondutores do tipo-p), já que as posições dos níveis E_D e E_A estão relacionadas com a concentração de portadores de carga majoritários dentro do semiconductor do tipo-n ou -p, respectivamente. Então, quanto maior a dopagem de um semiconductor, maior será a densidade de portadores de carga majoritários para o mesmo e, conseqüentemente, os níveis de energia E_D e E_A se tornam mais próximos aos respectivos níveis E_c e E_v ⁹.

Outra característica importante dos semicondutores é a possibilidade de alterar o *band gap* através da formação de semicondutores binários ou ternários. Por exemplo, o selênio, telúrio, silício e germânio são semicondutores intrínsecos e apresentam *band gaps* característicos quando puros, no entanto, quando são formados semicondutores binários tais como ZnSe, PbTe, SiC ou GeSi a energia de *band gap* é alterada, sendo que o mesmo ocorre para semicondutores ternários e quaternários ¹⁰. Desse modo, a pesquisa se inicia através da busca por materiais semicondutores com *band gap* adequados para aplicações desejadas e se estende à procura de metodologias que aumentem sua eficiência.

As propriedades dos semicondutores possibilitaram uma ampla gama de aplicações, não somente na conversão de energia solar, seja ela por meio de dispositivos fotovoltaicos ou por fotocátodos (eletrodos semicondutores do tipo-p) e fotoanodos (eletrodos semicondutores do tipo-n) para conversão de energia solar em $H_{2(g)}$ e $O_{2(g)}$, respectivamente, a partir da decomposição da água ^{11, 12}. Também têm sido desenvolvidos os chamados dispositivos optoeletrônicos tais como diodos emissores de luz (LEDs), lasers, fotodetectores, circuitos

integrados, reatores fotoquímicos, entre outros ^{7, 13, 14}. Em todas as aplicações o método utilizado para a produção do semicondutor é extremamente importante para garantir as propriedades necessárias ao uso pretendido. Por exemplo, o uso de semicondutores em circuitos integrados só é possível com a produção de filmes semicondutores de altíssima pureza, cerca de 99,999%. Já para a produção de laser, o cristal semicondutor deve apresentar orientação cristalográfica monocristalina, enquanto para a produção de LED é necessário uma técnica que garanta a formação de junções p-n extremamente definidas. Esses cuidados durante a produção dos semicondutores garante um dispositivo com alta eficiência e, obviamente, atrativo comercialmente.

1.2 Técnicas de produção de semicondutores

Há diversas metodologias de deposição de filmes finos semicondutores, das quais as mais importantes são *spincoating*, *screen-printing*, deposição em banho químico, deposição química em fase vapor (CVD – *chemical vapour deposition*), deposição epitaxial por feixe molecular (MBE – *molecular beam epitaxy*) e a eletrodeposição ¹. Em todas existe um fator em comum, a deposição ocorre sobre um substrato, o qual pode ser ou não da mesma composição do semicondutor. Logo as características da superfície do substrato, tais como morfologia, orientação cristalográfica e presença de defeitos, bem como as particularidades de cada técnica de produção, podem acarretar a produção de filmes semicondutores com diferentes propriedades, mesmo quando se obtém semicondutores de composição química idêntica.

1.2.1 *Spincoating*

A técnica de produção de filmes finos *spincoating* é, indiscutivelmente, a técnica mais utilizada para esse fim, o que está relacionada com sua simplicidade e facilidade de implementação. Apesar da formação do filme ser complexa, pois muitas vezes há reações químicas acopladas, obtêm-se filmes altamente reprodutíveis, que podem apresentar um

recobrimento homogêneo em grandes superfícies. Como exemplo, esta técnica é usada na indústria de microeletrônicos e está envolvida em etapas durante a produção de discos versáteis digitais (DVDs) e discos compactos (CDs) ¹⁵.

O procedimento de produção de filmes finos de semicondutores por *spincoating* consiste na aplicação de uma solução sobre um substrato, o qual é mantido em rotação a uma velocidade angular escolhida. A solução pode conter o semicondutor ou os elementos precursores dissolvidos, enquanto o substrato pode ser uma lâmina de vidro, metal, vidro condutor, etc. O excesso de solução sobre o substrato é ejetado para fora devido à velocidade de rotação, acarretando a formação de um filme fino. Isso faz com que a espessura, morfologia, e topografia do filme sejam altamente reproduzíveis, mas dependentes da velocidade de rotação e concentração, viscosidade, volatilidade e difusibilidade da solução dos precursores, além das características de tratamentos químicos ou térmicos posteriores ¹⁵. Apesar de parecer uma técnica com alta taxa de desperdício de materiais devido à ejeção da solução em excesso, na verdade a técnica consome volumes muito pequenos de solução, uma vez que filmes com elevados recobrimentos podem ser obtidos com volumes de 0,1 mL, obviamente, isso é dependente da superfície do substrato.

Outras vantagens da técnica *spincoating* consistem na possibilidade de obter filmes mais espessos e formação do filme semicondutor *in situ*. A espessura do filme é controlada pela simples repetição do procedimento após secagem da primeira camada, enquanto a produção do filme *in situ* é obtida a partir de reações químicas entre os constituintes do semicondutor promovidas diretamente na superfície do substrato por tratamentos térmicos, químicos ou fotoquímicos, posteriores ^{16, 17}. Além disso, a dopagem dos semicondutores é facilmente realizada a partir da solubilização do precursor dopante na solução de deposição.

1.2.2 Screen-printing

A técnica de produção de filmes semicondutores finos *screen-printing* é uma técnica de impressão que permite controle bidimensional da camada impressa. Esta técnica apresenta características muito desejáveis para a produção de dispositivos tecnológicos, se o substrato apresentar uma superfície regular, então, a espessura e o formato do filme semicondutor podem ser controlados com precisão. Entretanto, para que possa ser usada, o precursor do semicondutor é dissolvido em um solvente apropriado formando uma emulsão, a qual deve

apresentar alta viscosidade e baixa volatilidade. O aparato experimental exigido varia dependendo do nível de controle requerido. O princípio da técnica é simples e muito similar à impressão por jatos de tinta. Há uma tela de impressão com pequenos orifícios impermeáveis à emulsão contendo o precursor do semicondutor a qual está ligada a uma armação sob tensão, sobre a tela de impressão há uma lâmina de enchimento que força o preenchimento dos orifícios da tela de impressão. À medida que a lâmina de enchimento é deslocada sobre a tela de impressão, a armação é forçada para baixo, pressionando a tela de impressão sobre o substrato. Esta pressão faz com que a emulsão contida nos orifícios da tela de impressão permaneça sobre o substrato quando a pressão mantida pela armação diminui e a tela de impressão volta a sua posição anterior. Então, os orifícios da tela de impressão são novamente preenchidos pela lâmina de enchimento e o processo se repete até formar o desenho requerido sobre o substrato ¹⁵.

Screen-printing é amplamente utilizada na indústria de impressão de textos, produção de filmes anticorrosivos e filmes condutores e semicondutores para dispositivos eletrônicos flexíveis e teclados ¹⁸. Este método também tem sido utilizado para fabricação de dispositivos fotovoltaicos a base de semicondutores como $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ¹⁹, $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ²⁰, $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})$ ^{21, 22}, $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ²³, ZnO ²⁴, entre outros. Contudo, é comum após a deposição do filme semicondutor, o mesmo passar por etapas de tratamento térmico visando evaporação do solvente e sinterização do semicondutor para aumentar a cristalinidade do filme. Tal como para filmes obtidos por *spincoating*, a dopagem dos filmes semicondutores é realizada dissolvendo o dopante na emulsão utilizada para *screen-printing*.

1.2.3 Deposição em banho químico

A deposição em banho químico de filmes semicondutores envolve a precipitação controlada do semicondutor sobre o substrato a partir de soluções supersaturadas dos precursores ²⁵. Para isso, geralmente utiliza-se soluções com derivados dos precursores solúveis em solução aquosa, como cátions metálicos complexados e precursores de enxofre, visando à formação de semicondutores a base de sulfetos tais como As_2S_3 , PbS , Bi_2S_3 , CdS e ZnS , ou precursores de selênio para produção de selenetos tais como Bi_2Se_3 , ZnSe , CdSe , PbSe e CuInSe , ou ainda soluções básicas para a síntese de óxidos por hidrólise tais como ZnO , Bi_2O_3 e SnO_2 . A deposição sobre o substrato é realizada pela simples imersão do

mesmo dentro da solução seguido de alterações das condições experimentais que conduzam à formação de centros de nucleação, os quais são produzidos pela precipitação do semicondutor. Por sua vez, estes núcleos se adsorvem na superfície do substrato induzindo o crescimento de um filme semicondutor, uma vez que a solução é supersaturada pelos precursores ²⁶. Dessa forma, a formação do filme, bem como suas características de espessura, morfologia, cristalinidade e propriedades ópticas são afetadas pelas condições de deposição como temperatura do banho, pH, velocidade de agitação, concentração da solução e solubilidade dos precursores ^{26, 27}. A incorporação de dopantes é realizada por meio da dissolução do seu precursor no banho de deposição química.

1.2.4 Deposição química em fase vapor

A deposição química em fase vapor (CVD) é uma das técnicas mais amplamente utilizadas para o crescimento de filmes semicondutores devido à obtenção de cristais de altíssima qualidade. CVD ocorre por meio da formação de uma fase condensada de diferente composição química em fase vapor. Ela se difere de técnicas de deposição física em fase vapor onde a condensação ocorre na ausência de uma mudança química. Na CVD uma mistura de gases precursores do filme semicondutor passa por um reator e interage com a superfície de um substrato aquecido, sobre o qual ocorre deposição epitaxial. A deposição epitaxial é observada quando os materiais depositados seguem exatamente a mesma morfologia do substrato. Então, se o substrato for monocristalino, por exemplo, o semicondutor depositado também será monocristalino e apresentará mesma orientação cristalográfica do substrato. Por isso, a CVD fornece filmes de alta qualidade ⁷.

O processo de deposição durante a CVD pode ser descrito em duas etapas. Na primeira etapa, um gás de arraste passa pela fonte de um dos precursores reagindo quimicamente com ela e formando uma espécie volátil do precursor. O mesmo ocorre com as demais fontes dos precursores do semicondutor. Na segunda e última etapa, em condições diferentes da primeira, as espécies voláteis reagem entre si (ou se decompõem) na superfície do substrato aquecido, se condensando em camadas do semicondutor e seguindo a epitaxia do substrato. Em alguns casos a fonte dos precursores é encontrada na fase gasosa, o que torna desnecessário o uso de um gás de arraste que possa reagir quimicamente com ela para formar uma espécie volátil. Então, nesses casos a função do gás de arraste é apenas transportar as

espécies até a câmara de deposição. Entretanto a segunda etapa é vital para a CVD, pois é a interação entre as espécies em fase vapor com a superfície do substrato que possibilita a deposição epitaxial ⁷.

Uma das principais desvantagens da CVD é o emprego de elevadas temperaturas de deposição, as quais variam entre 400 e 1000 °C e são dependentes dos constituintes do semicondutor. O processo de dopagem dos semicondutores é realizado a partir da injeção do dopante em fase gasosa na câmara de deposição em quantidades controladas ^{7,28}.

1.2.5 Deposição epitaxial por feixe molecular (MBE – *molecular beam epitaxy*)

O processo de deposição epitaxial por feixe molecular (MBE) ocorre em condições fora do equilíbrio e é governado principalmente pela cinética de superfície. Desde seu desenvolvimento, a MBE tem-se mostrado como uma técnica com nível de controle dos parâmetros de deposição sem precedentes. Basicamente, ela é uma técnica de evaporação térmica dos precursores contidos em células de efusão sob condições de ultra-alto vácuo (10^{-10} a 10^{-11} torr). As células de efusão possuem aberturas menores que o caminho livre médio das espécies evaporadas em efusão, o que em conjunto com o ultra-alto vácuo mantém um feixe molecular dessas espécies. Não obstante, cada célula possui um obturador mecânico, o qual pode interromper o feixe molecular quando necessário e em tempos tão curtos quanto o tempo de formação de uma monocamada. O substrato é posicionado em frente aos feixes moleculares e mantido aquecido, quando o feixe molecular incide sobre ele a espécie se adsorve e sofre controle cinético antes de ser incorporada a rede cristalina do substrato. Este é o ponto crucial para a obtenção de camadas altamente ordenadas utilizando a técnica MBE, se a espécie evaporada apresentar energia cinética ou o tempo de deposição for insuficiente, haverá formação de ilhas na superfície do substrato e as estruturas apresentarão um crescimento tridimensional, portanto o filme depositado perderá a epitaxia ⁷.

Para que ocorra a incorporação efetiva das espécies evaporadas à superfície do substrato, várias etapas podem ocorrer, dentre elas podem ser citadas a quimissorção, migração superficial planar e interplanar, adsorção física e evaporação. Embora seja realmente um processo complexo é a ocorrência dessas etapas que garante o recobrimento unitário da superfície do substrato, motivo pelo qual o substrato deve ser mantido aquecido próximo a temperatura de evaporação congruente do composto sendo depositado em sua

superfície, o que pode variar entre 200 e 1000 °C. Durante a etapa de deposição de um constituinte do filme semicondutor as demais células de efusão são resfriadas com nitrogênio líquido para evitar a contaminação do filme depositado. Deve ser ressaltado que durante a deposição por MBE não ocorrem reações químicas entre os constituintes do filme na superfície do substrato, uma vez que eles são depositados separadamente. Quanto à dopagem de filmes semicondutores, tal como a deposição química em fase vapor, os dopantes são inseridos a partir da sua evaporação e posterior incorporação no filme na quantidade desejada, visto que se tem um controle a nível atômico da deposição utilizando a MBE ⁷.

1.2.6 Eletrodeposição

Basicamente, a eletrodeposição consiste em um sistema composto por dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica contendo os precursores do semicondutor, onde um dos eletrodos é o substrato. Então, uma diferença de potencial ou uma densidade de corrente fixa, é aplicada ao substrato, o que causa a deposição de um filme do semicondutor sobre ele. Necessariamente, os eletrodos devem ser condutores, o precursor do semicondutor deve ser passível de eletrodeposição e a solução deve apresentar uma força iônica adequada. Os parâmetros de concentração do precursor, diferença de potencial ou densidade de corrente aplicada, tempo de deposição, temperatura, composição e pH do eletrólito e composição e características superficiais do substrato influenciam diretamente na qualidade e características do filme semicondutor depositado ²⁹. Mesmo assim, as técnicas eletroquímicas de deposição tem ganhado espaço devido às vantagens como flexibilidade, baixo custo, facilidade de implementação e emprego em baixas temperaturas ³⁰⁻³³.

Um inconveniente relacionado ao uso da eletrodeposição para obtenção de filmes semicondutores se deve à obtenção de depósitos normalmente amorfos, com muitas falhas e defeitos que prejudicam as suas propriedades semicondutoras. Mesmo quando são obtidos materiais policristalinos, ainda assim eles apresentam extensas linhas de contornos de grãos, o que aumenta a sua resistividade e disponibilizam muitos centros de recombinações ³⁴. Logo, aumentar a cristalinidade dos compostos semicondutores eletrodepositados é uma das alternativas para a evolução da eletrodeposição como uma técnica de produção importante para estes compostos.

Dentre as metodologias de eletrodeposição disponíveis para a obtenção de camadas finas e organizadas a ECALE (*electrochemical atomic layer epitaxy*), desenvolvida por Gregory *et al.*, é uma das mais simples e importantes ³⁵⁻⁴⁰. Este método envolve a deposição alternada de cada componente do filme, em uma monocamada de cada vez. Para conseguir este propósito, utiliza-se a deposição em regime de subtensão (DRS). Isso porque a DRS ocorre em potenciais mais positivos que o previsto pela equação de Nernst para o sistema M^{a+}/M , devido à maior energia da ligação entre um átomo adsorvido e o substrato ($S-M_{ads}$), em relação à energia de ligação de um átomo adsorvido em uma superfície do próprio metal ($M-M_{ads}$) ⁴¹. O principal trunfo desta técnica consiste no fato de que ao utilizar apenas o potencial de DRS limitamos a deposição a, no máximo, uma monocamada do adsorbato. Isso possibilita um controle em nível atômico da espessura de deposição e/ou grau de modificação da superfície, tal como a CVD e a MBE.

Para evitar problemas relacionados com a co-deposição e a formação de núcleos tridimensionais, as soluções de deposição contendo cada um dos componentes do filme são utilizadas de maneira alternada. Este método tem sido utilizado para a formação de camadas finas eletrodepositadas de CdTe e CdSe sobre Au policristalino ^{35, 39, 42}, selênio sobre Au(100) ⁴⁰, Au(110), Au(111) ³⁷ e Au policristalino ⁴³, PbSe sobre Au policristalino ⁴⁴, Bi sobre Au(110) ⁴⁵ e ZnSe sobre Ag(111) ⁴⁶. Depósitos ternários de sulfetos e selenetos de cádmio e zinco, também têm sido obtidos e caracterizados sobre Ag(111) ^{47, 48} e a deposição de sulfeto de bismuto foi estudada sobre Au(111) ⁴⁹. Como pode ser visto, é comum a utilização de monocristais como substratos, pois dessa forma obtém-se uma deposição de camadas epitaxiais extremamente ordenadas, característica típica da superfície do monocristal.

Como alternativa, outra técnica para se obter camadas semicondutoras (embora não epitaxiais) de selenetos de Pb ou Cd foi proposta por Streltsov *et al.* ^{50, 51}. Nesta metodologia, os autores obtiveram primeiro um filme fino de selênio sobre substrato de ouro e na sequência utilizaram o processo de DRS de Pb sobre o filme semicondutor para produzir aglomerados de nanopartículas de PbSe dispersos numa fase amorfa de Se. Os autores verificaram alterações significativas nas propriedades óticas e fotoeletroquímicas dos filmes, atribuindo a melhora ao aumento na eficiência do transporte de carga, tanto no interior do filme como na interface semicondutor/eletrólito. A introdução de Pb^{2+} durante a deposição de Se ativa significativamente a deposição do filme, mesmo aplicando potencial suficiente apenas para deposição maciça de Se e DRS de Pb. A presença da DRS de Pb na superfície do eletrodo,

bem como fases de PbSe, foi identificada pelos picos de redissolução anódica do depósito e pelos picos de difração de raio-X característicos de PbSe, respectivamente ⁵¹.

A dopagem de filmes semicondutores, utilizando a eletrodeposição pode ser realizada de duas formas. Na primeira, o dopante é dissolvido no eletrólito contendo o precursor do filme semicondutor desejado, enquanto na segunda o dopante pode ser inserido na rede cristalina do filme a partir de sua DRS, exercendo um controle relativo sobre o nível e posição da dopagem durante a formação do filme.

1.3 Deposição de selênio

O selênio é um elemento do grupo 16 da tabela periódica (Grupo VI A) que apresenta três formas alotrópicas estáveis, sendo uma forma amorfa de coloração vermelha formada por cadeias de anéis de Se₈, uma forma polimérica de coloração preta contendo cadeias de anéis de Se₈ e uma forma cristalina de coloração cinza formada por cadeias helicoidais de selênio arranjadas em estruturas hexagonais, chamada de selênio trigonal. A forma alotrópica com maior condutividade elétrica é o selênio trigonal, entretanto, sua síntese é realizada principalmente por processos hidrotermais ou por transferência de fase vapor-sólido e em ambas as técnicas são empregadas temperaturas relativamente altas, cerca de 300 °C ⁵²⁻⁵⁶. Essas características fazem com que a produção de um filme de selênio trigonal sobre substratos sólidos seja dificultada por apresentar um controle relativamente baixo da espessura do filme, além de fraca aderência ⁵⁷. Geralmente as rotas sintéticas de selênio trigonal formam nanofios ou nanobastões em solução e sua transferência para um substrato sólido é difícil.

Recentemente, Abdel Aal *et al.* ⁵⁸ propuseram a formação de selênio trigonal por eletrodeposição usando líquidos iônicos como eletrólito e ouro ou cobre como substratos, além de efetuar o depósito em temperaturas de 110 °C. Como alternativa, Kumar *et al.* ⁵⁹ propuseram o uso de membranas porosas de policarbonato para deposição do filme de selênio. A membrana era colada sobre um substrato de cobre e a deposição procedia potenciostaticamente utilizando o cobre como cátodo em solução aquosa contendo o precursor de selênio. Dessa forma eles obtiveram filmes de nanofios de selênio trigonal alinhados verticalmente em relação ao substrato.

1.4 Eletrodeposição de filmes finos de selênio e selenetos de Pb, Bi e Cu

Embora a eletrodeposição de selênio seja relativamente fácil, em meios aquosos e temperatura ambiente se obtém a forma amorfa (selênio vermelho), a qual limita consideravelmente a potencialidade de aplicação de dispositivos produzidos dessa forma ⁶⁰. Isso ocorre porque a forma amorfa tem qualidade muito inferior se comparada à forma cristalina devido ao grande número de defeitos e contornos de grão, o que acarreta em muitos centros de recombinação de cargas. Portanto, os estudos da eletrodeposição de filmes de selênio estavam sempre relacionados à formação de selenetos metálicos, buscando a produção de filmes finos desses materiais ⁶¹. Como exemplos podem ser citados os trabalhos de Osipovich *et al.* ⁶², Ragoisha *et al.* ⁶³ e Streltsov *et al.* ⁶⁴, nos quais estudou-se a deposição em regime de subtensão de chumbo sobre eletrodos recobertos com Se e Te por voltametria cíclica e impedância eletroquímica potenciodinâmica. Nestes trabalhos foi proposto que a interação dos ad-átomos de chumbo com as superfícies dos respectivos calcogênios, forma um composto estável em um processo de deposição irreversível. Ao avaliar filmes mistos de $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ obtidos em eletrólitos ácidos pela redução simultânea de Pb^{2+} , Se^{4+} e Te^{4+} , Streltsov *et al.* ⁶⁵ observaram novamente que a eletrossíntese ocorrera em potenciais mais positivos que o potencial de Nernst para o par $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0$ devido às interações químicas entre os ad-átomos de Pb e o selênio e telúrio depositados em subtensão. No entanto, nestes trabalhos eles não investigaram a influência da modificação no *band gap* dos semicondutores, visto que os autores optaram por examinar apenas o mecanismo de eletrodeposição dos compostos.

De modo semelhante Cabral *et al.* ⁶⁶ estudaram a influência da inclusão de ad-átomos de Pb em um filme fino de Se propondo que os átomos de Pb não somente modificam a superfície do filme como também ocorre uma migração para o interior do filme, o que também foi observada ao estudar a DRS de Cd sobre filme de selênio ⁴². Após a DRS de Pb sobre Se, os autores observaram uma diminuição da resistência de transferência de carga de 320 para 65 $\Omega \text{ cm}^{-2}$ e uma diminuição no valor de *band gap* de 2,4 para 1,9 eV para o filme de Se e para o filme de PbSe, respectivamente. Todavia, há claramente dois *band gap*, de acordo com as curvas de Tauc mostradas no trabalho, entretanto os autores não discutem os valores menos energéticos ou a razão da presença de dois valores diferentes, tanto para o filme de Se quanto para o filme de PbSe.

A obtenção de filmes semicondutores de CuSe ou Cu_{2-x}Se , tem sido realizada por reações químicas de precipitação em solução ⁶⁷⁻⁷⁰, eletrodeposição ⁷¹ e co-deposição,

principalmente de compostos ternários como $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})_2$ ⁷², CuInSe_2 ⁷³. Através da rota de síntese por reações químicas em solução têm sido obtidos diferentes tipos de estruturas para esses semicondutores, as quais apresentam energia de *band gap* distintas entre si, variando de 0,85 a 2,85 eV, com características de semicondutores do tipo-p. Logo, é evidente que o método de produção desse material tem grande influência em suas propriedades eletrônicas. Embora a co-deposição de Cu e Se seja muito estudada por métodos de reação química em solução, muito pouco se conhece sobre a deposição em regime de subtenção desses compostos, separadamente ou com ambos em solução. Pouquíssimos trabalhos investigaram a DRS de Cu sobre Se ou mesmo de CuSe sobre outros substratos e, mesmo assim, utilizando como ferramenta de pesquisa apenas dados voltamétricos. É o caso do trabalho desenvolvido por Steponavičius e Šimkunaitė ⁷⁴, que investigaram a DRS de Cu sobre um eletrodo de Pt recoberto com ad-átomos de Se. Os autores atribuíram as alterações do perfil voltamétrico da Pt limpa à deposição de Cu em defeitos da camada de Se ou à co-deposição de Cu e Se. Contudo, o recobrimento do substrato de Pt com Se era muito baixo (entre 0,31 e 0,51), o que dificultou à compreensão e separação de processos de deposição de Cu sobre Pt e de Cu sobre Se. Dessa forma, o estudo da DRS de Cu sobre filme de Se é inédita e compreende uma nova forma de abordagem para a produção de filmes semicondutores.

Selenetos de bismuto também têm sido produzidos empregando a metodologia ECALE. Osipovich *et al.* ⁷⁵ estudaram o comportamento eletroquímico da deposição de Bi sobre filme de selênio em janelas de potenciais onde se observava somente a DRS do metal e constataram a ocorrência de dissolução da DRS de Bi lentamente após despolarizar o filme semicondutor. As propriedades semicondutoras não foram investigadas e, portanto, não se sabe qual o efeito da DRS de Bi nas características ópticas do filme. Ainda empregando ECALE, Xiao *et al.* ⁷⁶ produziram filmes cristalinos de Bi_2Se_3 com estruturas ortorrômicas sobre substrato de Pt. O *band gap*, determinado também por FTIR, foi de 0,35 eV. Já Peng *et al.* ⁷⁷ obtiveram nanofios de Bi_2Se_3 sobre vidro dopado com SnO_2 , porém utilizando o método de co-deposição dos elementos a partir de uma solução contendo os precursores dissolvidos. Para isso, o substrato foi polarizado em potencial suficientemente negativo para a deposição maciça de ambos, Bi e Se. Novamente, as características semicondutoras do filme obtido não foram investigadas. Também por co-deposição, Köse *et al.* ⁷⁸ sintetizaram filmes finos de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ com polarização de um substrato de Au(111) em potenciais suficiente para a deposição em DRS de Bi enquanto observava-se deposição maciça dos calcogênios. Os depósitos apresentaram morfologia cristalina granular com 2 μm de tamanho médio de cristalito. Torane *et al.* estudaram a formação de filmes finos de Bi_2Se_3 sobre substrato de

vidro recoberto com SnO_2 dopado com flúor (FTO) em HNO_3 diluído ⁷⁹ e em dimetilsulfóxido ⁸⁰, e não observaram diferenças significativas entre os filmes obtidos. Em ambos os casos, os filmes apresentavam coloração cinza, depósitos policristalinos e boa aderência ao substrato, apenas o *band gap* era alterado de 0,55 para 0,79 eV para a deposição em meio ácido ou orgânico, respectivamente.

Como demonstrado no texto acima, a pesquisa a respeito da deposição de selênio segue duas vertentes distintas, a primeira, novas metodologias de produção de selênio cristalino e a segunda, novas metodologias de obtenção de filmes de selenetos metálicos. Pouca atenção é dada à dopagem de filmes de selênio eletrodepositados, portanto, pouco se conhece sobre seu efeito ou mecanismo. Ainda que a dopagem por si só não altere significativamente a energia de *band gap*, ela pode alterar outras propriedades do semiconductor e consequentemente aumentar sua eficiência. Embora a energia de *band gap* seja um dos parâmetros fundamentais a ser investigado em materiais semicondutores, somente esse parâmetro não é determinante para elevar a eficiência desses materiais. Deve haver um equilíbrio entre o valor de *band gap* e outras propriedades semicondutoras, tais como, a densidade de portadores de carga, a cristalinidade do material, espalhamento de luz, velocidade de recombinação par elétron-buraco e a fotocorrosão do material ^{2, 5, 81}. Dessa forma fica evidente a necessidade de estudar a dopagem de filmes semicondutores eletrodepositados e assim verificar a influência do dopante e da metodologia de produção dos filmes em suas propriedades. Isso se torna ainda mais urgente ao saber que para as demais técnicas de produção de filmes finos de semicondutores, a dopagem é uma ferramenta importante na obtenção de características diferenciadas.

2 Objetivos

O objetivo deste estudo é a eletrodeposição de filmes de selênio sobre substrato de ouro e sua modificação com ad-átomos de Bi, Pb e Cu.

Este objetivo geral pode ser detalhado nos seguintes itens:

- Eletrodeposição dos filmes de selênio.
- Caracterização dos filmes obtidos por técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria, microscopia óptica, MEV, EDS e DRX.
- Investigação da eletrodeposição dos metais sobre substrato de Au – utilizando voltametria cíclica e MECQ – e, na sequência, sobre o filme de selênio eletrodepositado.
- Otimização da metodologia de deposição dos ad-átomos de Bi, Pb e Cu sobre o filme de Se.
- Caracterização dos filmes dopados obtidos, em relação à natureza e concentração de dopantes utilizando as técnicas de voltametria cíclica, MECQ, MEV, fotocorrente, espectroscopia de reflectância difusa, espectroscopia de impedância eletroquímica e fotopotencial de circuito aberto.

3 Metodologia

3.1 Reagentes e soluções

O H_2SO_4 suprapuro 97% tem procedência Tédia®, enquanto o HNO_3 suprapuro 65% e o HCl 36% foram adquiridos da J.T.Baker®. O H_2O_2 30 % (m:v) foi adquirido da Synth®. Os precursores dos dopantes, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, além do KCl , foram todos adquiridos da Sigma-Aldrich®. Os reagentes AgNO_3 e SeO_2 têm procedência MercK®, enquanto o Hg_2Cl_2 e mercúrio metálico foram obtidos da AnalytiCals®. Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico e usados como recebidos, sem prévia purificação. Todas as soluções foram preparadas com água purificada no sistema Milli-Q com resistividade de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ (Millipore Inc.).

3.2 Limpeza de do material

O protocolo de limpeza adotado no presente estudo consistia no tratamento de todo o material em duas soluções. Um tratamento oxidante empregando solução sulfonítrica (H_2SO_4 + HNO_3 3:1, v:v, ambos concentrados) e um tratamento químico com solução etanólica de NaOH (da Mallinckrodt) (10 g de NaOH dissolvidos em 500 mL de etanol (da Synth)). Os materiais de vidro e de politetrafluoretileno (PTFE) foram imersos em ambas as soluções por 30 minutos, em seguida, enxaguados com água purificada em abundância. Tal procedimento garante a eliminação de resíduos orgânicos e metálicos adsorvidos no material.

3.3 Materiais

Para as medidas eletroquímicas utilizou-se uma célula eletroquímica de vidro borossilicato encamisada de compartimento único com capacidade máxima de 30 mL, além

de uma tampa de PTFE contendo orifícios de encaixe para três eletrodos (Fig. 2). Os três eletrodos foram: (i) um contra-eletrodo de lâmina de platina (com $2,0 \text{ cm}^2$ de área exposta à solução); (ii) um eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl saturado (Ag/AgCl) ou saturado de calomelanos (SCE) e (iii) eletrodos de trabalho de ouro.

Figura 2 - Imagem da célula eletroquímica utilizada durante os experimentos.

Fonte: Autoria própria

Para as medidas fotoeletroquímicas utilizou-se uma célula fotoeletroquímica de compartimento único com capacidade máxima de 7 mL de solução, a qual continha duas janelas de quartzo, para incidência direta de luz, e encaixe para três eletrodos, o eletrodo de trabalho (filmes semicondutores), o eletrodo de referência SCE, e o contra eletrodo de lâmina de Pt (área geométrica de $1,25 \text{ cm}^2$) (Fig. 3).

Figura 3 - Imagens (a) dos componentes da célula fotoeletroquímica utilizada durante os experimentos, (b) do corpo da célula mostrando o contra eletrodo de Pt embutido e (c) da célula montada.

Fonte: Autoria própria

Eletrodo de referência

O eletrodo de referência Ag/AgCl foi construído embutindo um fio de prata, previamente polido com lixas 600 e anodizado em uma solução de HCl 0,3 mol L⁻¹, em um compartimento próprio completamente preenchido com solução saturada com KCl e alguns cristais de AgNO₃. A anodização do fio de prata em solução de HCl é necessária para formar um filme de cloreto de prata na superfície do fio.

Para a construção do eletrodo de referência SCE, adicionou-se uma pequena quantidade de mercúrio em um tubo de vidro contendo um fio de platina para contato elétrico. Em seguida preparou-se uma pasta, obtida com a mistura de cloreto mercurioso, mercúrio e algumas gotas de solução de KCl saturado. Então, preencheu-se o volume vazio do tubo contendo mercúrio com pasta de calomelanos (Hg₂Cl₂) deixando um espaço para vedação com fibra de amianto. Logo após inseriu-se o tubo contendo mercúrio e pasta de cloreto mercurioso em um compartimento próprio contendo solução saturada de KCl, cuidando para que não se formassem bolhas de ar.

Contra-eletrodo

Utilizou-se uma placa de platina com 2,0 cm² de área geométrica, soldada a um fio de platina e embutido em tubo de vidro. Antes dos experimentos aquecia-se o contra-eletrodo em chama redutora e lavava-se o eletrodo com água Milli-Q.

Eletrodos de trabalho (eletrodos convencionais de ouro)

Os eletrodos de trabalho foram construídos soldando lâminas de Au com áreas geométricas de 0,5 a 1,0 cm² em fios de ouro (área considerando ambos os lados das lâminas de ouro).

3.4 Medidas com a Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo

As medidas com a Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ) foram realizadas utilizando a RQCM/Maxtek acoplada a um potenciostato/galvanostato Autolab (modelo PGSTAT302 da Metrohm Autolab B.V.) interfaceados pelos programas RQCM e GPES 4.9, respectivamente. O eletrodo de trabalho utilizado no estudo consistia em um cristal de quartzo, com corte AT, frequência fundamental de ressonância de 5 MHz e fator de sensibilidade determinado experimentalmente de $-0,0505 \pm 0,003 \text{ Hz /ng cm}^{-2}$, segundo a metodologia proposta por Gabrielli, Keddan e Torresi⁸². O procedimento de calibração dos cristais é mostrado no Apêndice A. A conversão de variação de frequência (Δf) observada durante o experimento, para variação de massa (Δm) é realizada segundo a equação de Sauerbrey:

$$\Delta f = C_f \Delta m \quad \text{Equação 1}$$

onde C_f é o fator de sensibilidade do cristal de quartzo.

A fim de diminuir a interferência de ruídos na leitura, os experimentos foram realizados em uma gaiola de Faraday. Todavia, os gráficos de variação de massa (Δm) em função do potencial (E), foram previamente tratados com filtros apropriados utilizando *software* Origin 8.0 (OriginLab Corp., MA, USA).

Célula eletroquímica

As medidas com a MECQ foram realizadas em uma célula eletroquímica adaptada ao *holder* que comporta o cristal de quartzo (eletrodo de trabalho). Na Figura 4 é mostrada uma imagem da célula eletroquímica utilizada nestes estudos, a qual contém uma tampa de PTFE e orifícios para encaixe do *holder*, eletrodo de referência, contra-eletrodo e entrada e saída de gás nitrogênio. O volume total desta célula é de 150 mL.

Figura 4 - Imagem da célula eletroquímica utilizada nos experimentos com a MECQ.

Fonte: Autoria própria

A escolha do projeto da célula visou minimizar ao máximo os ruídos nas leituras de Δm e a pressão hidrodinâmica sobre os cristais de quartzo.

Cristal de quartzo

Inicialmente todos os experimentos foram realizados utilizando eletrodos de ouro em formatos de lâminas soldados a fios de ouro. Na sequência foram realizados experimentos com o cristal piezo-elétrico de quartzo recoberto com um filme de ouro em ambas as faces (Figura 5).

Figura 5 - Representação das faces de um cristal de quartzo recoberto com ouro e suas respectivas áreas geométricas. (a) Face exposta à solução. (b) Face que vibra de acordo com a frequência de ressonância⁸³.

Fonte: Autoria própria

3.5 Instrumentação Geral

Utilizou-se uma balança analítica Mettler Toledo da Micronal S/A modelo AL 204 para pesagens. Para ajustes e medidas de pH utilizou-se um pH-metro Qualxtron modelo 8010. O ultrassom utilizado na etapa de limpeza dos eletrodos e preparo de soluções foi adquirido da Unique (Ultrassom MaxiClean modelo 1450 com frequência de 25 kHz). Em experimentos que requeriam banho termostaticado utilizou-se o termostato Quemis® (modelo Q.214.D.2).

Os difratogramas de raio-X dos filmes dopados com DRS (exceto para o filme dopado com cobre) foram obtidos empregando um difratômetro de raio-X modelo Rigaku Rotoflex Ru200B de radiação $\text{CuK}\alpha$, no intervalo de varredura 2θ entre 10 e 100 graus com *step* de 0,05 graus e taxa de aquisição de 0,5 graus min^{-1} . Entretanto, os filmes dopados com deposição maciça dos metais e o filme dopado com DRS de cobre foram analisados com um difratômetro Bruker modelo D8 Advance, com medidas realizadas utilizando-se a geometria Bragg-Brentano e modo de aquisição *step scan*, com *step* de 0,026 graus e *time per step* de 96 segundos. A fonte de radiação utilizada foi o Cu (1,5406 Angstroms).

As análises de reflectância difusa foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis-NIR (modelo Cary 5G da Varian, Califórnia) com esfera de integração de reflectância difusa. As análises de fotocorrente foram obtidas empregando a mesma fonte de iluminação usada para a obtenção dos filmes de selênio puros, ou seja, uma lâmpada de halogênio comum de 100 W (Osram®). As características da lâmpada, como espectro de emissão na região de 350 a 750 nm, bem como a variação da intensidade de iluminação com a distância da fonte de iluminação estão contidas no Apêndice B. Todas as medidas fotoeletroquímicas foram realizadas empregando o SCE como eletrodo de referência.

Todas as medidas eletroquímicas e fotoeletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab (modelo PGSTAT128N da Metrohm Autolab B.V.) utilizando o *software* GPES 4.9.

As microscopias ópticas foram obtidas utilizando um microscópio digital Hirox modelo KH-7700 com lente MXG-10C.

3.6 Procedimento experimental

3.6.1 Pré-tratamento da superfície dos eletrodos convencionais de ouro

O pré-tratamento da superfície do eletrodo de ouro foi realizado em duas etapas (i) oxidação química e (ii) polimento eletroquímico. A oxidação química de possíveis contaminantes adsorvidos foi realizada por imersão dos eletrodos em uma solução “piranha” (1:3:7 de H_2O_2 : H_2SO_4 : H_2O) por 5 minutos. Posteriormente os eletrodos foram lavados exaustivamente com água purificada.

Para o polimento eletroquímico utilizou-se a voltametria cíclica com variações de potencial de 0,0 a 1,7 Volts (vs Ag/AgCl) utilizando como eletrólito suporte solução de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e variando a velocidade de varredura com 100 ciclos a 1 V s^{-1} , 50 ciclos a 0,5 V s^{-1} , 25 ciclos a 0,25 V s^{-1} e 10 ciclos a 0,1 V s^{-1} . A cada velocidade de varredura o eletrólito suporte era trocado e o conjunto da cela eletroquímica lavado com água.

Como as respostas eletroquímicas das superfícies de Au de alta pureza são bem conhecidas⁸⁴, os perfis voltamétricos obtidos foram utilizados também como critério para a observação do perfeito funcionamento dos eletrodos.

A área eletroativa (A_{ea}) e o fator de rugosidade (F_r) tanto do cristal de quartzo (área exposta à solução) quanto dos eletrodos de ouro convencionais, foram determinados pelo método proposto por Santos⁸⁵, o qual é explicado detalhadamente no Apêndice A. De acordo com o procedimento, são realizadas diversas varreduras com diferentes potenciais de inversão (E_{inv}) avaliando a variação da carga de redução do óxido de ouro formado em cada varredura (Fig. 6). Por fim, uma curva da variação de carga em função do E_{inv} deve mostrar no mínimo três regiões lineares (Fig. 6b). A interseção entre a segunda e a terceira região linear corresponde à carga requerida para a formação de uma monocamada completa de AuO .

Figura 6 - (a) Voltamogramas cíclicos para Au em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} a 100 mV s^{-1} com diferentes E_{inv} . (b) Curva A_{ea} em função do E_{inv} mostrando as regiões lineares e a interseção correspondente à A_{ea} calculada considerando que neste potencial de inversão tem-se a formação de uma monocamada completa de AuO.

Identificada a Q_{exp} correspondente a formação de uma monocamada completa de AuO, compara-se o valor com o valor teórico ($\Delta Q_{\text{teórica}} = 401,4 \mu\text{C cm}^{-2}$)⁸⁴ usando a equação:⁸⁶

$$A_{\text{ea}} = \frac{Q_{\text{exp}}}{\Delta Q_{\text{teórica}}} \quad \text{Equação 2}$$

Na sequência o F_r pode ser calculado da seguinte maneira:

$$F_r = \frac{A_{\text{ea}}}{A_g} \quad \text{Equação 3}$$

3.6.2 Preparação dos filmes de Selênio

A eletrodeposição de filmes de selênio (f-Se) homogêneos e aderentes sobre um eletrodo de Au é crucial para o desenvolvimento desse estudo. Primeiro avaliou-se o mecanismo de eletrodeposição de Se sobre Au a fim de determinar os potenciais de deposição e dissolução do filme sobre o substrato nas condições experimentais escolhidas. Em seguida, as condições de potencial de deposição (E_d), temperatura, concentração do precursor de selênio SeO_2 , tempo de deposição (t_d) e presença de luz incidente foram todas otimizadas considerando-se homogeneidade, aderência e cristalinidade do f-Se. A deposição foi realizada

em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, eletrólito suporte utilizado para o estudo de deposição dos metais sobre ouro.

Durante todo estudo da deposição do f-Se, utilizou-se SCE como eletrodo de referência. Essa medida foi tomada porque se observou no início dos experimentos que as condições de luz incidente e temperatura alteravam as características do referência Ag/AgCl devido a formação de Ag_2O , mas não afetavam o SCE.

3.6.3 Filme de selênio como substrato para dopagem com ad-átomos de Bi, Pb ou Cu

A eletrodeposição dos f-Se foi realizada por polarização do substrato de ouro em $-0,45 \text{ V vs SCE}$ durante $t_d \geq 600$ segundos em solução contendo HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e SeO_2 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ em banho termostatizado a 80°C , sob iluminação com lâmpada de halogênio 100 W , irradiância de 200 mW cm^{-2} e agitação magnética. Após a formação do filme, o mesmo foi lavado exaustivamente com água pura também a 80°C . Em seguida o filme foi deixado em dessecador por 24 horas e somente após esse período foi disponibilizado para os experimentos de dopagem com ad-átomos de Bi, Pb e Cu.

3.6.4 Eletrodeposição dos ad-átomos de Bi, Pb e Cu sobre substrato de Au.

Para fins de comparação e melhor compreensão dos mecanismos de deposição dos ad-átomos de Bi, Pb e Cu, primeiro estudou-se a eletrodeposição desses metais sobre o substrato base, eletrodo de ouro. Para isso, manteve-se a concentração dos metais em $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e utilizaram-se as técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e MECQ a fim de encontrar as faixas de potencial em que ocorresse a deposição em regime de subtenção (DRS) e deposição maciça (DM) dos metais.

3.6.5 Deposição dos ad-átomos de Bi, Pb ou Cu sobre o filme de Se.

Primeiro, avaliou-se os intervalos de potenciais em que ocorre a DM e DRS de Bi, Pb ou Cu sobre o filme semicondutor empregando a voltametria cíclica, cronoamperometria e MECQ como técnicas de análise. Então, a modificação do f-Se com os ad-átomos foi realizada por polarização do filme semicondutor em potencial suficientemente negativo para a deposição em DRS dos metais, mas não para sua DM. A deposição dos ad-átomos de Bi foi realizada em solução contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com polarização do substrato em $0,05 \text{ V vs Ag/AgCl}$ à 25°C . Já a deposição dos ad-átomos de Pb foi realizada em solução contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, também em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com polarização do substrato em $-0,30 \text{ V vs Ag/AgCl}$ à 25°C , no escuro. Por último, a deposição de Cu em DRS foi realizada em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com polarização do substrato em $0,15 \text{ V vs Ag/AgCl}$ à 25°C .

Toda a etapa de estudo voltamétrico a respeito da deposição dos metais sobre o f-Se foi realizado no escuro. Da mesma forma, após definir os potenciais em que se observou somente a DRS dos metais, efetuou-se a dopagem do f-Se também no escuro. Essa medida visou evitar a ocorrência de reações de decomposição da água sobre o filme devido à absorção de luz pelo semicondutor.

3.6.6 Caracterização dos filmes de Se puro e dopado com ad-átomos de Bi, Pb ou Cu.

A modificação da superfície do substrato foi avaliada por voltametria cíclica, DRX, MECQ, MEV, fotocorrente, reflectância difusa, espectroscopia de impedância eletroquímica e fotopotencial em circuito aberto.

As análises de voltametria cíclica e MECQ foram realizadas tendo HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. A faixa de potencial analisada variou de $1,6$ a $-0,6 \text{ V (vs Ag/AgCl)}$. A análise dos dados obtidos foi realizada considerando as repostas de corrente de pico (I_p), potencial de pico (E_p) e densidades de corrente para dissolução dos eletrodepósitos, bem como a variação de frequência de ressonância do cristal de quartzo (com a MECQ).

Para o estudo de fotocorrente utilizou-se a célula fotoeletroquímica mostrada na Figura 2 e eletrólito suporte HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com polarização dos filmes em seus potenciais de circuito aberto (OCP). Para isso, primeiro mediu-se o OCP dos filmes durante 20 minutos no escuro antes de iniciar os experimentos com ciclos escuro-luz. Em seguida, mantinha-se o filme polarizado em seu OCP e verificava-se a variação de fotocorrente durante a incidência de luz intermitente. Cada ciclo escuro-luz durava 120 segundos, ou seja, o filme era iluminado durante 60 segundos e mantido no escuro durante 60 segundos.

Para a determinação do fotopotencial de circuito aberto, utilizou-se a célula fotoeletroquímica mostrada na Figura 2 e HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. Assim, os filmes de selênio puro e dopados com DRS dos metais foram submetidos à iluminação com diferentes intensidades de radiação (irradiância) enquanto eram mantidos em circuito aberto. Durante o experimento, mediu-se o potencial do filme semicondutor vs SCE durante 300 segundos em cada irradiância analisada. Por fim, obtém-se um gráfico de variação do fotopotencial em função da irradiância.

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para a obtenção de curvas de Mott-Schottky utilizando como eletrólito suporte uma solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, no escuro. Para isso, os filmes foram submetidos à aplicação de uma onda senoidal com amplitude de 10 mV, com frequência fixa e incremento de varredura de 20 mV em um intervalo de potenciais onde não se observa nenhum processo faradaico para o filme semicondutor. As frequências analisadas foram 1, 3 e 10 kHz. A capacitância medida (C_{SC}) é calculada usando um circuito simples com um capacitor em série com uma resistência (R). Logo, é assumido que a impedância da célula eletroquímica é resultado da capacitância da região de carga espacial do semicondutor (C_{SC}) em série com uma resistência descompensada (eletrodo + solução) ⁹.

As medidas de DRX, MEV, reflectância difusa e microscopias ópticas foram realizadas diretamente nos filmes de selênio e de selênio dopado com ad-átomos de Bi, Pb, ou Cu.

4 Resultados e Discussão

4.1 Deposição de Selênio sobre ouro.

Optamos por estudar a DRS dos metais sobre o filme de selênio (f-Se) em HNO_3 0,1 mol L^{-1} a fim de evitar problemas com solubilidade dos precursores metálicos. Então todos os resultados mostrados abaixo, inclusive a deposição dos filmes de selênio, são obtidos usando como eletrólito suporte solução de HNO_3 0,1 mol L^{-1} .

Em condição padrão de redução, usando eletrodo de referência normal de hidrogênio (ENH) em solução ácida com atividade unitária, o potencial padrão de redução (E°) de H_2SeO_3 é 0,74 V segundo o equilíbrio abaixo ⁶⁰:

Deve-se ressaltar que o ácido selenioso, H_2SeO_3 , é a principal espécie em solução nas condições utilizadas nesse estudo, visto que o meio é fortemente ácido e a dissolução de SeO_2 forma um equilíbrio entre as espécies H_2SeO_3 e HSeO_3^- , contendo predominantemente a espécie ácida. Isso pode ser visto na Figura 7, onde é mostrada a curva de distribuição das espécies em diferentes pH, considerando dois pK_a para a dissociação do ácido selenioso, sendo o primeiro 2,64 e o segundo 8,28 ⁶⁰.

Figura 7 - Distribuição das espécies H_2SeO_3 , HSeO_3^- e SeO_3^{2-} em solução de diferentes pH.

Sabendo qual espécie de selênio é predominante no meio reacional deste estudo e conhecendo seu potencial padrão de redução, podemos então calcular o potencial de Nernst (E_{Nernst}) para as condições do experimento, isto é, HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo SeO_2 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, segundo a equação abaixo:

$$E_{\text{Nernst}} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{Equação 4}$$

onde R é $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, T é a temperatura absoluta $298,2 \text{ K}$, F a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), n é o número de elétrons transferidos e Q o quociente da semi-reação de deposição de Se, segundo a **semi-reação 1**. Logo, considerando que a atividade de H_2SeO_3 em solução é igual à concentração de SeO_2 dissolvido, tem-se que o E_{Nernst} para a deposição de Se é aproximadamente $0,66 \text{ V}$ para $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de SeO_2 e $0,64 \text{ V}$ para $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do precursor (*vs* ENH). Para converter esse valor de potencial para o eletrodo de referência utilizado nesse estudo, usa-se a seguinte expressão⁸⁷:

$$E_{\text{Nernst}} = E_{\text{calc}} + E_{\text{SCE}} + 0,059 \text{ V} * \text{pH} \quad \text{Equação 5}$$

que fica

$$0,66 \text{ V} = E_{\text{calc}} + 0,243 \text{ V} + 0,059 \text{ V}$$

onde E_{calc} é o potencial de Nernst *vs* o eletrodo de referência usado no estudo, E_{SCE} é o potencial do eletrodo de referência saturado de calomelano usado neste estudo ($0,243 \text{ V}$ – medido experimentalmente), enquanto o terceiro termo é para adequar as condições de pH do meio. Assim, espera-se que a reação de deposição nernstiniana de selênio, nas condições empregadas neste estudo, ocorra em $E \leq 0,36 \text{ V}$ para concentrações de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e $\leq 0,34 \text{ V}$ para $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do precursor dissolvido em solução (*vs* SCE). Portanto, processos faradaicos referentes à deposição de Se em potenciais mais positivos que os calculados podem ser atribuídos à deposição em regime de subtensão (DRS) desse elemento, de acordo com a concentração do precursor.

Como mostrado na Figura 8, o perfil voltamétrico para a deposição do selênio na superfície do ouro apresenta picos específicos, que podem ser observados ao comparar o voltamograma cíclico obtido na presença e ausência de SeO_2 em solução. Na ausência de selênio em solução observam-se somente os picos de oxidação e redução do AuO (O_3 e R_1

respectivamente), porém ao adicionar SeO_2 , nota-se o aparecimento de múltiplos processos de redução em potenciais mais negativos que a redução do AuO . Tais ondas de redução estão relacionadas com a deposição maciça (DM), DRS e reação de deposição limitada pela superfície do substrato de Au ⁸⁸. Ainda na Figura 8 observa-se que o potencial de *onset* (E_{onset}), – potencial onde se verifica o início de corrente faradaica decorrente de processos redoxes – é 0,39 V, potencial um pouco mais positivo que o valor calculado para a deposição nernstiniana do calcogênio para SeO_2 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Isto significa que, em termos estritamente termodinâmicos ocorre DRS de selênio sobre ouro, uma vez que a DRS é definida pela deposição em potenciais mais positivos que o previsto pela equação de Nernst. Entretanto, o se tem também uma reação de deposição limitada pela superfície do substrato. Esse mecanismo foi investigado por Alanyalioglu *et al.* ⁸⁸, os quais mostraram um comportamento muito parecido para a deposição de selênio sobre $\text{Au}(111)$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Neste trabalho, os autores propõem que o processo de redução com potencial de pico de redução (E_{pr}) em 0,32 V, identificado na Figura 8 como **R₂**, se deve à interconversão entre as formas selenato e selenito adsorvidos e não à deposição de Se elementar. Em contraste, estudos empregando a MECQ realizados por Cabral *et al.* ⁶¹ e Santos e Machado ⁸⁹ a respeito da deposição de selênio sobre Au e Pt , respectivamente, mostram a deposição de Se elementar sobre os substratos, em acordo com a **semi-reação 1**. Logo, aqui se admite o mecanismo de deposição comprovado por estes dois últimos trabalhos de pesquisa, visto que maiores evidências são fornecidas com os dados massométricos. Embora a deposição de selênio sobre ouro em **R₂** seja uma reação de deposição limitada pela superfície do substrato, ela pode ser entendida como DRS, uma vez que o recobrimento da superfície é limitado a valores típicos de 0,4 monocamada, como demonstrado por Cabral *et al.* ⁶¹, Huang *et al.* ⁴⁰ e posteriormente discutido aqui.

Assim, a onda de redução **R₂** é atribuída à DRS de Se sobre Au , enquanto a redução com E_{pr} em 0,15 V (**R₃**) corresponde à DM do calcogênio. Em potenciais mais negativos, observa-se um pico de redução bem definido com E_{pr} em -0,39 V (**R₄**), o qual é atribuído a reações competitivas de DM de Se e formação de $\text{H}_2\text{Se}_{(\text{g})}$. Com a inversão da varredura de potenciais, observam-se os processos de oxidação **O₁** (0,63 V) e **O₂** (0,82 V), correspondentes à oxidação da DM e da DRS de selênio, respectivamente ^{42, 61}.

Figura 8 - Voltamogramas cíclicos a 100 mV s^{-1} para o eletrodo de Au em (—) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + SeO_2 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (---) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A seta $\bullet \rightarrow$ indica o início e sentido da varredura de potenciais.

O perfil voltamétrico do Au na presença de selênio indica que ocorre adsorção de Se^{4+} na superfície do ouro mesmo sem a eletrodeposição do calcogênio, uma vez que o perfil se altera na faixa de potenciais de formação de AuO (em O_3), tornando-se similar ao observado após a oxidação do selênio eletrodepositado nas varreduras com potenciais suficientemente negativos. Esse mecanismo foi reportado por Cabral *et al.*^{42, 61} onde propõem que a reação ocorrida é:

já o pico de redução R_1 , por sua vez, é coincidente para as duas condições (ausência e presença de selênio), sendo a reação inversa.

Com a varredura para potenciais mais negativos que $0,40 \text{ V}$ observa-se a DRS de Se sobre a superfície de ouro (R_2) segundo a **semi-reação 1**, em acordo com o mecanismo proposto por Huang *et al.*⁴⁰ e Cabral *et al.*^{42, 61}. Quanto à oxidação da DRS, estudos

realizados com MECQ por Cabral *et al.*^{42, 61} evidenciaram que o processo correspondente **O₂** leva à formação de SeO₂ que continua adsorvido sobre a superfície do substrato de Au, tal como a reação abaixo:

isso explica porque o comportamento eletroquímico na região de formação do AuO se altera na presença de Se em solução, mesmo sem aplicação de potenciais suficientes para a deposição do calcogênio (Fig. 9).

O pico de oxidação **O₁** em 0,63 V e seu par redox **R₃** em 0,15 V correspondem à dissolução e deposição de Se depositado maciçamente, respectivamente. A semi-reação envolvida no processo é:^{42, 61}

Por último, em potenciais menores que -0,25 V um terceiro processo de redução, com E_{pr} em -0,39 V, é observado, o qual tem sido caracterizado como formação de H₂Se segundo as reações abaixo:^{42, 43, 61}

De fato, ao observar o perfil voltamétrico da Figura 9 verifica-se que a altura do pico de oxidação da DM de Se diminui drasticamente, o que indica que parte do semiconductor previamente depositado foi dissolvido. Isso ocorre porque a formação de H₂Se_(g) pode dissolver o selênio depositado, tal como mostrado na **semi-reação 6**, pois é formado um gás que se difunde na solução. Entretanto, as **semi-reações (4), (5) e (6)** são concorrentes e dependendo das condições experimentais uma é favorecida em relação às demais, como proposto por Cabral *et al.*^{42, 61} e mostrado nesse estudo.

Figura 9 - Voltamogramas cíclicos a 100 mV s^{-1} para o eletrodo de Au em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de SeO_2 com E_{inv} de $0,42 \text{ V}$ (—), $0,22 \text{ V}$ (- - -), $-0,18 \text{ V}$ (••••) e $-0,63 \text{ V}$ (- • - •). A seta $\bullet \rightarrow$ indica o início e sentido da varredura de potenciais.

Para verificar com maior precisão os potenciais de DRS e deposição maciça de Se na superfície do substrato de Au fez-se um experimento onde o eletrodo de ouro era polarizado por diferentes períodos de tempo e então se efetuava a dissolução do depósito com varredura para potenciais mais positivos. Esse procedimento permite analisar o potencial limite para se obter apenas a DRS de Se e calcular o recobrimento máximo do eletrodo nas condições do experimento. Na Figura 10a são mostrados os voltamogramas lineares decorrentes da dissolução do Se depositado com polarização do eletrodo de ouro por diferentes tempos de deposição (t_d), enquanto na Figura 10b é mostrado um gráfico de densidade de carga de oxidação (ΔQ) em função do t_d em diferentes potenciais de deposição (E_d). Na Figura 10c é exibido um perfil voltamétrico do Au na presença de Se com os potenciais analisados indicados no voltamograma. Como pode ser visualizado na Figura 10, em $0,44 \text{ V}$, mesmo com t_d de 640 segundos, não se observa o processo de oxidação da DRS de Se sobre ouro. Todavia, com polarização do substrato em $0,32 \text{ V}$ observa-se que a dissolução da DRS de Se aumenta com o t_d e mantém uma ΔQ praticamente constante após 320 segundos de deposição, o que indica que a DRS de Se sobre Au alcança seu recobrimento máximo neste potencial. Ao

diminuir o E_d para 0,28 V observa-se que em longos períodos de deposição uma onda de oxidação com potencial de pico de oxidação (E_{po}) em aproximadamente 0,60 V é observada, a qual é atribuída à oxidação do depósito maciço de Se. Logo, se admite que em potenciais iguais ou menores que 0,28 V já se observa a deposição maciça de Se e não mais a DRS. A onda de redução na faixa de potencial de 0,6 a 0,8 V, atribuída à oxidação do depósito maciço de selênio, é sempre observada quando o eletrodo é polarizado em potenciais entre 0,28 e -0,16 V, tal como mostrado na Figura 10a com polarização em 0,16 V.

O recobrimento máximo da superfície de ouro com a DRS de Se pode ser calculado considerando que a redução de uma monocamada completa de AuO corresponde a $-390 \mu\text{C cm}^{-2}$, com transferência de 2 elétrons e um átomo de oxigênio ocupando um sítio ativo da superfície do eletrodo de Au. Então, a oxidação de uma monocamada completa de Se adsorvido corresponderia a $390 \mu\text{C cm}^{-2}$, considerando que um átomo de Se ocupa dois átomos de Au com transferência de 4 elétrons^{61, 88}. Logo, como a densidade de carga de dissolução da DRS de Se obtida com E_d 0,32 V por 640 segundos foi de $183,23 \mu\text{C cm}^{-2}$, tem-se um recobrimento máximo de 0,47 monocamada (Fig. 10b). Da mesma forma, com polarização em 0,28 V, com o mesmo t_d , tem-se um recobrimento de 0,76 monocamada ($297,92 \mu\text{C cm}^{-2}$) enquanto que em 0,16 V chega-se a 1,7 camadas ($661,73 \mu\text{C cm}^{-2}$).

Um fenômeno interessante ocorre com polarização em potenciais mais negativos que -0,22 V, nestes potenciais é observada apenas a onda de oxidação com E_{po} em 0,85 V, que foi atribuída a oxidação da DRS de Se sobre o Au. Todavia, se comparada à carga de oxidação alcançada para polarização em -0,52 V com aquela com E_d 0,32 V, nota-se um aumento relevante, chegando a $383,77 \mu\text{C cm}^{-2}$ com 640 s de polarização, o que equivale a um recobrimento de 0,98 monocamada. Outro ponto de destaque é que com apenas 5 s de polarização do eletrodo de Au em -0,52 V a carga de oxidação do Se depositado é aproximadamente a mesma que a obtida com polarização do eletrodo por 640 s. Sabe-se que o mecanismo de deposição do semiconductor em potenciais mais negativos que -0,22 V está relacionado com a formação de H_2Se . Assim sendo, acredita-se que com a polarização em potenciais muito negativos, onde já se observa a formação de H_2Se , ocorre um mecanismo onde a superfície do eletrodo é totalmente recoberta com uma monocamada do semiconductor enquanto o depósito maciço é dissolvido pela formação de seleneto de hidrogênio.

Figura 10 -. (a) Varreduras lineares de potenciais a 50 mV s^{-1} para o ouro após polarização em diferentes E_d e t_d . (b) Carga de oxidação em função do t_d resultante das varreduras lineares. (c) Voltamograma cíclico para o ouro a 100 mV s^{-1} com detalhes mostrando os E_d estudados. Experimentos realizados em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de SeO_2 com iluminação e temperaturas ambientes e sem agitação magnética.

Para que os objetivos propostos para este projeto sejam alcançados satisfatoriamente é necessário que o filme de Se sobre ouro possua maior estabilidade, homogeneidade e cristalinidade possíveis, além de um recobrimento total da superfície de ouro. Assim, é necessário avaliar quais condições experimentais conduzem a formação de um filme com essas características. Para isso, estudaram-se as melhores condições de deposição, a saber, concentração de SeO_2 em solução, E_d , temperatura, t_d e presença de luz.

4.1.1 Otimização da deposição do filme de Se

Para avaliar com maior precisão o grau de recobrimento do f-Se, foram obtidas imagens ópticas da superfície do eletrodo com aumento de 2100 vezes em diferentes E_d e temperatura. Na Tabela 1 observa-se um voltamograma indicando os potenciais de deposição em relação ao perfil voltamétrico e as imagens ópticas obtidas. Claramente, observa-se que os maiores recobrimentos da superfície são obtidos com polarização do eletrodo de Au em potenciais $\leq -0,38$ V na temperatura mais elevada, 80 °C. Isso ocorre porque tanto a temperatura quanto o potencial estão diretamente relacionados à energia de ativação da reação e, conseqüentemente, ao aumento da velocidade da reação de deposição por meio do fornecimento de energia para o sistema ²⁹. Logo, nessas condições deposita-se um filme mais espesso.

Infelizmente não foi possível avaliar a massa de selênio depositada a partir de sua dissolução anódica, pois o filme não se dissolve homogeneamente, mesmo este sendo o procedimento mais utilizado para esse fim. Ao usar varreduras para potenciais mais positivos, mesmo tão lentas quanto 1 mV s^{-1} , os filmes semicondutores depositados em $E_d \leq -0,38$ V não se dissolvem. Entretanto, com polarização em potenciais muito positivos eles se desprendem em placas, mas não se dissolvem completamente.

Tabela 1 - Imagens ópticas do f-Se depositado com polarização do eletrodo de Au por 600 segundos em HNO_3 0,1 mol L^{-1} + SeO_2 0,02 mol L^{-1} , sob iluminação com lâmpada de halogênio 100 W, irradiância de 200 mW cm^{-2} e agitação magnética.

Voltamograma cíclico para o ouro a 100 mV s^{-1} em em HNO_3 0,1 mol L^{-1} + SeO_2 1,0 mol L^{-1} com detalhes mostrando os E_d estudados.

E_d (V)	80 °C	20 °C
0,22 (a)		
0,16 (b)		
-0,15 (c)		
-0,38 (d)		
-0,45 (e)		

Para avaliar com maiores detalhes o efeito da temperatura na deposição do f-Se realizou-se deposições com polarização do eletrodo de Au em $-0,45$ V por 1800 s em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo SeO_2 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ com banho termostatizado em diferentes temperaturas. Como mostrado na Figura 11, a 80°C forma-se um filme com excelente recobrimento sobre o substrato metálico apresentando a maior densidade de carga de deposição, enquanto em temperaturas menores ocorre formação de um filme de baixo recobrimnto e com defeitos ao longo da superfície. Nas imagens ópticas observa-se que em 20°C o filme semicondutor apresenta falhas irregulares ao longo de toda a superfície com exposição do substrato metálico e centros com depósitos mais espessos que outros. Deve-se ressaltar que o mesmo padrão de imagem é encontrado para o depósito a 40°C .

Por sua vez, a massa de Se depositada pode ser calculada com a equação de eletrólise de Faraday:

$$m_d = \frac{\Delta Q_{\text{exp}} \text{ MM}}{n F} \quad \text{Equação 6}$$

onde m_d é a massa depositada (g), ΔQ é a densidade de carga registrada durante a deposição (C cm^{-2}), MM é a massa molar da espécie depositada ($78,96 \text{ g mol}^{-1}$ para Se), n é o número de elétrons transferidos por mol de substância depositada (4 elétrons segundo a **semi-reação 1**) e F é a constante de Faraday (C mol^{-1}).

Na Tabela 2 se encontram os valores calculados para a massa de selênio depositada nos filmes em cada temperatura de deposição e ao comparar a massa do filme obtido a 80°C com o obtido a 20°C tem-se um aumento de massa de 8,9 vezes.

Figura 11 - (a) Cronoamperograma resultante da deposição de Se em $-0,45$ V por 1800 s em banho termostatzado em diferentes temperaturas. Eletrólito HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + SeO_2 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ sob iluminação com lâmpada de halogênio de 100 W, irradiância de 200 mW cm^{-2} e agitação magnética. (b-e) Imagens de MEV com aumento de 20000 vezes e detalhes em imagens de microscopias ópticas com aumento de 300 vezes dos filmes de Se obtidos com deposição a (b) 20, (c) 40, (d) 60 e (e) 80°C .

Tabela 2 - Variação da espessura dos filmes de selênio depositados de acordo com a temperatura do banho.

Temperatura de deposição (°C)	ΔQ (C cm ⁻²)	m_d (μg cm ⁻²)
20	-0,24	49,91
40	-0,37	75,70
60	-1,76	360,08
80	-2,18	446,01

Há também uma mudança nítida de coloração dos filmes formados de acordo com a temperatura em que ocorre a deposição. Como pode ser visualizado na Tabela 1, em 80 °C e nos E_d -0,38 e -0,45 V o filme formado apresenta uma coloração cinza, assim como mostrado também nas imagens da Figura 11 b-e. Ainda na Figura 11 nota-se claramente que além da coloração do depósito há também uma mudança na estrutura do depósito realizado em diferentes temperaturas. Enquanto os filmes depositados a 20 e 40 °C apresentam coloração vermelha e depósitos muito finos e amorfos, os filmes depositados a 60 e 80 °C são de coloração cinza e apresentam estruturas cristalinas em forma de microbastões hexagonais. Isso indica que a temperatura do banho também influencia a forma alotrópica do selênio depositado, o que foi relatado por Steichen *et al.*⁹⁰ estudando o efeito da temperatura na deposição de Se usando líquidos iônicos como eletrólito. O selênio pode apresentar três formas alotrópicas, sendo (i) uma forma amorfa e isolante de cor vermelho, (ii) uma cadeia polimérica de anéis Se₈ de cor preta e (iii) um semicondutor trigonal formado por cadeias poliméricas helicoidais de cor cinza que se deposita em estruturas hexagonais^{60, 90}.

Quanto à concentração de SeO₂ em solução, de acordo com a Figura 12 os depósitos com as características mencionadas acima são obtidos em concentrações mais elevadas de SeO₂. Parece que, somando as condições de concentrações elevadas de SeO₂ e altas temperaturas, o mecanismo de formação de H₂Se é alterado. Como tem sido demonstrado pelas imagens ópticas e de MEV nessas condições temos a formação de um filme espesso e cristalino, quando neste potencial de deposição (-0,45 V vs SCE) esperava-se a dissolução do filme devido a formação do gás H₂Se.

Figura 12 - Imagens de MEV com aumento de 10000 vezes com detalhes em imagens ópticas com aumento de 700 vezes dos f-Se depositados em HNO_3 0,1 mol L^{-1} , a 80 °C, sob iluminação com lâmpada de halogênio 100 W, irradiância de 200 mW cm^{-2} , agitação magnética, E_d -0,45 V vs SCE, t_d 600 s e concentração do precursor SeO_2 em (a) 0,001; (b) 0,01 e (c) 0,02 mol L^{-1} .

Lai *et al.*⁹¹ estudaram o mecanismo de deposição de Se sobre vidro recoberto com SnO a 25 °C, porém propuseram um terceiro mecanismo de deposição quando usado altos sobrepotenciais, a saber:

Acredita-se que a cinética de formação de H_2Se e deposição de Se_{ads} são alteradas e nessas condições de temperatura, E_d , iluminação direta e concentração do precursor a deposição de Se_{ads} é favorecida, bem como as características morfológicas do depósito são alteradas para um material mais cristalino. Isso pode ocorrer devido à maior energia necessária para redução de um material cristalino em comparação a um material amorfo. Nessas condições, a deposição do filme de selênio cristalino deve ser favorecida porque, concomitantemente ocorre a dissolução do selênio depositado de forma amorfo.

Para a otimização do t_d , depositou-se o f-Se sobre o substrato de Au aplicando o E_d -0,45 V (vs SCE) em HNO_3 0,1 mol L⁻¹ contendo SeO_2 0,02 mol L⁻¹, a 80 °C, sob iluminação com lâmpada de halogênio 100 W, irradiância de 200 mW cm⁻² e agitação magnética durante diferentes t_d , obtendo-se as imagens mostradas na Figura 13. Como pode ser visto a formação de microbastões de Se hexagonais com excelente recobrimento da superfície começa a ser observada com t_d de 300 segundos. Entretanto, somente a partir de 600 segundos de deposição é observada uma distribuição homogênea dos microbastões por toda a superfície do filme. Já com t_d de 1800 segundos, observa-se a formação de estruturas bem definidas e mais espessas se comparadas àquelas obtidas com t_d de 600 segundos. Isso ocorre porque a deposição se dá de forma epitaxial sobre os microbastões previamente formados sobre a superfície, o que causa o aumento na espessura das estruturas.

Figura 13 - Imagens de MEV dos f-Se depositados em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo SeO_2 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, E_d de $-0,45 \text{ V vs SCE}$, a 80°C , sob iluminação com lâmpada de halogênio 100 W , irradiância de 200 mW cm^{-2} , agitação magnética e t_d de 60, 300, 600 e 1800 segundos.

Não obstante, análises com mapeamento de EDS (do inglês *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) mostraram que mesmo com 60 segundos de deposição o substrato já se encontra completamente recoberto com o filme semiconductor (Fig. 14). Nas imagens de contraste resultantes do mapeamento não observamos superfície exposta do substrato, ao contrário, o padrão de imagem observado ocorre devido ao efeito de penetração do feixe de raio-X na amostra o que causa uma distribuição aleatória dos elementos na Figura 14a. Isso se torna evidente ao obter espectros de EDS pontuais em regiões onde observamos (cruz verde) ou não (cruz vermelha) aglomerados do semiconductor. Em ambas as situações verificamos picos atribuídos à presença de Se na amostra. Devido ao efeito de penetração do feixe de raio-X na amostra, também verificamos picos referentes à presença de Au nos espectros de EDS da Figura 14b e 14c.

Figura 14 - (a) Imagens de contraste resultantes do mapeamento com EDS do f-Se obtido em HNO_3 0.1 mol L^{-1} + SeO_2 0.02 mol L^{-1} , a 80° , E_d -0.45 V vs SCE , t_d 60 s , iluminação com lâmpada de halogênio 100 W , irradiância de 200 mW cm^{-2} e agitação magnética. (b) e (c) Espectros de EDS, análise pontual em regiões contendo (cruz verde – Figura 14c) e não contendo (cruz vermelha – Figura 14b) aglomerados de selênio.

Na Figura 15 são mostrados o mapeamento e os espectros de EDX da superfície do f-Se obtido em HNO_3 0.1 mol L^{-1} após 600 s de deposição nas condições otimizadas, onde verifica-se que não há diferença significativa no mapeamento. O que se vê nas figuras de contraste é que as regiões onde observa-se os microbastões de Se há maior quantidade desse elemento e por isso a imagem apresenta maior contraste nessa região, mas, novamente, não observamos superfície exposta do substrato (Fig. 15b). Ao efetuar a análise pontual em qualquer região do filme obtêm-se um espectro de EDS com picos referentes a selênio e ouro (Fig. 15a). Se as intensidades dos picos principais de Se e Au em 1.2 e 2.1 keV , respectivamente, forem comparadas entre os filmes obtidos com t_d de 60 e 600 segundos observar-se-á que a razão entre os picos aumenta significativamente. Todavia, isto está relacionado com a espessura do f-Se, o que determina o surgimento ou não de picos de energia referentes ao substrato. De qualquer maneira, os experimentos de mapeamento com EDS confirmam o excelente recobrimento do substrato enquanto os espectros obtidos comprovam a pureza do depósito, já que nenhum outro elemento foi identificado, exceto Se e Au.

Figura 15 - **(a)** Espectro de EDS, e **(b)** imagens de contraste resultantes do mapeamento com EDS do f-Se obtido em HClO_4 0.1 mol L^{-1} + SeO_2 0.02 mol L^{-1} , a 80°C com polarização do substrato de Au em -0.45 V por 600 s, iluminação com lâmpada de halogênio (100 W) e agitação magnética.

Novamente, ao comparar-se os difratogramas de raio-X entre f-Se obtidos a 20 e 80°C , as diferenças entre os depósitos realizados em diferentes temperaturas torna-se ainda mais evidente. Por meio das imagens de MEV, sabe-se que na maior temperatura obtêm-se filmes semicondutores mais espessos e cristalinos, com a formação de microbastões de selênio, além disso apenas os depósitos a 80°C apresentam picos de difração de raio-X referentes a Se (ficha JCPDS 06-0362), como mostrado na Figura 16. Os picos bem definidos pressupõem a formação de uma fase com alta cristalinidade e relativamente pura, dados que corroboram com os espectros de EDS e imagens de MEV dos f-Se obtidos a 80°C com $t_d \geq 600 \text{ s}$. Os parâmetros de rede para o filme de selênio obtido a 80°C (sendo $a = 4,3698 \text{ \AA}$ e $c = 4,9608 \text{ \AA}$) indicam uma estrutura cristalina hexagonal simples já que a razão $\left(\frac{c}{a}\right)$ é 1,13. Para estruturas cristalinas hexagonais compactas espera-se uma razão de 1,63 aproximadamente. Também se deve destacar que a estrutura cristalina está em pleno acordo com as imagens de MEV dos filmes obtidos nessas condições, mostradas na Figura 13 para $t_d \geq 600$.

Figura 16 - Difratoograma de raio-X para o f-Se depositado sobre Au a 20 °C (linha vermelha) e 80 °C (linha preta) em HNO_3 0,1 mol L^{-1} contendo SeO_2 0,02 mol L^{-1} , E_d -0,45 V vs SCE, t_d 1800 s, iluminação com lâmpada de halogênio 100 W, irradiância de 200 mW cm^{-2} e agitação magnética.

Por último, resta saber se há influência da luz incidente durante a formação do filme semicondutor. Como mostrado na Figura 17, realmente a presença de luz durante a etapa de produção do filme mostrou-se relevante, visto que somente com luz incidente obtém-se as estruturas cristalinas em formato de microbastões (Fig. 17b). Muito embora, de acordo as microscopias ópticas mostradas nos detalhes das Figuras 17a e 17b o filme aparenta recobrir toda a superfície do substrato em ambas as situações, ausência e presença de luz incidente. Aqui, optou-se por continuar o estudo da deposição mantendo a incidência de luz, visto que a formação de nano- ou microestruturas na superfície de filmes semicondutores podem ser interessantes devido ao efeito de melhor aproveitamento da luz incidente por aprisionamento de fótons ⁴.

Figura 17 - Imagens de MEV com aumento de 20000 vezes e detalhes em imagens ópticas com aumento de 700 vezes dos f-Se depositados em HNO_3 0,1 mol L^{-1} contendo SeO_2 0,02 mol L^{-1} , E_d de $-0,45$ V vs SCE, a 80°C , agitação magnética e t_d 1800 s. (a) filme obtido no escuro e (b) sob iluminação com lâmpada de halogênio de 100 W e irradiância de 200 mW cm^{-2} .

Levando-se em conta tudo o que foi observado, as melhores condições de deposição do f-Se em relação à cristalinidade, recobrimento do substrato e homogeneidade do filme são obtidas com a deposição em HNO_3 0,1 mol L^{-1} contendo SeO_2 0,02 mol L^{-1} , t_d de 1800 s, E_d de $-0,45$ V (vs SCE), iluminação com lâmpada de halogênio de 100 W, irradiância de 200 mW cm^{-2} e agitação magnética. Portanto, os demais estudos, empregando o f-Se como eletrodo de trabalho, foram realizados com filmes obtidos nessas condições. Mesmo assim, é necessário conhecer a faixa de potencial em que o filme semiconductor é estável antes de iniciar os experimentos com a dopagem com DRS dos metais.

4.1.2 Estabilidade do filme de Se

Para verificar a estabilidade do filme de Se para posterior dopagem com Bi, Pb e Cu, efetuou-se uma eletrodeposição de Se e posterior varredura de potenciais em eletrólito contendo apenas HNO_3 0,1 mol L^{-1} . Para a varredura de potenciais utilizou-se uma programação de acordo com o mostrado na Figura 18a. De acordo com o perfil voltamétrico observado para o ouro não modificado na Figura 18b, em $-0,25$ V inicia-se a evolução de hidrogênio, no entanto, para os eletrodos modificados com os filmes de Se a formação de H_2Se ocorre em $E_{\text{inv}} \leq -0,30$ V. Também é possível verificar que em E_{inv} muito negativos a carga de oxidação do Se depositado diminui ($91,5$ e $59,0 \mu\text{C}$ para os E_{inv} de $-0,30$ e $-0,40$ V, respectivamente). Isso ocorre devido à deterioração do filme pela formação de H_2Se , já que

uma vez que não há espécies ácidas de Se em solução, tal como H_2SeO_3 , o mecanismo de deposição mostrado na **reação 7** não pode ocorrer, por isso o H_2Se formado se difunde para a solução.

Figura 18 - (a) Programação de potenciais utilizada para as varreduras cíclicas. (b) Voltamogramas cíclicos em HNO_3 0,1 mol L^{-1} a 20 mV s^{-1} para o eletrodo de ouro (—) e f-Se eletrodepositado sobre ouro com E_{inv} de (—) $-0,30$; (—) $-0,40$ V.

Por outro lado, com a inversão da varredura para potenciais mais positivos, observa-se que o f-Se apresenta E_{onset} para a oxidação em 0,63 V (vs Ag/AgCl). Assim, para o estudo do potencial de DRS dos metais Bi, Pb e Cu sobre o filme de Se, tem-se uma faixa de potencial de trabalho segura que varia de 0,63 a $-0,30$ V (vs Ag/AgCl) em HNO_3 0,1 mol L^{-1} . Agora tem-se todos os parâmetros determinados para trabalhar com o f-Se neste meio reacional, tanto para obtenção do filme semicondutor com as características desejadas, quanto para trabalhar em uma faixa segura de potencial, preservando a integridade do filme.

4.2 Eletrodeposição de bismuto

Para analisar a eletrodeposição de Bi sobre o filme de Se primeiro é necessário compreender seu comportamento eletroquímico sobre o substrato de Au, somente então, pode-se analisar a formação de DRS e deposição maciça de Bi sobre o filme semicondutor. Assim, tal como procedido para a deposição de selênio sobre ouro, primeiro calcula-se o E_{Nernst} para a deposição de Bi nas condições experimentais aqui estudadas, isto é, HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Isso pode ser feito considerando a atividade de Bi^{3+} igual a sua concentração e utilizando a **equação 4**, sabendo que o potencial padrão de redução é $0,20 \text{ V}$ (*vs* ENH) para a semi-reação de redução de Bi^{3+} mostrada abaixo:

Dessa forma, têm-se que o E_{Nernst} é $0,14 \text{ V}$ (*vs* ENH). Logo, convertendo esse valor de potencial para o eletrodo de referência de Ag/AgCl ($0,18 \text{ V}$ – medido experimentalmente) utilizado nesse estudo, com a **equação 5** tem-se que a deposição nernstiniana ocorre em $E \leq -0,10 \text{ V}$ (*vs* Ag/AgCl). Dessa forma processos faradaicos de redução situados em potenciais iguais ou maiores que $-0,10 \text{ V}$ se referem à DRS de Bi.

4.2.1 Eletrodeposição de bismuto sobre ouro

Na Figura 19 são mostrados voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Au em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, onde observamos múltiplos picos de redução e oxidação na faixa de $0,35$ a $0,05 \text{ V}$. Em potenciais mais negativos que $0,05 \text{ V}$ somente um par redox bem definido é observado com E_{pr} em $0,02 \text{ V}$ e E_{po} em $0,09 \text{ V}$, os quais são atribuídos a DM e oxidação do depósito maciço de Bi sobre Au, respectivamente. Os três processos de redução observados com E_{pr} em $0,35$; $0,24$ e $0,20 \text{ V}$ são atribuídos a DRS de Bi sobre a superfície de Au. Aqui se observa que a DM de Bi ocorre em potenciais mais positivos que o calculado acima, onde se esperava que ocorresse em $-0,10 \text{ V}$. Acredita-se que isso ocorre devido às considerações simplificadas de que a concentração do cátion em solução

é igual à sua atividade. Provavelmente a atividade de Bi^{3+} em solução é muito menor que a concentração dissolvida, podendo ocorrer também à formação de complexos de Bi e nesse caso o potencial de DM do metal seria alterado. Deve ser ressaltado que a dissolução de bismuto em solução aquosa ocorre somente em ácidos concentrados ou com a adição de agentes complexantes.

Ao inverter a varredura para potenciais mais positivos observa-se um processo de oxidação com E_{po} em 0,09 V, o qual só é observado com varreduras para potenciais mais negativos que 0,05 V e foi atribuído a oxidação do depósito maciço de Bi. Continuando a varredura observa-se a oxidação dos pares redoxes da DRS do metal com E_{po} em 0,21; 0,26 e 0,37 V. Assim, de acordo com o modelo de reversibilidade para voltametria cíclica, têm-se também que todos os processos de DRS de Bi são reversíveis, uma vez que em todos eles a variação de potencial de pico de oxidação e redução ($\Delta E_p = E_{\text{po}} - E_{\text{pr}}$) são iguais a aproximadamente $57/n$ mV, ou seja aproximadamente 20 mV.

Figura 19 - Voltamogramas cíclicos a 5 mV s^{-1} para o eletrodo de ouro em (—) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e em (—) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A seta $\bullet \rightarrow$ indica o início e sentido da varredura de potenciais.

Um comportamento eletroquímico muito semelhante a respeito da deposição de Bi sobre substrato de Au foi observado por Jeffrey *et al.*⁹² em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre Au(111). Um comportamento um pouco diferente foi observado por Hara *et al.*⁴⁵ ao investigar a deposição em regime de subtensão de Bi sobre Au(110) também em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Com

o substrato na orientação cristalográfica de (110) os autores identificaram 3 picos reversíveis para a DRS de Bi sobre Au. Portanto, como esperado, a DRS é um processo que também depende da orientação cristalográfica do substrato. Neste trabalho utilizou-se um substrato de Au policristalino, logo as pequenas diferenças entre os resultados aqui mostrados e os relatados pela literatura se devem às diferenças do substrato e do eletrólito utilizado, que acarretam diferentes energias de adsorção dos cátions e ânions à superfície de Au, refletindo em diferenças no comportamento eletroquímico de deposição do bismuto.

Outra maneira de investigar se um determinado processo eletroquímico ocorre por deposição maciça ou deposição em regime de subtensão é analisando o comportamento da corrente de pico dos processos redox em função da velocidade de varredura. Para a deposição maciça existe uma dependência linear da I_p com a raiz quadrada da velocidade ($v^{1/2}$), uma vez que o processo é dependente do transporte de massa da espécie até a superfície do eletrodo. Ao contrário, para a DRS existe uma dependência linear entre a I_p e a velocidade de varredura (v), visto que agora o processo passa a ser dependente da cinética de transferência eletrônica entre o adsorbato e a superfície do eletrodo ²⁹. Isto ocorre porque o recobrimento máximo da superfície do eletrodo durante a DRS é de uma monocamada do adsorbato. Assim o transporte de massa não é mais o fator limitante para manter a velocidade de reação, pois a quantidade de material depositada é tão pequena que não esgota a camada de difusão, embora a reação de deposição possa ser a mesma tanto para DRS quanto para deposição maciça. Na Figura 20b são mostradas as relações entre a I_p para o primeiro pico de redução em 0,35 V, caracterizado como DRS de Bi (Red-1), e para o pico de deposição maciça (Red-4) em 0,02 V com v e $v^{1/2}$. Como pode ser visualizado na Figura, observa-se uma dependência linear entre I_{pr} vs v para o processo Red-1, enquanto observa-se linearidade para I_{pr} vs $v^{1/2}$ para o processo Red-4, exemplificando o discutido acima no texto e fornecendo mais indícios dos processos em que ocorre DRS e processos caracterizados como DM de Bi sobre Au. O mesmo comportamento linear para a I_p vs v foi observado para todos os processos redox situados entre a faixa de DRS de Bi sobre Au, mostrados no detalhe da Figura 20a, enquanto observa-se linearidade I_p vs $v^{1/2}$ também para a dissolução do Bi depositado de forma maciça com E_{po} em 0,09 V vs Ag/AgCl.

Figura 20 - (a) Voltamogramas cíclicos a 5 mVs^{-1} para o eletrodo de ouro em (—) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (b) Relação entre I_p vs v e I_p vs $v^{1/2}$ para os processos eletroquímicos identificados com Red-1 e Red-4 nos detalhes da Figura 20a.

Conhecendo a faixa de potenciais onde se observa a DRS de Bi, calculou-se o recobrimento máximo da superfície do substrato aplicando diferentes potenciais para a deposição do metal seguindo com a dissolução do depósito. Por meio da carga de dissolução calculou-se o recobrimento máximo obtido. Na Figura 21a são mostrados voltamogramas lineares obtidos com a dissolução do Bi depositado empregando diferentes potenciais de polarização da superfície de Au por diferentes tempos. Com polarização do substrato em 0,05 V, observa-se que a carga de dissolução do Bi mantém-se praticamente constante em relação ao tempo de polarização do eletrodo de Au. Entretanto, com polarização em 0,00 V a carga de dissolução do Bi aumenta com o tempo de polarização. Portanto, em 0,05 V verifica-se somente a DRS do metal, enquanto em 0,00 V já temos a deposição maciça de Bi.

Figura 21 - (a) Voltamogramas lineares a 10 mV s^{-1} para a dissolução de Bi depositado sobre Au em diferentes E_d . (b) Curva de densidade de carga de oxidação do Bi depositado em função do t_d . Eletrólito HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Antes de calcular o recobrimento máximo obtido a partir da variação de carga ($\theta_{\Delta Q}$), deve-se conhecer a variação da densidade de carga teórica ($\Delta Q_{\text{teórica}}$) para a dissolução de uma monocamada completa de Bi, a qual pode ser calculada como se segue:

$$\Delta Q_{\text{teórica}} = \gamma \cdot F \cdot DAP_{\text{Au}} \quad \text{Equação 7}$$

onde γ é o número de elétrons transferido por átomo do adsorbato (3 elétrons segundo a **semi-reação 8**), F a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), DAP_{Au} é a densidade atômica planar para um substrato de Au policristalino ($2,08 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$)⁸⁴ e considerando que um átomo de Bi ocupa um sítio ativo do substrato de Au⁴⁵. Assim a densidade de carga esperada é:

$$\Delta Q_{\text{teórica}} = 3 \times 96485 \times 2,08 \cdot 10^{-9} = 602,07 \mu\text{C cm}^{-2}$$

Dessa forma, de acordo com a Figura 21b têm-se $\theta_{\Delta Q}$ de 0,25 monocamada para a deposição de Bi sobre ouro com polarização do substrato em $0,05 \text{ V}$ por 300 segundos, procedimento que fornece uma carga de dissolução de $148,9 \mu\text{C cm}^{-2}$.

O mesmo processo foi investigado utilizando a MECQ e de acordo com a Figura 22 o perfil voltamétrico é o mesmo observado para o eletrodo de Au convencional, sendo que a região de formação da DRS de Bi sobre o cristal de quartzo recoberto com ouro (CQ-Au) fica ainda mais evidente ao observar o massograma. Em varreduras para potenciais mais negativos observa-se que a variação de massa (Δm) começa a aumentar em $0,41 \text{ V}$ alcançando um

patamar próximo a 0,19 V, a partir do qual verifica-se um pequeno aumento na Δm até 0,05 V ($\Delta m_{\text{DRS}} = 526,13 \text{ ng cm}^{-2}$), sendo esta região caracterizada como DRS de Bi sobre o CQ-Au. Em potenciais mais negativos que 0,05 V observa-se um grande aumento na Δm visto que nessa região de potenciais ocorre a deposição maciça do metal, a qual continua ao inverter o sentido de varredura para potenciais mais positivos até o valor limite de 0,01 V ($\Delta m_{\text{DM}} = 1,76 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$). A partir deste potencial ocorre a dissolução do Bi depositado maciçamente e a Δm retorna ao valor observado para a região de DRS do Bi sobre o CQ-Au em 0,14 V. Em seguida observa-se dissolução da DRS de Bi até 0,42 V e a Δm retorna a seu valor inicial.

Figura 22 - Voltamassogramas a 100 mV s^{-1} para o CQ-Au em $\text{HNO}_3 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \text{ } 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (—) Δi . (•••) Δm .

A fim de calcular o recobrimento utilizando a MECQ como ferramenta de investigação, planejou-se um experimento semelhante ao realizado anteriormente, no entanto, a Δm seria monitorada durante o tempo de polarização do CQ-Au. Como mostrado na Figura 23, observa-se uma variação de massa constante após 10 segundos de polarização em cada E_d até 0,05 V. Entretanto, ao saltar para potenciais mais negativos a Δm aumenta continuamente enquanto se mantém a polarização.

Figura 23 – Cronoamperomassograma resultante da eletrodeposição de Bi sobre CQ-Au em HNO_3 0,1 mol L^{-1} + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} em diferentes E_d vs Ag/AgCl com monitoramento simultâneo da variação de massa. Os E_d estão indicados no gráfico e as linhas pretas pontilhadas verticais indicam relacionam a Δm com o pulso de potencial aplicado durante o experimento.

Ao final da deposição em 0,05 V tem-se uma Δm de 587,32 ng cm^{-2} e pode-se usar esse valor para calcular o recobrimento máximo obtido a partir da variação de massa ($\theta_{\Delta m}$). Entretanto, é necessário calcular primeiro a Δm teórica ($\Delta m_{\text{teórica}}$) esperada para uma monocamada completa de Bi sobre CQ-Au, o que pode ser feito seguindo as mesmas considerações utilizadas para calcular a $\Delta Q_{\text{teórica}}$ e usando a seguinte expressão:

$$\Delta m_{\text{teórica}} = MM \cdot \text{DAP}_{\text{Au}} \quad \text{Equação 8}$$

onde MM é a massa molar do adsorbato. Substituindo os valores para o Bi tem-se:

$$\Delta m_{\text{teórica}} = 208,98 \times 2,08 \cdot 10^{-9} = 434,68 \text{ ng cm}^{-2}$$

Quando comparamos a $\Delta m_{\text{teórica}}$ com o valor experimental (587,32 ng cm^{-2}) deduz-se $\theta_{\Delta m}$ de 1,35, um valor muito maior que o esperado ao comparar com $\theta_{\Delta Q}$. Isto ocorre porque a MECQ não discrimina as espécies que participam diretamente da reação daquelas que se adsorvem fisicamente ou atuam como moléculas de solvatação. Entretanto, esse fenômeno

pode ser usado para investigar e propor o mecanismo de deposição do Bi sobre o CQ-Au. Para isso basta aplicarmos aos dados às leis de Faraday, onde é estabelecido que durante uma eletrólise, a massa de uma substância dissolvida em qualquer um dos eletrodos é diretamente proporcional à quantidade de densidade de carga fornecida aos eletrodos²⁹.

Uma vez que conhecemos tanto Δm quanto a ΔQ para o sistema e ambos são registrados simultaneamente, o mecanismo da reação de redução do Bi sobre o CQ-Au pode ser determinado analisando a ΔQ e Δm para cada intervalo de potencial da seguinte forma:

$$\frac{\Delta m}{\Delta Q} = \frac{MM_{ads}}{\gamma F} \quad \text{Equação 9}$$

onde γ corresponde valência de eletrossorção do adsorbato, MM_{ads} a massa molar da espécie adsorvida, Δm a variação de massa por unidade de área, ΔQ a densidade de carga e F a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}). Sabendo que:

$$\Delta m = x MM_{ads-x} + y MM_{ads-y} + z MM_{ads-z} \quad \text{Equação 10}$$

e que:

$$\Delta Q = x \gamma_x F + y \gamma_y F + z \gamma_z F \quad \text{Equação 11}$$

e considerando que a variação de carga ocorre devido somente a espécie x, então o balanço de massa-carga fica:

$$\frac{\Delta m}{\Delta Q} = \frac{x MM_{ads-x} + y MM_{ads-y} + z MM_{ads-z}}{x \gamma_x F} \quad \text{Equação 12}$$

que pode ser rearranjada para:

$$\frac{\Delta m}{\Delta Q} = \left(\left(\frac{x MM_{ads-x}}{x \gamma_x} \right) + \left(\frac{y MM_{ads-y}}{x \gamma_x} \right) + \left(\frac{z MM_{ads-z}}{x \gamma_x} \right) \right) \frac{1}{F} \quad \text{Equação 13}$$

se y e z não são conhecidos a equação não pode ser resolvida, no entanto, podemos utilizar um artifício matemático e deixar y e z em função de x da seguinte forma:

$$y = ax \quad \text{e} \quad z = bx$$

dessa forma a equação pode ser novamente rearranjada para:

$$\frac{\Delta m}{\Delta Q} = \left(\left(\frac{MM_{ads-x}}{\gamma_x} \right) + \left(\frac{ax MM_{ads-y}}{x \gamma_x} \right) + \left(\frac{bx MM_{ads-z}}{x \gamma_x} \right) \right) \frac{1}{F} \quad \text{Equação 14}$$

que fica:

$$\frac{\Delta m}{\Delta Q} = \left(\left(\frac{MM_{ads-x}}{\gamma_x} \right) + \left(\frac{a MM_{ads-y}}{\gamma_x} \right) + \left(\frac{b MM_{ads-z}}{\gamma_x} \right) \right) \frac{1}{F} \quad \text{Equação 15}$$

logo, de acordo com a **equação 15** é possível calcular o número de moléculas de y e z que são adsorvidas para cada molécula de x e, portanto, correspondem à Δm observada. Deste modo, ao construir um gráfico Δm vs ΔQ , regiões lineares serão obtidas onde o coeficiente angular da curva nestas regiões corresponde a:

$$\frac{\Delta m}{\Delta Q} = \frac{MM_{ads-total}}{\gamma_x F} \quad \text{Equação 16}$$

Assim, conhecendo o coeficiente angular da curva nas regiões lineares de Δm vs ΔQ e resolvendo a **equação 15** para os possíveis valores inteiros de a e b, podemos conhecer também o mecanismo de adsorção ou dessorção de espécies na superfície do eletrodo.

Para a deposição de Bi sobre Au as espécies presentes em solução são H_2O (representada por “a”), NO_3^{1-} (representada por “b”) e Bi^{3+} . Assumindo que ΔQ corresponde somente à redução do Bi, a solução para a **equação 15**, considerando transferência de 3 elétrons, é:

$$\frac{\Delta m}{\Delta Q} = (69,66 + 6 a + 20,66 b) \cdot 1,03643 \cdot 10^{-5}$$

Na Figura 24a e 24b são mostrados um voltamassograma e a curva de ΔQ vs Δm , respectivamente, resultantes da varredura de potenciais na janela de potencial em que ocorre somente DRS de Bi sobre o substrato de ouro. De acordo com a Figura 24b, nota-se três

regiões lineares para a varredura para potenciais mais negativos e três regiões também lineares após a inversão da varredura para potenciais mais positivos. As respectivas tangentes das regiões lineares, bem como a resolução para “a” e “b” para equação resolvida do balanço de massa-carga podem ser verificadas na Tabela 3.

Figura 24 - (a) Voltamassograma a 100 mV s^{-1} para o CQ-Au em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) gráfico ΔQ vs Δm resultante da análise do voltamassograma.

De acordo com os valores calculados, há um número excessivo de moléculas de água e nitrato solvatando os ad-átomos de Bi adsorvidos. Isso explicaria o baixo recobrimento calculado a partir da ΔQ em contraste com aquele calculado considerando a Δm . Contudo, a quantidade de moléculas solvatando os ad-átomos é superestimada e outros processos devem

estar ocorrendo simultaneamente. Logo, para a deposição de Bi sobre Au, não podemos determinar o mecanismo de deposição dos ad-átomos metálicos com os dados disponíveis.

Tabela 3 – Parâmetros obtidos com a análise da curva Δm vs ΔQ mostrada na Figura 24b

Janela de potencial (V)	Tangente da curva (g C^{-1})	“a” (moléculas de H_2O)	“b” (moléculas de NO_3^-)	MM_{ads} (g mol^{-1})
0,41 a 0,29	0,0032	12	8	920,98
0,29 a 0,23	0,0069	22	22	1986,98
0,23 a 0,05	0,0024	12	4	672,98
0,05 a 0,20	-0,0024	12	4	672,98
0,20 a 0,28	-0,0069	22	22	1986,98
0,28 a 0,39	-0,0046	17	13	1320,98

Neste caso, os valores inteiros de “a” e “b” calculados provavelmente estão equivocados, o número de moléculas de água e nitrato co-adsorvidos para cada ad-átomo de Bi é muito elevado. Não há um modelo adequado que considere tantas moléculas de solvatação. Uma explicação plausível para esse fenômeno é a transferência de carga parcial entre o ad-átomo de Bi e a superfície do substrato, isso alteraria a resolução da **equação 15**, diminuindo a quantidade de moléculas de solvatação.

Mesmo assim, apesar de não compreender exatamente como ocorre à adsorção do Bi sobre o Au, ainda podemos dar sequência em nossa investigação sobre a deposição de Bi sobre o filme de selênio, pois conhecemos bem o comportamento eletroquímico desse metal sobre o substrato sem o filme semiconductor. Além disso, já conhecemos a janela de potenciais em que se observa somente a DRS do metal, isso facilita as comparações que possam se mostrar necessárias e eficientes no estudo.

4.2.2 Eletrodeposição de bismuto sobre filme de selênio

Alterando o substrato para o filme de selênio depositado sobre Au (f-Se) – em solução de HNO_3 0,1 mol L^{-1} contendo SeO_2 0,02 mol L^{-1} , a 80 °C, com polarização do substrato de Au em -0,45 V (vs SCE) por 600 s, sob iluminação com lâmpada de halogêneo de 100 W, irradiância de 200 mW cm^{-2} e agitação magnética – observa-se algumas diferenças

significantes quando comparadas com a deposição de Bi sobre substrato de Au. Na Figura 25 evidenciam-se as regiões de potencial onde ocorre DRS e DM de Bi sobre f-Se. Não se observa picos de redução definidos para a DRS e sim um processo com corrente difusional e E_{onset} em 0,20 V. Para sua oxidação observa-se apenas um pico largo com E_{po} em 0,36 V, enquanto múltiplos picos bem definidos eram observados sobre Au. Também verifica-se alterações no processo de DM do metal sobre o filme semiconductor, pois o pico de redução, antes bem definido sobre ouro, agora mostra-se pouco definido e com características de corrente difusional. Entretanto algumas similaridades são observadas, tais como o E_{onset} para a DM (0,02 V) sobre f-Se enquanto que sobre ouro era 0,04 V, da mesma forma, em ambos os substratos o E_{po} para a dissolução do depósito maciço é aproximadamente o mesmo, 0,09 V.

Figura 25 - Voltamogramas cíclicos a 5 mV s^{-1} para o f-Se (eletrodepositado sobre CQ-Au) em (—) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (—) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ no escuro. (a) Faixa de potenciais de DRS e (b) de DRS + DM. A seta $\bullet \rightarrow$ indica o início e sentido da varredura de potenciais.

Ao estudar a faixa de potencial em que ocorreria somente DRS de Bi sobre f-Se se observou que polarizando o f-Se em diferentes E_d e t_d obtêm-se um perfil voltamétrico para a dissolução do depósito onde não há estabilização do perfil com o t_d , tal como ocorria para a deposição sobre ouro (Fig. 26). Mesmo em E_d tipicamente de DRS como 0,10 e 0,05 V, o perfil voltamétrico mostra uma onda de oxidação com correntes mais elevadas ao aumentar o tempo de deposição, um comportamento esperado para DM. Acredita-se que isso está associado à ocorrência de difusão dos ad-átomos para o interior do filme. Ainda na Figura 26, constata-se que com polarização em 0,00 V o perfil voltamétrico de dissolução do bismuto se altera significativamente. Ao aumentar o t_d , é possível distinguir a presença de três ondas de oxidação, enquanto que nos E_d mais positivos observava-se apenas uma. Além disso, a primeira onda de oxidação é observada próximo a 0,09 V, processo atribuído à dissolução do depósito maciço de bismuto. Sendo assim, com E_d de 0,05 V observa-se somente a DRS, enquanto em 0,00 V é observado a DM do metal.

Figura 26 - Voltamogramas lineares a 100 mV s^{-1} para o f-Se em (●●●) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com 300 segundos de polarização em 0,00 V e os demais em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ em diferentes E_d e t_d .

A busca por mais evidências da ocorrência de DRS de Bi sobre f-Se nos levou a utilizar a MECQ como ferramenta investigativa. Para isso depositou-se um filme de selênio

sobre CQ-Au, nas mesmas condições descritas anteriormente. Infelizmente, no caso da deposição dos ad-átomos metálicos sobre o f-Se depositado sobre CQ-Au, não se pode transformar a Δf em Δm porque não se conhece o fator de sensibilidade do cristal recoberto com o filme semiconductor, usado na **equação 1**. Além disso, este fator não pode ser determinado porque, até o momento, não conhecemos uma metodologia de calibração do cristal de quartzo contendo o filme de selênio. Mesmo assim, sabe-se que o cristal recoberto com f-Se responde corretamente a variação de massa, onde Δf negativas significam ganho de massa, enquanto Δf positivas significam perda de massa.

Dando seguimento ao estudo, na Figura 27 é mostrado um cronoamperomassograma obtido para a deposição de Bi sobre f-Se em diferentes E_d , a partir do qual observa-se ganho de massa com deposição em 0,05 V (Δf de -43,32 Hz). Mesmo nos E_d de 0,04 e 0,03 V há somente a DRS, pois a Δf continua diminuindo com a mesma inclinação, somente ao aplicar 0,00 V é que a inclinação da curva Δf vs tempo diminui drasticamente, indicando que o filme passou a ganhar massa a uma velocidade maior. Assim em 0,00 V já temos a deposição maciça do metal. Uma observação ainda mais interessante se deve ao fato de que a Δf não se estabiliza durante a polarização em E_d atribuído a DRS de Bi sobre f-Se, tal como foi observado com a deposição sobre ouro. Esse é um forte indício de que a difusão de ad-átomos de Bi para o interior da fase de selênio realmente ocorre, mesmo em potenciais de DRS.

Figura 27 - Eletrodeposição de Bi sobre f-Se (eletrodepositado sobre eletrodo de CQ-Au) em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Polarização do f-Se em diferentes E_d vs Ag/AgCl à 20 °C no escuro. As setas pontilhadas indicam o E_d e o momento que se inicia a polarização neste determinado potencial.

O comportamento do filme semicondutor em relação à varredura de potenciais com monitoramento da Δf do cristal mostrado na Figura 28 evidencia a deposição de Bi sobre o filme. Na ausência de Bi^{3+} em solução nota-se que o filme apresenta alta estabilidade, pois a Δf final é extremamente pequena, $-0,5$ Hz, e pode ser desprezada. Ademais, o valor negativo indica ganho de massa, portanto, o filme não é dissolvido com varreduras nessa janela de potenciais. Entretanto, quando há Bi^{3+} em solução observam-se processos redoxes referentes à deposição do metal, simultaneamente à Δf resultante do processo eletroquímico. Com a varredura para potenciais mais negativos, observa-se que o filme começa a ganhar massa significativamente em $0,01$ V. Ao continuar a varredura a massa continua a aumentar na mesma velocidade até $-0,09$ V aproximadamente (mesma inclinação da curva Δf vs E). A partir desse potencial observa-se um aumento do ganho de massa mais pronunciado que se mantém com inversão da varredura e retorno ao potencial $0,03$ V. Logo, o comportamento com a varredura de potenciais está em acordo com os dados do cronoamperomassograma, onde foi definido que com polarização do f-Se até $0,03$ V ainda assegurava-se apenas a DRS do metal sobre o semicondutor. A partir desse potencial o f-Se começa a perder massa de forma abrupta até $0,14$ V por dissolução do Bi depositado maciçamente, mas no final do processo de oxidação a Δf não retorna próximo ao valor observado no mesmo potencial, quando o sentido de varredura era contrário.

Diferente do quadro observado para a deposição de Bi sobre CQ-Au há um excedente de massa que é atribuído à ocorrência de difusão de Bi na matriz de Se. Continuando a varredura para potenciais mais positivos, o f-Se perde massa lentamente, aumentando a velocidade de perda de massa em $0,35$ V, mesma faixa de potencial em que ocorre o processo de oxidação atribuído à dissolução da DRS de Bi sobre f-Se. O filme de selênio continua perdendo massa até o final da varredura, sendo que no fim da varredura há um excedente de massa ($-22,9$ Hz) se comparado ao início da varredura de potenciais.

Figura 28 - Voltamogramas cíclicos a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ obtidos para f-Se em (a) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e em (b) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, ambos no escuro. (—) Δi e (•••) Δf . As setas $\bullet \rightarrow$ indicam o início e sentido da varredura de potenciais.

De qualquer forma, o massograma da Figura 28b fornece mais um forte indício de que ocorre difusão de Bi na matriz de Se, embora com aplicação de potenciais suficientemente negativos para que ocorra somente a DRS de Bi o processo de difusão é muito lento. Logo, a deposição maciça de Bi sobre o f-Se favorece a difusão do metal para o interior do semicondutor. Do contrário, ao inverter o sentido de varredura de potenciais para valores mais positivos, todo o Bi depositado maciçamente deveria ter sido dissolvido até o potencial em que termina a onda de oxidação referente ao mesmo processo. Ao invés disso, o que se observa é que grande parte do material permanece no filme em regiões de potenciais onde temos somente DRS do metal. Logo, somente com a MECQ foi possível constatar a difusão de ad-átomos de Bi para o interior do filme de selênio. Também determinou-se a ocorrência

de DRS do metal sobre o filme semicondutor com polarização do substrato até no máximo 0,03 V, em potenciais mais negativos já se observa a DM de Bi.

4.3 Eletrodeposição de chumbo

Novamente, antes de iniciar os estudos da DRS de Pb sobre Au ou sobre f-Se, primeiro deve-se calcular o E_{Nernst} para a deposição desse metal nas condições experimentais aqui utilizadas, HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A semi-reação de interesse é:

Assim, considerando a atividade de Pb^{2+} igual a sua concentração, sabendo que o potencial padrão de redução de Pb é $-0,13 \text{ V}$ (vs ENH) e usando a **equação 4**, tem-se que o E_{Nernst} é $-0,22 \text{ V}$ (vs ENH), nas condições experimentais acima descritas. Logo, convertendo para o eletrodo de referência de Ag/AgCl utilizado nesse estudo com a **equação 5**, tem-se que a deposição nernstiniana ocorre em $E \leq -0,46 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl). Portanto, qualquer processo faradaico referente à deposição de Pb em potenciais mais positivos que $-0,46 \text{ V}$ se deve a DRS desse metal.

4.3.1 Eletrodeposição de chumbo sobre substrato de ouro

A deposição de Pb sobre Au ocorre em potenciais mais negativos que a deposição de Bi sobre o mesmo substrato (Fig. 29). Entretanto, tal como para o Bi observa-se linearidade entre I_p vs v para o processo de redução **Red-1** atribuído a DRS de Pb sobre Au e identificado na Figura 29a com E_{pr} em $-0,01 \text{ V}$ (Fig. 28b). Como já discutido, isso indica dependência entre I_p e a cinética de transferência eletrônica entre o adsorbato e a superfície do eletrodo de Au. A mesma dependência com a cinética de reação é observada para os demais processos redox situados na faixa de potencial entre $0,10$ a $-0,30 \text{ V}$. Isso indica que nessa faixa de potencial ocorre somente a DRS de Pb sobre o substrato de Au. Um comportamento distinto é obtido ao estudar o pico de redução **Red-4** com E_{pr} em $-0,48 \text{ V}$, onde se observa linearidade para I_p vs $v^{1/2}$, indicando dependência da I_p com o transporte de massa da espécie Pb^{2+} do seio da solução até a superfície do substrato, comportamento típico para

processos de deposição maciça (Fig. 29b). A mesma dependência linear de I_p com a raiz quadrada da velocidade de varredura foi observada para o pico de oxidação em $-0,41$ V, o qual corresponde a oxidação do depósito maciço de Pb. Também verifica-se que todos os processos redox caracterizados como DRS de Pb são reversíveis, visto que a ΔE_p para estes processos são ≤ 28 mV.

Figura 29 - (a) Voltamogramas cíclicos a 5 mV s^{-1} para Au em (....) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e em (—, —) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Detalhe da Figura 29a: ampliação da varredura cíclica (—). (b) Relação entre $I_{pr} \text{ vs } v$ e $I_{pr} \text{ vs } v^{1/2}$ para os processos eletroquímicos identificados como Red-1 e Red-4 na Figura 29a.

Um estudo mais detalhado da faixa de potencial correspondente a DRS de Pb sobre substrato de Au revelou que com polarização do eletrodo em $-0,43$ V ainda obtêm-se somente a DRS (Fig. 30a). Ao aumentar o tempo de polarização do eletrodo de ouro em solução contendo Pb^{2+} não se observa aumento na ΔQ de dissolução do depósito, indicando que ocorre saturação da superfície do eletrodo com ad-átomos de Pb. A ΔQ com a oxidação do depósito de Pb obtido com $E_d -0,43$ V e t_d de 300 segundos foi de $151,52 \mu\text{C cm}^{-2}$, o que equivale a um recobrimento máximo de 0,38 monocamada (Fig. 30b). Este valor foi calculado sabendo que a oxidação de uma monocamada completa de Pb resultaria em $\Delta Q_{\text{teórica}}$ de $401,4 \mu\text{C cm}^{-2}$ – calculado segundo a **equação 7** considerando transferência de 2 elétrons e que cada ad-átomo de Pb ocupa um sítio ativo da superfície do substrato de Au. Dessa forma, os resultados indicam que cada ad-átomo de Pb ocupa um volume espacial equivalente a 2,5 átomos de Au da superfície, aproximadamente.

Figura 30 - (a) Voltamogramas lineares a 10 mV s^{-1} para a dissolução de Pb depositado sobre eletrodo de Au em diferentes E_d e t_d . (b) Curva de densidade de carga de oxidação do Pb resultante de sua dissolução. Eletrólito contendo HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Com polarização do eletrodo de Au em $-0,45$ V já se observa a DM de Pb sobre sua superfície. Um pico de oxidação em $-0,40$ V aumenta linearmente com o tempo de polarização do eletrodo, indicando a ocorrência de DM do metal em $E_d \leq -0,45$ V. No caso da DM de Pb, nota-se que ela ocorre 10 mV mais positivo que o potencial esperado ($-0,46$ V), consequência da consideração da atividade ser igual à concentração do cátion em solução.

Com o emprego da MECQ podemos ver mais claramente as faixas de potenciais onde observamos DRS e DM de Pb sobre CQ-Au e novamente confirmamos as interpretações discutidas até então. De acordo com o massograma apresentado na Figura 31, com varredura para potenciais mais negativos, observamos um aumento na Δm a partir de $0,10$ V alcançando

um patamar em $-0,23$ V a partir do qual a Δm aumenta sensivelmente até $-0,43$ V. Nessa faixa de potenciais ocorre somente a DRS de Pb. Ao continuar a varredura para potenciais mais negativos, observa-se um grande aumento na Δm a partir de $-0,44$ V que continua aumentando até a inversão da varredura em $-0,55$ V e retorno a $-0,44$ V. Esse grande aumento na Δm se deve à DM de Pb sobre CQ-Au, que mantém a deposição desde que o potencial seja suficientemente negativo para que se inicie a DM, ou que esgote a espécie a ser depositada presente em solução. O mesmo não ocorre com a DRS, por isso observamos um patamar na Δm , mesmo continuando a varredura de potenciais para valores mais negativos. Com a DRS, ao alcançar o recobrimento máximo da superfície do substrato com ad-átomos, a Δm se mantém constante até que o potencial aplicado seja suficiente para que ocorra DM do adsorbato.

Figura 31 - Voltamassograma para CQ-Au a 5 mV s^{-1} em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (—) Δi e (•••) Δm . As setas $\bullet \rightarrow$ indicam o início e sentido da varredura de potenciais.

A dissolução do depósito maciço se inicia em $-0,44$ V e prossegue até que todo o material depositado dessa forma seja dissolvido, nesse caso até $-0,20$ V (Fig. 31). A partir de $-0,20$ V observa-se a dissolução da DRS de Pb, a qual ocorre até $0,14$ V, entretanto a Δm não retorna a seu valor inicial indicando que nem todo o material depositado fora dissolvido. Isso

pode ocorrer devido à formação de ligas de PbAu como relatado por Green e Hanson ao estudar a formação de ligas metálicas a partir da DRS de Pb sobre Au⁹³.

Para estimar $\theta_{\Delta m}$ realizou-se um procedimento com deposição de Pb sobre o CQ-Au em diferentes E_d registrando a Δm simultaneamente, obtendo os dados mostrados na Figura 32. De acordo com o cronoamperomassograma resultante, confirma-se a ocorrência de DRS com E_d de $-0,40$ V além de mostrar que a Δm mantém-se constante após 10 segundos de polarização do substrato em potenciais suficientes apenas para a DRS. A Δm ao final do E_d de $-0,40$ V é $471,07 \text{ ng cm}^{-2}$, o equivalente a um recobrimento de 1,09 monocamadas, uma vez que se espera uma $\Delta m_{\text{teórica}}$ de $430,90 \text{ ng cm}^{-2}$ para uma monocamada completa de ad-átomos de Pb, segundo a **equação 8**. Tal como esclarecido para a deposição de Bi sobre ouro, o maior recobrimento do substrato com a DRS de Pb calculado segundo a Δm ($\theta_{\Delta m}$ 1,09), quando comparada à ΔQ ($\theta_{\Delta Q}$ 0,38), se deve ao fato da MECQ não discriminar espécies que se adsorvem fisicamente como moléculas de solvatação dos ad-átomos de Pb. Por fim, com E_d $-0,45$ V já se observa um aumento contínuo da Δm com o tempo de deposição, confirmando que neste potencial já temos a DM de Pb sobre CQ-Au.

Figura 32 - Cronoamperomassograma para a deposição de Pb sobre CQ-Au em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes E_d vs Ag/AgCl. As linhas pretas verticais pontilhadas relacionam a Δm com os saltos de potenciais durante o experimento.

Para investigar e propor o mecanismo de deposição de Pb sobre o CQ-Au utilizando a MECQ, efetuamos um balanceamento de massa-carga (tal como já mencionado no texto para

o Bi). Com o uso das equações de 10 a 15 chegamos a uma resolução para a equação 15, assumindo que a ΔQ corresponde somente à redução de Pb^{2+} com transferência de 2 elétrons, sendo:

$$\frac{\Delta m}{\Delta Q} = (103,595 + 9 a + 31 b) \times 1,03643 \cdot 10^{-5}$$

considerando que durante a deposição de Pb sobre CQ-Au as espécies presentes em solução são Pb^{2+} , H_2O e NO_3^{1-} – cujo número de moléculas adsorvidas para cada ad-átomo de Pb são representadas na equação por “a” (H_2O) e “b” (NO_3^{1-}) respectivamente. A partir da análise do voltamassograma mostrado na Figura 33a, construiu-se a curva Δm vs ΔQ exibido na Figura 33b, onde constata-se a presença de duas regiões lineares durante a deposição e uma durante a dissolução da DRS de Pb. Ainda na curva da Figura 33b são mostrados os intervalos de potenciais e a tangente das regiões lineares. No primeiro intervalo, entre 0,12 e –0,20 V tem-se uma tangente igual a $0,00293 \text{ g C}^{-1}$ durante a deposição de Pb, o que, segundo a equação resolvida para o balanço massa-carga, equivale a adsorção de 6 moléculas de H_2O e 4 moléculas de NO_3^{1-} para cada ad-átomo de Pb depositado. Esta quantidade de moléculas de solvatação é perfeitamente possível e explica o baixo recobrimento calculado a partir dos dados de transferência de carga.

Na sequencia, o segundo intervalo de potencial com linearidade na curva Δm vs ΔQ é observado entre –0,20 e –0,38 V com uma tangente de $0,00128 \text{ g C}^{-1}$, ainda durante a deposição de Pb, tal valor equivale a adsorção de 2 moléculas de H_2O para cada ad-átomo de Pb adsorvido. Novamente, a quantidade de moléculas de solvatação parece ser plausível, visto que em potenciais mais negativos, a superfície do substrato já se encontra parcialmente recoberta dificultando a adsorção de outros ad-átomos metálicos e consequentemente de mais moléculas de solvatação. Com a inversão do sentido de varredura para potenciais mais positivos, observa-se a dissolução da DRS de Pb e uma região linear na curva Δm vs ΔQ com tangente de $-0,00299 \text{ g C}^{-1}$, o que equivale à dessorção de 7 moléculas de H_2O e 4 moléculas de NO_3^{1-} juntamente com a dissolução de cada ad-átomo de Pb adsorvido.

Figura 33 - (a) Voltamograma para CQ-Au a 100 mV s^{-1} em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (—) Δi e (•••) Δm . As setas $\bullet \rightarrow$ indicam o início e sentido da varredura de potenciais. (b) Curva de Δm vs ΔQ construída a partir da análise do voltamograma mostrado na Figura 33a.

Há de se ressaltar que o mecanismo proposto está em acordo com o recobrimento calculado a partir da ΔQ , onde obtemos um $\theta_{\Delta Q}$ de 0,38 monocamada. Isso porque no primeiro intervalo linear, considerando as moléculas de solvatação de H_2O e NO_3^{1-} , tem-se uma massa molar total adsorvida ($\text{MM}_{\text{ads-total}}$) de $563,19 \text{ g mol}^{-1}$, o que equivale a uma $\Delta m_{\text{teórica}}$ de $1171,44 \text{ ng cm}^{-2}$ para uma monocamada completa. Entretanto, de acordo com a Figura 33b, tem-se uma Δm de $368,74 \text{ ng cm}^{-2}$ para esse intervalo de potencial. Assim, na primeira região linear temos um recobrimento de 0,31 monocamada. Para a segunda região linear, onde foi estabelecido a adsorção de duas moléculas de H_2O para cada ad-átomo de Pb,

tem-se uma $MM_{\text{ads-total}}$ de $243,19 \text{ g mol}^{-1}$, o equivalente a uma $\Delta m_{\text{teórica}}$ de $505,84 \text{ ng cm}^{-2}$ para uma monocamada completa. Contudo, observa-se uma Δm de apenas $64,54 \text{ ng cm}^{-2}$ para essa mesma região, a qual corresponde a um recobrimento de 0,13 monocamada. Portanto, somando-se os recobrimentos em ambas as regiões, tem-se um recobrimento total de 0,44 monocamada durante a DRS de Pb, um valor próximo ao observado anteriormente para a densidade de carga obtida com a dissolução da DRS após deposição em $-0,43 \text{ V}$ durante 300 segundos (0,38 monocamada).

Após compreender o comportamento eletroquímico de deposição de Pb sobre substrato de ouro, podemos passar a estudar a deposição sobre filme de selênio e fazer as devidas comparações.

4.3.2 Eletrodeposição de chumbo sobre filme de selênio

Primeiramente obteve-se um f-Se sobre substrato de Au nas condições otimizadas – em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo SeO_2 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, E_d de $-0,45 \text{ V vs SCE}$, t_d de 600 segundos, banho termostatizado a 80°C , iluminação com lâmpada de halogênio de 100 W , irradiância de 200 mW cm^{-2} e agitação magnética. Em seguida, para avaliar o comportamento eletroquímico da deposição de Pb sobre f-Se, efetuou-se varreduras cíclicas com o f-Se como eletrodo de trabalho em solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Como mostrado na Figura 33, na ausência de Pb^{2+} em solução não se observa nenhum processo redox no intervalo de potencial analisado, somente em potenciais mais negativos que $-0,30 \text{ V}$ são observados o início da evolução de $\text{H}_{2(\text{g})}$ provavelmente simultâneo à formação de $\text{H}_2\text{Se}_{(\text{g})}$ (já discutido). Na Figura 34a, na presença de Pb^{2+} , observa-se uma onda de redução definida com E_{onset} próximo a $0,04 \text{ V}$ e E_{pr} em aproximadamente $-0,06 \text{ V}$. Continuando a varredura, nota-se um segundo processo de redução pouco definido com E_{pr} em aproximadamente $-0,20 \text{ V}$, ainda na janela de potenciais onde se espera observar somente DRS do metal, uma vez que o potencial de DM calculado com a equação de Nernst é $-0,46 \text{ V (vs Ag/AgCl)}$. Com a inversão da varredura notam-se dois picos de oxidação definidos e parcialmente sobrepostos com E_{po} em $-0,08$ e $-0,14 \text{ V}$, respectivamente.

Figura 34 - Voltamogramas cíclicos a 5 mV s^{-1} para f-Se em (—) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e em (—) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (a) No intervalo de potencial onde se espera somente a DRS de Pb e (b) onde se observa DRS e DM do metal. As setas $\bullet \rightarrow$ indicam o início e sentido da varredura de potenciais.

Uma alteração interessante ocorre quando se estende a varredura de potenciais, na presença de Pb^{2+} , para valores onde se observava a DM de Pb sobre ouro, isto é, $E < -0,44 \text{ V}$ (Fig. 34b). Os processos de redução e oxidação da DRS de Pb sobre f-Se, mostrados na Figura 34a, são alterados devido a DM de Pb, somente um pico de oxidação largo com E_{po} em 0,22 V e uma onda de redução com E_{onset} em 0,02 V e características de corrente difusional são observados. Para a DM observa-se um E_{onset} de $-0,44 \text{ V}$, tal como identificado com a deposição sobre ouro, porém não se observa um pico definido em potenciais mais negativos e sim uma queda de corrente que só é interrompida com a inversão da varredura em $-0,55 \text{ V}$. Com a varredura para potenciais mais positivos, nota-se uma onda de oxidação assimétrica

atribuída à dissolução do depósito maciço com E_{po} em $-0,37$ V aproximadamente. Essa alteração no comportamento eletroquímico da DRS de Pb sobre f-Se deve estar associada a formação de outros compostos como PbSe com a aplicação de potenciais muito negativos.

A fim de definir com maior confiabilidade o potencial em que ocorre DRS de Pb sobre f-Se, efetuou-se a polarização do filme em diferentes potenciais por diferentes períodos seguido da dissolução do depósito. Os voltamogramas lineares de dissolução do depósito mostrados na Figura 35 revelaram que em $-0,30$ V temos a formação somente da DRS, enquanto com E_d de $-0,35$ V, ou potenciais mais negativos, já se observa a DM de Pb. Isso porque com polarização em $-0,30$ V observa-se somente um processo de oxidação com E_{po} em aproximadamente $0,22$ V. Ainda que essa onda aumente com o tempo de deposição ela é atribuída a DRS de Pb, pois esse aumento, acredita-se, ocorre devido a difusão de ad-átomos para o interior do filme semiconductor. Comportamento distinto é observado para E_d mais negativos, onde já se observa a formação de uma onda de oxidação em aproximadamente $-0,20$ V, que também aumenta com o tempo de polarização do f-Se, como já discutido anteriormente, esse é um comportamento típico de DM. Esse ponto da discussão fica mais claro ao analisar os dados em conjunto com a variação de massa do filme, medida indiretamente a partir da Δf de um cristal de quartzo recoberto com filme de selênio.

Figura 35 - Voltamogramas lineares a 100 mV s^{-1} para dissolução de Pb eletrodepositado sobre f-Se em diferentes E_d e t_d .

Para verificar se há difusão dos ad-átomos de Pb para o interior do f-Se, realizou-se um experimento com múltiplos saltos de potenciais, monitorando a Δf e a variação de corrente com o tempo, simultaneamente. Os resultados mostram que, de fato, ocorre difusão dos ad-átomos de Pb na matriz de Se (Fig. 36). Se ocorresse formação de apenas uma monocamada de Pb sobre o filme de Se, a Δf diminuiria até um patamar e se manteria estável independente do tempo de polarização do f-Se, uma vez que nenhum dos saltos de potenciais aplicados é suficientemente negativo para a deposição maciça do metal, como ocorre com a deposição de Pb sobre substrato de Au. Ao contrário, o que se observa na Figura 36 é que a Δf começa a diminuir com E_d $-0,20$ V e continua a diminuir com o tempo indefinidamente, evidenciando que a Δm do f-Se aumenta correspondentemente.

Figura 36 – Cronoamperomassograma para a deposição de Pb sobre o f-Se em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes E_d (vs Ag/AgCl). Linhas verticais pontilhadas no gráfico relacionam os saltos de potenciais com a Δf no decorrer do experimento.

De acordo com a Figura 36, com E_d de $-0,30$ V a Δf diminui de $-19,94$ Hz para $-59,04$ Hz indicando que há aumento na massa do filme depositado sobre o cristal de quartzo. Já em $-0,35$ V o filme começa a ganhar massa a uma velocidade maior indicando que nesse potencial observa-se a DM do metal, a qual se mantém com a deposição em $-0,40$ V. No entanto, um fenômeno interessante é observado ao saltar para E_d $-0,45$ V, o filme ganha massa rapidamente, em seguida começa a perder massa na mesma velocidade, se estabiliza e

então volta a ganhar massa, porém mais lentamente, em taxas parecidas com a observada com a deposição em $-0,35$ V. Acredita-se que em $-0,45$ V o potencial é tão negativo que há três mecanismos acontecendo, a saber:

Quando o filme ganha massa rapidamente a **semi-reação 9** é favorecida, entretanto quando o filme perde massa a **semi-reação 5** passa a ser favorecida e concomitantemente a tem-se a **reação 10** ocorrendo simultaneamente. A concorrência entre as reações acima continua a acontecer quando o E_d salta para $-0,50$ V, contudo em $-0,55$ V a **semi-reação 5** parece ocorrer predominantemente e o filme passa a perder massa continuamente.

Diferenças significativas são observadas também no perfil voltamassométrico da Figura 37 se comparadas com a deposição de Pb sobre Au. Com varreduras para potenciais mais negativos, na presença de Pb^{2+} , o f-Se começa a ganhar massa lentamente em $-0,10$ V e, à medida que o potencial torna-se mais negativo, o filme passa a ganhar massa cada vez mais rápido. Em $-0,46$ V nota-se que a velocidade de ganho de massa torna-se, aproximadamente constante, visto que a inclinação da curva Δf vs E é aproximadamente constante, o que se mantém mesmo após inversão do sentido de varredura de potenciais em $-0,55$ V e retorno a $-0,39$ V. Assim sendo, entre $-0,10$ e $-0,30$ V assegura-se somente a DRS de Pb sobre f-Se, enquanto em potenciais mais negativos observa-se a DM do metal. Contudo, quando a varredura de potenciais se dá para potenciais mais positivos que $-0,39$ V, não ocorre dissolução de todo o Pb depositado maciçamente, tal como observado para a deposição de Bi sobre o substrato de selênio.

De fato, ao final do processo de oxidação da DM, verifica-se um grande excedente de massa no filme, por meio da Δf , a qual se estabiliza em um patamar de $-52,00$ Hz aproximadamente. Quando a deposição foi procedida sobre CQ-Au todo o depósito maciço de Pb era dissolvido ao final da onda de oxidação atribuída a esse processo eletroquímico. Ainda em acordo com a Figura 37, somente com o início da onda de oxidação atribuída a dissolução da DRS de Pb, com E_{onset} em $0,08$ V e E_{po} em $0,22$ V, o filme passa a perder massa novamente. Ao final da onda de oxidação da DRS de Pb o f-Se continua perdendo massa, mas a uma velocidade menor, visto que a inclinação da curva diminui. Por fim, no final do

experimento há um excedente de massa correspondente a uma Δf de $-5,24$ Hz, o que mostra que nem todo o material depositado fora dissolvido. Logo, tanto o experimento voltamassométrico quanto o cronoamperomassométrico evidenciam difusão de Pb na matriz de Se.

Figura 37 - Voltamogramas a 5 mV s^{-1} para f-Se em solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (—) voltamograma e (•••) massograma. As setas $\bullet \rightarrow$ indicam o início e sentido da varredura de potenciais.

Finalmente, tanto a deposição de Pb quanto a de Bi sobre f-Se apresentam um fator em comum, ao efetuar varredura de potenciais para intervalos atribuídos a deposição maciça dos metais, observa-se que a dissolução do material depositado de forma maciça não ocorre efetivamente com a inversão do sentido de varredura. De certo modo, acredita-se que a deposição maciça dos metais aumenta a taxa de difusão de átomos do depósito para o interior da fase de Se. Isso explicaria o excedente de massa ao final da dissolução do depósito maciço dos metais. De qualquer forma, agora conhecemos o comportamento eletroquímico de deposição de Pb, tanto sobre substrato de ouro quanto sobre filme de selênio eletrodepositado. Portanto podemos dar continuidade ao estudo e compreender como ocorre a deposição de outro metal, o cobre, também sobre estes substratos.

4.4 Eletrodeposição de cobre

Tal como procedeu-se com o Bi e Pb, antes de iniciarmos o estudo da deposição de Cu deve-se estimar o E_{Nernst} para sua deposição nas condições experimentais empregadas neste trabalho, que são HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. O potencial padrão de redução de Cu é $0,34 \text{ V}$ (*vs* ENH) segundo a semi-reação mostrada abaixo ⁹⁴:

Assim, considerando a atividade de Cu^{2+} igual a sua concentração e usando a **equação 4**, tem-se que o E_{Nernst} para a deposição de Cu é $0,25 \text{ V}$ (*vs* ENH). Se o valor de potencial for convertido para o eletrodo de referência de Ag/AgCl com a **equação 5**, tem-se que a deposição nernstiniana ocorre em $E \leq 0,01 \text{ V}$ (*vs* Ag/AgCl). Logo, qualquer processo faradaico referente à deposição de Cu observado em potenciais mais positivos que $0,01 \text{ V}$ é devido a DRS desse metal sendo o oposto também verdadeiro, isto é, processos faradaicos que ocorram em potenciais mais negativos que $0,01 \text{ V}$ se devem a DM de Cu.

4.4.1 Eletrodeposição de cobre sobre substrato de ouro

De acordo com a Figura 38, na ausência de Cu^{2+} em solução, não se observa nenhum processo faradaico, entretanto, ao adicionar o cátion metálico constata-se que a DM de Cu sobre Au ocorre em potenciais mais positivos que aqueles observados para a deposição de Pb e Bi. Isso já é esperado visto que o potencial padrão de redução de Cu é o mais positivo dos três metais avaliados ⁹⁴. Nas condições experimentais utilizadas neste trabalho observa-se um processo bem definido com E_{pr} de $0,01 \text{ V}$ e oxidação com E_{po} em $0,09 \text{ V}$ para a DM de Cu sobre Au. Ainda na Figura 38 observamos que a DRS de Cu apresenta somente uma onda de redução com E_{pr} de $0,31 \text{ V}$ e uma de oxidação com E_{po} em $0,33 \text{ V}$. Esta é outra diferença quando comparada com a deposição dos metais Bi e Pb, onde observávamos múltiplos picos, sendo alguns bem definidos. Também para a DRS de Cu verifica-se que os processos são reversíveis, uma vez que a ΔE_p é de 20 mV .

Figura 38 - (a) Voltamogramas cíclicos 5 mV s^{-1} para Au em (—) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e em (—, —) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Detalhe da Figura indicando os processos de deposição em regime de subtenção (DRS) e deposição maciça (DM). (b) Relação entre $I_{\text{pr}} \text{ vs } v$ e $I_{\text{pr}} \text{ vs } v^{1/2}$ para os processos eletroquímicos identificados como Red-1 e Red-2 na Figura 38a.

Novamente, nota-se que a deposição maciça é observada em potenciais mais positivos que o calculado acima, visto que o E_{onset} para DM é cerca de 0,06 V, portanto 50 mV mais positivo que o calculado (0,01 V). Esse desvio também se deve a aproximações simplificadas para o cálculo, tal como a consideração da atividade de Cu^{2+} ser igual a sua concentração,

bem como a associação de outros mecanismos mais complexos como a redução de NO_3^{1-} para NO_2^{1-} sobre o Cu depositado, mostradas no Apêndice C. A análise do comportamento da I_{pr} em função de v e $v^{1/2}$ mostra que a onda de redução identificada na Figura como **Red-1** é linear com a velocidade de varredura, característica para DRS, enquanto **Red-2** não mostra linearidade nem com v nem com $v^{1/2}$. Como mencionado anteriormente, observa-se que há redução de ânions nitrato em potenciais negativos suficientes para a deposição maciça de cobre. Essa questão é mostrada no Apêndice C, uma vez que nosso interesse repousa sobre a DRS de Cu, processo que não é afetado com a reação de redução do nitrato.

A fim de verificar a faixa de potencial onde ocorre somente a DRS, efetuou-se um estudo de deposição de Cu em diferentes E_d e t_d . Como mostrado na Figura 39 com E_d de 0,15 e 0,08 V tem-se somente a DRS do metal sobre ouro, visto que observa-se somente o processo atribuído a esse tipo de deposição, mesmo em longos t_d . Em 0,05 V já se constata a DM de Cu, pois uma segunda onda de oxidação com E_{po} em 0,13 V é observada, a qual aumenta com o t_d , comportamento típico de DM. Isto fica mais claro ao averiguar o comportamento da dissolução do cobre depositado com E_d de 0,00 V, onde nota-se que a onda de oxidação em aproximadamente 0,10 V aumenta com o t_d , ademais a ΔQ para essa polarização aumenta linearmente com o t_d (Fig. 39b).

Para calcular $\theta_{\Delta Q}$ para a adsorção de Cu sobre ouro baseou-se nas densidades de carga obtidas com os E_d de 0,15 e 0,08 V com t_d de 600 segundos, para os quais obteve-se ΔQ de 62,9 e 92,7 $\mu\text{C cm}^{-2}$, respectivamente. Sabendo que, segundo a **equação 7**, tem-se uma $\Delta Q_{teórica}$ de 401,4 $\mu\text{C cm}^{-2}$ (considerando adsorção de um ad-átomo de Cu para cada sítio ativo da superfície de ouro com transferência de 2 elétrons), calcula-se recobrimentos de 0,16 e 0,23 monocamada para os E_d 0,15 e 0,08 V respectivamente. Este recobrimento está muito abaixo do obtido em outros trabalhos utilizando H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} como eletrólito suporte, onde os autores alcançam recobrimentos de até 0,9 monocamada⁹⁵. Deve-se ressaltar que nestes trabalhos o substrato de ouro era monocristalino e por isso múltiplos picos de redução e oxidação da DRS de Cu eram observados. Neste estudo utiliza-se como eletrólito suporte uma solução de HNO_3 0,1 mol L^{-1} e substrato policristalino, o que altera todo o mecanismo de adsorção. Como mencionado anteriormente, o processo de DRS é afetado tanto pela estrutura cristalina do substrato, quanto pelo eletrólito suporte. Mesmo assim, conseguimos identificar a faixa de DRS de Cu sobre Au em HNO_3 0,1 mol L^{-1} , e podemos prosseguir com os estudos empregando a MECQ para melhor caracterizar esse processo.

Figura 39 - **(a)** Voltamogramas lineares a 10 mV s^{-1} para a dissolução de Cu depositado sobre eletrodo de Au em diferentes E_d e t_d . **(b)** Curva de densidade de carga de oxidação do Cu resultante de sua dissolução. Eletrólito contendo HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Com a MECQ as faixas de potenciais em que ocorrem DRS e DM de Cu tornam-se mais evidentes. Como mostrado na Figura 40, a Δm começa a aumentar em aproximadamente 0,38 V e diminui a taxa de velocidade de ganho de massa em 0,22 V (a curva Δm vs E diminui a inclinação). Novamente, ao continuar a varredura para potenciais mais negativos se observa um ganho sensível de massa até 0,06 V a partir do qual a Δm aumenta abruptamente e mantém a taxa de ganho de massa até inversão do sentido de varredura em $-0,15 \text{ V}$ e retorno a 0,03 V. Logo, em potenciais mais negativos que 0,06 V já se observa a DM de Cu sobre Au, o que está em acordo com os dados voltamétricos expostos acima. Seguindo a varredura para potenciais mais positivos que 0,03 V, verifica-se a dissolução de todo o Cu depositado maciçamente ($\Delta m = 1,48 \mu\text{g cm}^{-2}$). A Δm restante de $369,64 \text{ ng cm}^{-2}$ se deve a permanência da DRS de Cu. Ao continuar a varredura para potenciais mais positivos observa-se a completa dissolução do Cu depositado além de uma diferença de massa de $-36,8 \text{ ng cm}^{-2}$. Acredita-se que isso ocorre por meio da formação de ligas de CuAu com a deposição de cobre, que ao ser dissolvido deve degradar a superfície de ouro.

Figura 40 - Voltamassograma para CQ-Au a 5 mV s^{-1} em $\text{HNO}_3 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \text{ } 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (—) Δi e (•••) Δm . As setas $\bullet \rightarrow$ indicam o início e sentido da varredura de potenciais. (a) Intervalo de potenciais em que ocorre DRS e DM de Cu e (b) somente DRS do metal.

Ao analisarmos o massograma da Figura 40b nota-se que a Δm com varreduras de potenciais onde ocorre somente a DRS de Cu é de aproximadamente $170,54 \text{ ng cm}^{-2}$, um valor de Δm próximo ao obtido com o experimento de saltos de potenciais mostrados na Figura 41 ($\Delta m \text{ } 184,46 \text{ ng cm}^{-2}$ com E_d de 0,15 V e t_d de 180 s). Novamente, na Figura 41 observa-se que após somente 10 s de polarização em potenciais onde ocorre DRS de Cu já se tem um recobrimento máximo da superfície do substrato, visto que a Δm permanece constante até a polarização em potenciais mais negativos. Ainda, fica claro que com E_d de 0,15 e 0,08 V ocorre somente a DRS do metal, sendo que, somente em 0,05 V observa-se o início da DM de Cu, E_d no qual a Δm aumenta continuamente com o t_d .

Figura 41 - Cronoamperomassograma para a deposição de Cu sobre Au em HNO_3 0,1 mol L^{-1} + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} . (—) amperograma e (—) massograma. As linhas pretas verticais e pontilhadas no gráfico mostram os potenciais aplicados vs Ag/AgCl em cada salto no decorrer do experimento.

O recobrimento máximo teórico para uma monocamada completa de Cu sobre Au, calculado segundo a **equação 8** e considerando adsorção de um ad-átomo para cada sítio ativo da superfície do substrato resulta em uma $\Delta m_{\text{teórica}}$ de $132,16 \text{ ng cm}^{-2}$. Entretanto as Δm obtidas experimentalmente para E_d 0,15 e 0,08 V com t_d de 180 segundos são de 184,46 e $211,78 \text{ ng cm}^{-2}$ o que equivale a um recobrimento de 1,4 e 1,6 monocamada, respectivamente. Esse desvio do valor teórico se deve a adsorção de moléculas do eletrólito sobre a DRS de Cu, fato comprovado por técnicas de STM com a deposição ocorrendo em outros eletrólitos ⁹⁵.

Para tentar elucidar o mecanismo de deposição da DRS de Cu sobre Au em HNO_3 0,1 mol L^{-1} primeiro tem-se que resolver a **equação 15** para esse sistema. Sabendo que as espécies presentes em solução são H_2O (representada por “a”), NO_3^{1-} (representada por “b”) e Cu^{2+} e assumindo que ΔQ corresponde somente à redução do Cu, a solução para a **equação 15**, considerando transferência de 2 elétrons, é:

$$\frac{\Delta m}{\Delta Q} = (31,77 + 9 a + 31 b) \times 1,03643 \cdot 10^{-5}$$

Conhecendo a solução para a equação, agora pode-se montar o gráfico de Δm vs ΔQ para varreduras no intervalo de potencial em que ocorre a DRS. Na Figura 42 são mostrados um voltamassograma a 100 mV s^{-1} e o gráfico Δm vs ΔQ resultante. Como pode ser

visualizado obtêm-se duas regiões lineares, que compreendem a varredura para potenciais mais negativos (DRS) e a varredura para potenciais mais positivos (dissolução da DRS). A inclinação da reta de varredura para potenciais mais negativos é $0,00132 \text{ g C}^{-1}$, o que equivale à adsorção de 7 moléculas de H_2O e 1 molécula de NO_3^{1-} para cada ad-átomo de Cu depositado. Logo, aplicando a **equação 16** temos que a $\text{MM}_{\text{ads-total}}$ é $251,54 \text{ ng cm}^{-2}$, o equivalente a $\Delta m_{\text{teórica}}$ de $523,2 \text{ ng cm}^{-2}$. Assim, como para o mesmo intervalo de potenciais obtém-se uma Δm de $113,75 \text{ ng cm}^{-2}$, tem-se que o recobrimento alcançado é de 0,22 monocamada, valor muito próximo a aqueles calculados com a dissolução da DRS de Cu obtida com E_d de 0,15 e 0,08 V ($\theta_{\Delta Q}$ de 0,16 e 0,23 monocamada de Cu, respectivamente).

Figura 42 - (a) Voltamograma para CQ-Au a 100 mV s^{-1} em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (b) Δm vs ΔQ resultante da análise deste. As setas $\bullet \rightarrow$ indicam o início e sentido da varredura de potenciais.

Mesmo que a razão entre o raio atômico do Cu (128 pm) e Au (144 pm) seja favorável a um arranjo (1×1) com recobrimento total da superfície, nessas condições experimentais o ad-átomo encontra-se solvatado, o que causa impedimento estérico durante a deposição e acarreta em um baixo recobrimento da superfície. Além disso, o cobre parece ter uma afinidade com íons nitrato, o que dificulta ainda mais o arranjo estrutural durante a deposição visando um recobrimento próximo ao unitário. Mesmo assim, como o comportamento eletroquímico de deposição de Cu sobre Au é conhecido, o próximo passo consiste na investigação da deposição de Cu sobre filme de selênio.

4.4.2 Eletrodeposição de cobre sobre filme de selênio

Ao iniciar a investigação sobre a deposição de Cu sobre f-Se se observa diferenças significativas, tanto se comparado a deposição de Cu sobre Au quanto se comparado a deposição dos metais Bi e Pb sobre f-Se. Em velocidades de varredura maiores que 1 mV s^{-1} não são observados processos faradaicos referentes a deposição de Cu sobre o filme semicondutor na região onde se espera DRS do metal, como mostrado na Figura 43a. Já em velocidades de varredura de potenciais tão lentas quanto 1 mV s^{-1} nota-se um processo de redução com E_{onset} em aproximadamente 0,20 V, que se mantém até a inversão do sentido de varredura em 0,15 V e retorno a 0,18 V. Só então, a corrente de redução resultante parece ser limitada e começa a aumentar para em seguida ser observado uma onda de oxidação larga e pouco definida com E_{po} em 0,28 V aproximadamente. Deduz-se que a DRS de cobre sobre f-Se deve apresentar uma barreira cinética para a deposição, portanto em velocidades maiores que 1 mV s^{-1} a escala de tempo do experimento não permite o registro do processo de redução. Isso não era observado para a deposição de Bi ou Pb sobre f-Se, onde em menores velocidades de varredura notava-se apenas menores correntes de pico para os processos redoxes, o que também se verificou com a deposição de Cu sobre ouro.

Figura 43 - Voltamogramas cíclicos para o f-Se em (—) HNO_3 0,1 mol L^{-1} a 1 mV s^{-1} e os demais em HNO_3 0,1 mol L^{-1} contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} nas velocidades de varredura de (—) 1, (—) 5 e (—) 20 mV s^{-1} . (a) No intervalo de potências em que se espera a DRS e (b) onde se espera DRS e DM de Cu. As setas $\bullet \rightarrow$ indicam o início e sentido d varredura de potenciais.

Quando a varredura de potenciais é estendida a intervalos onde se espera observar também a DM do metal, o perfil voltamétrico volta a apresentar o comportamento esperado, a corrente limite de redução aumenta com a velocidade de varredura (Fig. 43b). O mesmo é observado para a onda de oxidação em aproximadamente 0,30 V. Uma observação interessante consiste no fato de que o E_{onset} para a redução de Cu se mantém em cerca de 0,20 V, valor observado a 1 mV s^{-1} com varredura de potenciais em intervalos atribuídos a DRS. Contudo, nota-se também que as correntes limites de redução são observadas em

0,09; 0,04 e 0,01 V para as velocidades de 1, 5 e 20 mV s^{-1} , respectivamente, valores bem mais negativos que 0,18 V (corrente limite observada a 1 mV s^{-1} com varreduras no intervalo de potencial de 0,50 a 0,15 V). De qualquer forma o intervalo de potencial em que se observa a DRS deve ser melhor caracterizado. Para isso, efetuou-se a polarização do f-Se em diferentes E_d e t_d seguido da dissolução do material depositado (Fig. 44). Mesmo assim, não se observa a presença de ondas de oxidação distintas e passíveis de atribuição a DRS ou DM, porém nota-se um aumento drástico na carga de dissolução resultante ao comparar a curva de ΔQ vs t_d entre os diferentes E_d aplicados.

Figura 44 - (a) Voltamogramas lineares a 100 mV s^{-1} para dissolução de Cu eletrodepositado sobre f-Se em HNO_3 0,1 mol L^{-1} + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} em diferentes E_d e t_d . (b) Q em função do E_d e t_d resultantes da análise da Figura 44a para os E_d de (■) 0,15; (▲) 0,05 e (▼) 0,00 V (vs Ag/AgCl).

De acordo com a Figura 44, observa-se apenas uma onda de oxidação para o material depositado em todos os E_d estudados. Ainda que o E_d de 0,15 V seja, indiscutivelmente, insuficiente para a DM de Cu, nota-se que a onda de oxidação resultante da dissolução de Cu situa-se na mesma faixa de potencial observada para os E_d de 0,05 e 0,00 V. Contudo, o último E_d é, incontestavelmente, suficiente para a DM de Cu, visto que o potencial calculado para a deposição nernstiniana nas condições do experimento é 0,01 V. Para a deposição de Bi ou Pb sobre f-Se verificava-se um comportamento distinto. Em potenciais caracterizados como DRS dos metais observava-se apenas uma onda de oxidação, enquanto em potenciais de DM um segundo processo de oxidação em potenciais mais negativos surgia. Em contraposição, a única evidência obtida com a dissolução do material depositado em diferentes E_d é o drástico aumento na carga de dissolução ao comparar os valores obtidos em 0,15 e 0,00 V, já que a carga obtida com E_d 0,05 V é próxima a fornecida com E_d 0,00 V. Isso porque com E_d de 0,15 V e t_d 600 segundos obtém-se uma carga de dissolução de 2,22 mC, enquanto com E_d de 0,00 V com o mesmo t_d tem-se uma carga de 8,8 mC.

Experimentos cronoamperomassométricos também se mostraram poucos esclarecedores, tal como o mostrado na Figura 45, novamente não se observa variação na inclinação da curva Δf vs tempo após observar o início da deposição em 0,15 V, mostrando que a cinética de deposição é a mesma com E_d de 0,15 ou 0,05 V. Nota-se apenas que no início da deposição em E_d 0,15 V o filme ganha massa lentamente aumentando a velocidade de ganho de massa somente após 170 segundos de deposição neste potencial.

Figura 45 - Cronoamperomassograma para a deposição de Cu sobre o f-Se em HNO_3 0,1 mol L^{-1} + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} . (—) amperograma e (•••) massograma. Linhas pretas verticais pontilhadas no gráfico mostram os E_d vs Ag/AgCl em cada salto no decorrer do experimento.

Somente ao analisar o perfil voltamassométrico resultante da deposição de Cu no intervalo de potenciais entre 0,55 e -0,20 V, mostrado na Figura 46, observa-se algumas diferenças no comportamento eletroquímico em intervalos de potenciais antes atribuídos a DRS ou DM, quando a deposição se dava sobre substrato de ouro (DRS em $E \geq 0,08$ V e DM em $E \leq 0,06$ V). Na Figura 46 nota-se que no início da varredura de potenciais o filme semiconductor perde massa e se estabiliza em 0,35 V. No entanto, somente em 0,12 V o f-Se começa a ganhar massa novamente, aumentando lentamente a velocidade de ganho de massa até 0,06 V, potencial a partir do qual mantém a taxa de ganho de massa até aproximadamente -0,01 V, visto que a inclinação da curva Δf vs E é aproximadamente a mesma nesse intervalo de potencial. Ao continuar a varredura de potenciais, observa-se que o filme diminui o ganho de massa (inclinação na curva Δf vs E diminui) e mantém aproximadamente a mesma taxa até inversão da varredura em -0,20 V e retorno a 0,20 V. Com a varredura para potenciais mais positivos o Cu depositado é dissolvido praticamente a mesma velocidade até o final da varredura de potenciais em 0,55 V, sendo que se observa um excedente de massa correspondente a -35,57 Hz.

Figura 46 - Voltamassogramas a 5 mV s^{-1} para f-Se em solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (—) perfil voltamétrico e (•••) perfil massométrico. As setas •→ indicam o início e sentido da varredura de potenciais.

Aparentemente, após a deposição da DRS de Cu a deposição se torna contínua, mesmo após a DM ter ocorrido e o filme ser polarizado em potenciais onde não mais seria possível continuar a deposição. Isto é, o comportamento típico esperado seria que, após a varredura para potenciais mais negativos e inversão da varredura de potenciais, o filme deveria cessar o ganho de massa ao retornar a um potencial próximo a 0,03 V, polarização onde não ocorre mais a DM. Como houve a deposição de grande quantidade de cobre, esperava-se que, mesmo se não dissolvesse a DM, a Δf se manteria constante com a varredura para potenciais mais positivos até o limite onde se observa o início da oxidação da DRS do metal. A partir desse potencial a Δf aumentaria em decorrência da perda de massa do filme semicondutor pela dissolução do cobre depositado. Esse comportamento foi observado em todos os estudos anteriores, menos neste caso, para a deposição de cobre sobre f-Se. A justificativa mais coerente para esse comportamento eletroquímico se baseia novamente na difusão dos ad-átomos de cobre para o interior do filme de selênio. Entretanto, essa difusão teria que ser ainda mais rápida que os demais metais para manter a deposição contínua em potenciais onde não ocorre DM, visto que dessa forma a superfície do filme ainda não estaria saturada com o cobre depositado, mesmo em DM.

4.5 Comparações entre as deposições de Bi, Pb e Cu sobre filme de selênio.

Algumas diferenças entre a deposição dos metais, Bi, Pb e Cu sobre f-Se podem vir a ser elucidativas se colocadas apropriadamente. Logo, a começar pelos potenciais de deposição tanto da DRS quanto da DM, verifica-se que os mais positivos deles são observados para a deposição de Cu, como mostrado na Tabela 4. Esse é um comportamento eletroquímico esperado, mesmo assim, deve-se ressaltar que o potencial de DRS colocado para o cobre é baseado nos dados obtidos com a dissolução do metal depositado em diferentes E_d e t_d , mostrados na Figura 44. Isso porque, os resultados massométricos indicam difusão dos ad-átomos para o interior da fase de selênio, um comportamento atribuído a todos os metais aqui estudados.

Tabela 4 - Potenciais de deposição observados para os diferentes metais sobre f-Se.

	E^0 vs ENH (V)	E_{Nernst} vs Ag/AgCl (V)	$E_{\text{DM-obs}}$ vs Ag/AgCl (V)	$E_{\text{DRS-obs}}$ vs Ag/AgCl (V)
Bi	0,20	-0,10	0,03	0,05
Pb	-0,20	-0,46	-0,38	-0,30
Cu	0,34	0,01	0,03	0,15

E^0 – potencial de redução padrão; E_{Nernst} – potencial de Nernst calculado; $E_{\text{DM-obs}}$ – potencial onde observou-se o início da DM; $E_{\text{DRS-obs}}$ – potencial onde tem-se somente a DRS.

Também podemos estimar qual metal apresenta maior difusão para a fase de selênio com aplicação apenas do potencial de DRS dos mesmos a partir dos experimentos cronoamperomassométricos. De acordo com a Tabela 5, acredita-se que o metal com maior difusão é o Pb, seguido pelo Cu e por último o Bi, ressaltando que se considera aplicação apenas de potenciais suficientemente negativos somente para a DRS e tempos de deposição de 300 segundos.

Tabela 5 - Variação de frequência durante a aplicação dos E_d de DRS dos metais sobre f-Se após 300 segundos de deposição.

	E_d (V)	Δf (Hz)
Pb	-0,30	-59,04
Bi	0,05	-27,25
Cu	0,15	-53,86

Uma vez que o filme semicondutor foi depositado da mesma forma sobre os CQ-Au, mantendo o mesmo tempo de deposição, a comparação entre as Δf resultantes com a polarização dos filmes semicondutores em DRS é possível e correta. Isso porque, mesmo que o fator de sensibilidade do cristal de quartzo recoberto com o f-Se (C_f) não seja conhecido, como o filme tem as mesmas características, então C_f é o mesmo para a deposição dos três metais, portanto os dados são passíveis de comparação. Apesar disso, a difusão dos ad-átomos de Pb e Bi parecem ser limitadas, enquanto o mesmo não se observa para o cobre, o que se deduz a partir dos dados obtidos com os voltamassogramas resultantes da varredura cíclica em intervalos de potenciais onde observava-se a DRS e DM dos metais. Em resumo, pode-se comparar a Δf em dois pontos da varredura: (i) imediatamente após a dissolução do depósito maciço durante a varredura para potenciais mais positivos e (ii) no final da varredura de potenciais, após a dissolução da DRS. No primeiro ponto compara-se a quantidade de metal que permanece no filme semicondutor como resultado da difusão de ad-átomos e da DRS que ainda permanece, visto que o potencial em questão não é suficiente para dissolvê-la. No segundo ponto compara-se a quantidade de ad-átomos que ainda se encontra difundida na fase do semicondutor, visto que a DRS metálica (camada de ad-átomos mais superficial no f-Se) é dissolvida ao final da varredura de potenciais. Sendo assim, de acordo com os dados mostrados na Tabela 6, observa-se que o metal que apresenta a maior quantidade de dopagem com ad-átomos metálicos após a dissolução da DM é o cobre, o qual mostra uma Δf 3 vezes menor que o Bi e 2,4 vezes menor que o Pb (quanto menor a Δf , maior a Δm). É importante relembrar que para a deposição de Cu sobre o f-Se não se observa dissolução da DM do metal, o que foi atribuído a contínua difusão do metal para o interior da fase de selênio.

Tabela 6 - Δf obtidas a partir dos dados voltamassométricos resultantes da deposição dos metais Bi, Pb e Cu em intervalos de potenciais compreendendo a DRS e DM.

	Δf após dissolução da DM (Hz)	Δf no final da varredura de potenciais (Hz)
Bi	-40,26	-22,9
Pb	-52,0	-5,24
Cu*	-123,49	-35,57

*Para o Cu, o valor de Δf se refere ao potencial 0,15 V durante a varredura para potenciais mais positivos.

Novamente, essa comparação pode ser realizada, visto que para os três metais a velocidade de varredura durante esses experimentos era a mesma (5 mV s^{-1}) e os pontos de coleta das Δf mostradas na Tabela 6 não deveriam ser afetadas pelo tempo em que o filme é

polarizado em potenciais mais negativos que a DM. Caso não ocorresse a difusão dos ad-átomos, todo o material depositado dessa forma deveria ser dissolvido e a Δf retornaria ao seu valor antes de iniciar a DM.

Essa diferença de comportamento para a deposição desses metais sobre o f-Se, parece estar relacionada intimamente com o efeito da carga do cátion metálico e com seu raio atômico. Como o Bi^{3+} apresenta maior carga iônica, sua camada de hidratação é maior quando comparada ao íon Pb^{2+} , visto que ambos tem raios atômicos similares (Bi 182 pm e Pb 175 pm) ⁹⁴. Acredita-se que a camada de hidratação menor para o Pb^{2+} facilite sua aproximação da superfície do eletrodo e consequentemente aumente a velocidade de difusão do ad-átomo para o interior da fase semicondutora. Essa deve ser a razão para o Pb apresentar menor Δf após a dissolução da DM do metal, quando comparado ao Bi (Tabela 6). Já ao comparar o Pb com o Cu, o último metal apresenta menor Δf após dissolução da DM e tem menor raio atômico (128 pm), porém a mesma carga iônica. Essas características devem facilitar a difusão dos ad-átomos de Cu e fazer com que a dopagem com esse metal seja mais profunda, por isso ao final da varredura de potenciais a deposição com cobre apresenta maior excedente de massa (menor Δf).

Conhecendo o mecanismo de deposição dos metais sobre o f-Se, o estudo pode prosseguir para a obtenção de filmes semicondutores dopados com DRS ou com DM de Bi, ou Pb, ou ainda Cu, visto que se compreende os intervalos de potenciais onde cada deposição ocorre. Assim, pode-se analisar o efeito da dopagem com esses metais nas propriedades semicondutoras do filme.

4.6 Caracterização das propriedades cristalográficas, morfológicas e semicondutoras dos filmes de selênio puro e selênio modificado com a DRS dos metais bismuto, chumbo e cobre.

Nesta etapa do projeto de pesquisa, os filmes de selênio (f-Se) e selênio dopado com DRS de Bi, Pb e Cu (f-Se_Bi, f-Se_Pb e f-Se_Cu, respectivamente) foram caracterizados por difração de raio-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Primeiro obteve-se os filmes tendo o cuidado para usar eletrodos com a mesma área geométrica e mantendo a carga de deposição de selênio constante para os três filmes. A formação do filme de selênio puro foi procedida nas condições otimizadas, as quais são: (i) eletrólito HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; (ii) concentração do precursor SeO_2 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$; (iii) banho termostatizado a 80°C ; (iv) E_d $-0,45 \text{ V vs SCE}$; (v) t_d de aproximadamente 1800 segundos (suficiente para carga de deposição de $-5,73 \text{ C}$); (vi) iluminação com lâmpada de halogênio de 100 W e irradiância de 200 mW cm^{-2} e (vii) agitação magnética. Dessa forma, manteríamos o filme semicondutor com a mesma espessura, fator crítico para comparações posteriores, visto que a espessura do filme influencia na quantidade de fótons absorvidos e também pode se relacionar com a região de carga espacial do semicondutor⁶.

Já os filmes dopados com a DRS dos metais, f-Se_Bi, f-Se_Pb e f-Se_Cu, foram obtidos com polarização do f-Se em potencial suficientemente negativo apenas para a DRS desses metais, a saber, 0,05; $-0,30$ e $0,15 \text{ V vs Ag/AgCl}$, respectivamente, em solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo seus respectivos precursores em concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, com t_d de 1800 segundos, a 22°C , no escuro e com agitação magnética.

A variação de massa decorrente da deposição dos filmes, calculada segundo a **equação 6**, é mostrada na Tabela 7, onde se verifica que a porcentagem de massa depositada com a DRS dos metais sobre f-Se é consistente com a ordem de difusão dos metais para a fase do semicondutor. Por meio da análise dos dados cronoamperomassométricos e voltamassométricos foi estabelecido que o Cu apresentava maior difusão, seguido pelo Pb e por último o Bi. Mesmo assim, se observa que a massa resultante da deposição dos metais (Δm_{DRS}) é muito menor se comparada a massa de selênio depositada. Portanto, nesses potenciais temos somente a DRS dos metais, visto que se o E_d fosse suficiente para sua deposição maciça, a quantidade depositada teria que ser muito maior devido ao tempo de polarização do f-Se.

Tabela 7 - Quantidades em massa de Se e dos metais Bi, Pb e Cu depositadas em DRS.

	$*\Delta m_{Se} \text{ (mg cm}^{-2}\text{)}$	$*\Delta m_{DRS} \text{ (}\mu\text{g cm}^{-2}\text{)}$	$\%m_{DRS} = \frac{\Delta m_{DRS}}{\Delta m_{Se}} \cdot 100$
f-Se	0,58		
f-Se_Bi	0,58	4,51	0,78
f-Se_Pb	0,58	9,8	1,69
f-Se_Cu	0,58	58,51	10,1

*Valores em unidade de área geométrica; Δm_{Se} é a variação de massa de Se; Δm_{DRS} é a variação de massa dos metais depositada em regime de subtensão.

Para tentar esclarecer a composição da superfície do f-Se realizou-se análises com difração de raio-X, no entanto, os difratogramas mostram picos de difração somente para as fases de Au policristalino (ficha JCPDS 04-0784) e Se com estrutura cristalina hexagonal (ficha JCPDS 06-0362) para todos os filmes. Os picos de difração bem definidos, mostrados na Figura 47, pressupõem a formação de uma fase com alta cristalinidade e relativamente pura. Não se observa picos de difração nem para as fases metálicas de Bi, Pb ou Cu, nem para formação de suas ligas Bi_2Se_3 , PbSe ou Cu_2Se , respectivamente (Fig. 47).

Para o substrato de Au e os filmes f-Se, f-Se_Bi e f-Se_Pb os difratogramas foram obtidos por meio da técnica de difração de raio-X com ângulo de incidência rasante. Já o filme f-Se_Cu foi analisado com a técnica de difração de raio-X em alto ângulo, utilizando-se a geometria Bragg-Brentano, como especificado na parte experimental. Logo, as pequenas diferenças entre os ângulos de difração observados para o f-Se_Cu e os demais se devem a técnica utilizada para análise do filme dopado com cobre e à orientação preferencial do substrato de Au para esse filme (200). Mesmo assim, observam-se picos difração referentes somente ao substrato e ao selênio trigonal em todos os filmes semicondutores.

O fato de não serem relatadas a formação dos selenetos metálicos com a deposição em DRS também sugere que os potenciais aplicados não são suficientes para degradação do filme mediante formação de $H_2Se_{(g)}$ segundo a **semi-reação 5**, visto que se a reação fosse observada, ocorreria formação dos selenetos. Não obstante, a difração de raio-X apresenta alguns aspectos inconvenientes para o estudo de depósitos em DRS. O primeiro se deve à radiação incidente penetrar muito na amostra, causando a observação dos picos de difração do substrato em detrimento dos picos de difração do material depositado em regime de subtensão. O segundo se deve as características da técnica, onde para que sejam observados picos de difração o material deve formar um retículo cristalino. O caso é que, por definição, uma monocamada originada com DRS não pode formar um retículo cristalino, pois o depósito

apresenta espessura atômica e características de deposição bidimensional, portanto, uma monocamada atômica não apresentaria difração.

Figura 47 - Difratomogramas de raio-X para Au, f-Se, f-Se_Bi, f-Se_Pb e f-Se_Cu. Índices de Miller para Se (em vermelho) e para Au (em preto). A intensidade dos picos de difração do f-Se_Cu foi dividida por 22 para melhor representação gráfica ao comparar com os difratogramas dos demais filmes.

Ao efetuar uma análise dos parâmetros de rede dos difratogramas na Tabela 8, nota-se que houve uma pequena expansão do volume do retículo cristalino da célula unitária de selênio para o filme f-Se_Bi, enquanto se observa contração para o f-Se_Cu. Isso é causado pela diferença entre os raios atômicos dos elementos e pelas interações interiônicas entre os ad-átomos inseridos na rede cristalina do filme e os átomos de selênio da matriz.

Tabela 8 – Parâmetros de rede obtidos com o refinamento dos difratogramas de raio-X do f-Se puro e daqueles dopados com DRS dos metais mostrados na Figura 47.

	a (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
Se # JCPDS 06-0362	4,3680	4,9580	81,92
f-Se	4,3708	4,9732	82,28
f-Se_Bi	4,3790	4,9598	82,37
f-Se_Pb	4,3770	4,9592	82,28
f-Se_Cu	4,3563	4,9507	81,37

Figura 48 - Imagens de MEV (aumento de 20000 vezes) dos filmes f-Se, f-Se_Bi, f-Se_Pb e f-Se_Cu.

f-Se

f-Se_Bi

f-Se_Pb

f-Se_Cu

Novamente, a estrutura cristalina hexagonal é confirmada com as imagens de MEV dos filmes mostradas na Figura 48, onde nota-se a formação de microbastões de Se com diâmetro entre 300 e 600 nm com forma hexagonal. Todavia, após a DRS dos metais observa-se alterações na morfologia apenas para o f-Se_Bi, o qual apresenta alguns núcleos de depósito do tipo couve-flor, os demais filmes não aparentam alterações significativas.

O mesmo não é observado quando se deposita os metais em E_d suficientemente negativos para a DM dos mesmos. Para melhor comparar o efeito da dopagem em DRS nas propriedades dos filmes semicondutores, também se dopou os filmes de selênio com a DM dos metais Bi, Pb e Cu (f-Se_Bi-DM, f-Se_Pb-DM e f-Se_Cu-DM, respectivamente). Para isso foram obtidos f-Se sobre substratos de ouro com a mesma área geométrica, controlando o tempo de deposição para que todos os filmes mantivessem a mesma carga de deposição e, consequentemente, a mesma espessura de filme. Nesta etapa as condições experimentais foram mantidas exatamente como aquelas otimizadas para a deposição do f-Se descritas acima. Em seguida realizou-se a dopagem com polarização dos f-Se em potencial de DM dos metais Bi, Pb e Cu, a saber, $-0,15$; $-0,55$ e $-0,05$ V vs Ag/AgCl, respectivamente, em solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo seus respectivos precursores em concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, com t_d de 1800 segundos, a 22°C , no escuro e com agitação magnética.

Como exibido na Tabela 9, a quantidade de metal depositado por unidade de área geométrica aumenta para todos os metais, constatando a DM nessas condições, o que já era esperado. Porém, inesperadamente, observa-se que a morfologia do filme f-Se_Bi-DM não apresenta alterações significativas, enquanto os filmes f-Se_Pb-DM e f-Se_Cu-DM mostram uma aglomeração nas estruturas cristalinas, formando um filme mais compacto (Fig. 48). Deve ser ressaltado, que o f-Se_Pb-DM apresenta degradação do filme nessas condições, devido a formação de $\text{H}_2\text{Se}_{(g)}$ e/ou $\text{H}_{2(g)}$, visível pela formação de bolhas na superfície do filme. Isso ocorre porque o potencial de DM para esse filme é muito negativo o que favorece a **semi-reação 5**, como discutido anteriormente.

Tabela 9 - Potencial de deposição e massa dos metais Bi, Pb e Cu deposita maciçamente.

	E_d vs Ag/AgCl (V)	Δm_{DM} ($\mu\text{g cm}^{-2}$)
f-Se_Bi	$-0,15$	506,56
f-Se_Pb	$-0,55$	3257,93
f-Se_Cu	$-0,05$	128,08

A morfologia do filme não é a única diferença notada com a DM dos metais. De acordo com os difratogramas de raios-X mostrados na Figura 50, é possível verificar a presença de picos de difração referentes a Bi metálico (ficha JCPDS 42-1425) para o filme f-Se_Bi-DM, PbSe (ficha JCPDS 78-1903) para o f-Se_Pb-DM e CuSeO_3 (ficha JCPDS 46-0790) para f-Se_Cu-DM.

Figura 49 - Imagens de MEV (aumento de 20000 vezes) dos filmes f-Se_Bi-DM, f-Se_Pb-DM e f-Se_Cu-DM.

f-Se_Bi DM

f-Se_Pb DM

f-Se_Cu DM

A formação dos selenetos é resultado da polarização dos filmes de selênio em potenciais muito negativos, o que acarreta a degradação do filme por meio da formação de $\text{H}_2\text{Se}_{(g)}$, que por sua vez reage com os cátions metálicos formando os respectivos selenetos. Todavia, esperava-se a formação apenas do PbSe, visto que com polarização do f-Se em

−0,30 V não se observou a formação de PbSe durante a deposição da DRS desse metal. Logo, a polarização em −0,15 e −0,05 V também não casaria a formação de $H_2Se_{(g)}$ e, consequentemente não haveria formação dos selenetos Bi_2Se_3 ou $CuSe$. De fato, a deposição de Bi em −0,15 V resulta na deposição apenas da forma metálica. Contudo, inesperadamente, a polarização em −0,05 V para a DM de Cu provoca a formação de selenito de cobre.

Figura 50 - Difratomogramas de raio-X para f-Se_Bi-DM, f-Se_Pb-DM e f-Se_Cu-DM. Índices de Miller (hkl) para as fases identificadas como Bi (em azul), PbSe (em verde) e $CuSeO_3$ (em mangenta). Os picos de difração pertencentes às fases de ouro policristalino e selênio hexagonal, ambos puros, não estão identificados.

Continuando a análise das propriedades semicondutoras dos filmes dopados em DRS, verifica-se atividade fotoeletroquímica para todos os filmes depositados, como mostrado na Figura 51, onde, devido à obtenção de correntes negativas com iluminação direta, provavelmente os filmes são semicondutores do tipo-p, comportamento esperado visto que a matriz consiste em um filme de selênio (semicondutor intrínseco do tipo-p). Entretanto, as fotocorrentes resultantes se diferem significativamente entre os filmes, muito embora os mesmos não apresentem diferenças significativas em suas morfologias. Na Tabela 10 são mostrados os parâmetros obtidos com a análise da Figura 51, onde verifica-se que o f-Se_Bi apresenta maior densidade média de fotocorrente (j_{fc}), $-15,0 \mu A cm^{-2}$, valor 3 vezes maior que

o observado para o f-Se_Pb e cerca de 35 vezes maior que aquela observada para o f-Se_Cu ou 47 vezes se comparada com o f-Se puro.

Figura 51 - (a) Fotocorrente resultante para o (•••) substrato de ouro e para os filmes (—) f-Se, (—) f-Se_Bi, (—) f-Se_Pb e (—) f-Se_Cu em HNO_3 0,1 mol L^{-1} . (b) Transiente de fotocorrente observada para os filmes no primeiro ciclo escuro-luz. Fonte de iluminação: lâmpada de halogênio 100 W e irradiância de 216 mWcm^{-2} mantendo os filmes no potencial de circuito aberto (OCP) medido no escuro por 10 minutos imediatamente antes do início do experimento. Os potenciais de OCP estão indicados no gráfico e na Tabela 10.

Outra importante observação se refere à forma da curva após a iluminação direta. Para todos os filmes semicondutores observa-se um decaimento exponencial da fotocorrente imediatamente após iluminação direta (Fig. 51b). Esse comportamento se deve a recombinação das cargas foto-geradas, o que afeta expressivamente a fotocorrente. Em materiais onde não se observa recombinação de cargas foto-geradas de forma expressiva, observa-se a formação de um platô de corrente imediatamente após a iluminação direta. Geralmente, a fotogeração de cargas está intimamente relacionada a 3 fatores principais: (i) a energia de *band gap* (E_g) do semicondutor; (ii) a concentração de portadores de carga majoritários (doadores – para semicondutores do tipo-n, ou receptores – para semicondutores do tipo-p) e (iii) a recombinação de pares elétrons-buraco. Todos esses fatores afetam a densidade de fotocorrente de filmes semicondutores.

Tabela 10 - Parâmetros obtidos a partir da análise da atividade fotoeletroquímica dos filmes mostrada na Figura 51.

	E OCP vs SCE (V)	j _{fc} média (μA cm ⁻²)
Au	0,47	NO*
f-Se	0,41	-0,32
f-Se_Bi	0,28	-15,0
f-Se_Pb	0,02	-4,92
f-Se_Cu	0,12	-0,44

*NO – atividade fotoeletroquímica não observada.

Para calcular E_g dos filmes utilizou-se a espectroscopia de reflectância difusa, e aplicou-se a função de Kubelka-Munk aos dados obtidos, a partir da qual, assumindo que o material apresenta um espalhamento da radiação perfeitamente difuso, calcula-se o coeficiente de absorção da amostra com a **equação 17**:⁹⁶

$$F(R_d) = \alpha = \frac{(1 - R_d)^2}{2R_d} \quad \text{Equação 17}$$

onde α é o coeficiente de absorção e R_d é a reflectância difusa da amostra. Conhecendo α , utiliza-se a equação de Tauc para relacioná-lo com E_g pela **equação 18**:

$$(\alpha h\nu)^\sigma = B(h\nu - E_g) \quad \text{Equação 18}$$

onde h é a constante de Planck ($4,13 \times 10^{-15}$ eV s), ν é a frequência da radiação incidente (s⁻¹), B é uma constante de proporcionalidade e σ é uma constante dependente do tipo de mecanismo de transição interbanda do material semiconductor. σ pode ser 1/2 para transições diretas ou 2 para transição indiretas⁹⁷. Construindo-se curvas de $(\alpha h\nu)^\sigma$ vs $h\nu$ podemos conhecer E_g por extrapolação da região linear, onde se observa a absorção de energia pela amostra, até o eixo de energia, $h\nu$ (Fig. 52).

Na Figura 52a são mostrados os espectros de reflectância difusa dos filmes semicondutores dopados com DRS, onde se verifica que a absorção de fótons ocorre entre 740 e 650 nm. Com a **equação 17** calculou-se o coeficiente de absorção dos filmes e construiu-se as curvas de Tauc visualizadas na Figura 52b, onde observa-se E_g de 1,84 eV para o f-Se puro, enquanto tem-se E_g de 1,87 e 1,90 eV para os filmes f-Se_Bi e f-Se_Pb, respectivamente. Apenas para o filme f-Se_Cu nota-se alteração significativa na E_g quando

comparado com os demais filmes, o qual apresentou E_g de 3,19 eV. O elevado *band gap* obtido para o filme f-Se_Cu explicaria porque após a dopagem com cobre o filme apresenta j_{fc} menor que os demais filmes.

Figura 52 - (a) Espectros de reflectância difusa e (b) curvas de Tauc para os filmes semicondutores (—) f-Se, (—) f-Se_Bi, (—) f-Se_Pb e (—) f-Se_Cu, considerando transição direta interbandas.

Note que esses valores de E_g são calculados para transição indireta interbandas e esse argumento é válido para todos os filmes analisados, de acordo com a curva de reflectância difusa das amostras. Quando ocorre transição direta, a reflectância da amostra diminui rapidamente porque a amostra absorve energia prontamente se o fóton incidente tem energia igual à energia de *band gap* e imediatamente gera um par elétron-buraco. Contudo, quando um semiconductor apresenta um mecanismo de transição interbandas indireto, o processo de absorção do fóton gera um par elétron-buraco e um fônon (energia vibracional da rede

cristalina do semicondutor). Como consequência o coeficiente de absorção aumenta menos acentuadamente para semicondutores com transição indireta ao aumentar a energia do fóton incidente e por isso semicondutores com transição direta geralmente absorvem luz com maior eficiência⁹. Em outras palavras, na região de comprimentos de onda onde ocorre absorção de fótons, acarretando a diminuição da reflectância difusa, a curva apresenta uma inclinação menor para semicondutores de transição indireta.

Os valores de E_g reportados para selênio trigonal, variam de 1,65 a 1,90 eV e parecem estar relacionados com o método de síntese do filme semicondutor⁵⁷. Por exemplo, Streltsov *et al.*⁵⁰ produziram filmes eletrodepositados de selênio com o método galvanostático e obtiveram E_g de 1,90 eV, já Kumar *et al.*⁵⁹ obtiveram nanofios de selênio pelo método de eletrodeposição potencioestática utilizando membranas porosas de policarbonato como *template* e determinaram *band gap* de 1,76 eV. Gates *et al.*⁹⁸ com o método de síntese em fase líquida também produziram nanofios de selênio trigonal e determinaram E_g de 1,65 eV. Ainda usando técnicas de eletrodeposição, Cabral *et al.*⁶⁶ depositaram filmes de selênio amorfo potencioestaticamente sobre ITO e obtiveram *band gap* de 2,4 eV. Logo, temos mais um indício de que o selênio depositado neste trabalho consiste na forma trigonal, uma vez que o valor de E_g calculado para esses filmes são muito próximos daqueles reportados para essa forma alotrópica de selênio.

Portanto, somente o *band gap* ainda não explica a diferença de j_{fc} entre os demais filmes dopados com DRS dos metais, visto que f-Se_Bi e f-Se_Pb apresentam E_g praticamente iguais e fotocorrentes muito distintas. Também não podemos relacionar com a massa de Se depositada sobre o substrato de ouro, ou com a espessura do depósito, uma vez que essas variáveis são aproximadamente constantes para todos os filmes. Logo, faz-se necessário estudar a densidade de portadores de carga nos filmes. Para isso tentou-se construir curvas de Mott-Schotky, o qual estabelece uma relação entre a capacitância da região de carga espacial do semicondutor (C_{SC}), a densidade de portadores de carga (N_A) e o potencial de banda plana (E_{BP}), de acordo com a seguinte equação⁹⁹:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e \epsilon \epsilon_0 N_A A^2} \left(E - E_{BP} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad \text{Equação 19}$$

onde e é a carga do elétron ($1,602 \times 10^{-19}$ C), ϵ é a constante dielétrica do semicondutor (7,4)⁵⁰, ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-14}$ F cm⁻¹), A é a área do eletrodo (cm²), k_B é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J K⁻¹), T é a temperatura absoluta

(298,2 K) e E é o potencial aplicado. Portanto, de uma curva C_{SC}^{-2} vs E podemos determinar o E_{BP} , o tipo de semiconductor e a densidade de portadores de carga. O E_{BP} pode ser estimado por extrapolação da região linear da curva até o intercepto do eixo de potencial quando C_{SC}^{-2} é nula, visto que o intercepto é $E_{BP} - \frac{k_B T}{e}$. Quanto a densidade de portadores de carga, ela pode ser obtida pela análise do coeficiente angular da região linear na curva C_{SC}^{-2} vs E , uma vez que o próprio coeficiente angular da curva é $\frac{2}{e \epsilon \epsilon_0 N_A A^2}$. Por último, o tipo de semiconductor é mostrado através da inclinação da curva, inclinação positiva se refere a semiconductor do tipo-n, enquanto inclinação negativa é atribuída a semiconductor do tipo-p.

As análises de Mott-Schottky foram realizadas em um intervalo de potencial onde não observamos nenhum processo faradaico para os filmes semicondutores, mas de acordo com as curvas mostradas na Figura 53, observa-se dependência entre a frequência aplicada e a capacitância da região de carga espacial para todos os filmes analisados. As curvas obtidas em frequências de 1, 3 e 10 kHz, para o mesmo intervalo de potencial, apresentam interceptos muito diferentes entre si para um mesmo filme semiconductor, embora os coeficientes angulares sejam parecidos. Todavia, todos os filmes apresentam comportamento de semicondutores do tipo-p, confirmando a afirmativa assumida a partir das fotocorrentes, pois a inclinação da região linear da curva C_{SC}^{-2} vs E é negativa.

Assumindo que o coeficiente angular da curva não se altera porque a densidade de portadores de carga também não é alterada para o mesmo filme, pode-se ao menos estimar o valor de N_A . Muito embora não se deve acatar o valor do E_{BP} como verdadeiro, visto que os dados obtidos com o experimento não permitem a determinação precisa deste parâmetro. Os principais parâmetros calculados a partir das análises das curvas de Mott-Schottky são mostrados na Tabela 11, onde se verifica o desvio padrão de cada valor considerando os parâmetros de cada curva obtida em diferentes frequências para um mesmo filme.

Figura 53 - Curvas de Mott-Schottky para os filmes em HNO_3 0,1 mol L^{-1} , no escuro, nas frequências de (-■-) 1000, (-●-) 3162 e (-▲-) 10000 Hz, amplitude de perturbação de 10 mV e incremento de potencial de 20 mV.

A primeira observação interessante da Tabela 11 consiste na densidade de portadores de carga (N_A) do filme dopado com DRS de Cu, onde se observa os maiores valores de N_A , que por sua vez são 4 ordens de grandeza maiores que os demais filmes semicondutores. Essa particularidade do filme f-Se_Cu está em acordo com o exposto acima no texto quando é deduzido que o cobre apresenta maior taxa de difusão para o interior do filme de selênio, e, portanto apresenta maior profundidade de dopagem. Entretanto, como o *band gap* determinado para o filme é o maior dentre os outros e a atividade fotoeletroquímica é muito baixa, acredita-se que, no caso da dopagem com DRS de Cu, a energia da luz incidente não é suficiente para promover elevada eficiência de absorção de fótons, além do filme apresentar elevada taxa de recombinação de pares elétrons-buraco. Nota-se também que realmente o E_{BP} não deve ser verdadeiro, uma vez que há um desvio significativo na média de valores. Não obstante, a densidade de portadores de carga parece ser consistente e apresenta um desvio de aproximadamente 20% do valor da média.

Tabela 11 - Parâmetros obtidos da análise das curvas de Mott-Schottky mostradas na Figura 52.

	Coefficiente angular C^{-2} vs E	Intercepto C^{-2} vs E	E_{BP} (V)	N_A (portadores de carga/cm³)
f-Se	$-4,84 \pm 1,1 \times 10^{15}$	$3,91 \pm 1,6 \times 10^{15}$	$0,78 \pm 0,16$	$4,10 \pm 1,0 \times 10^{15}$
f-Se_Bi	$-1,53 \pm 0,2 \times 10^{15}$	$2,08 \pm 0,9 \times 10^{15}$	$1,36 \pm 0,61$	$1,26 \pm 0,2 \times 10^{16}$
f-Se_Pb	$-1,53 \pm 0,4 \times 10^{16}$	$3,53 \pm 0,8 \times 10^{16}$	$2,45 \pm 0,96$	$1,29 \pm 0,3 \times 10^{15}$
f-Se_Cu	$-3,70 \pm 1,2 \times 10^{10}$	$1,22 \pm 0,5 \times 10^{11}$	$3,27 \pm 0,20$	$5,54 \pm 1,7 \times 10^{20}$

Ao comparar N_A para os filmes dopados com DRS de Bi e Pb observa-se que o primeiro apresenta uma ordem de grandeza maior, logo o fato do f-Se_Bi exibir maior fotocorrente poderia estar ligado também a sua maior concentração de portadores de carga se comparado ao f-Se_Pb, já que ambos os filmes tem aproximadamente o mesmo *band gap*. Entretanto, esse raciocínio está equivocado, pois ao comparar N_A para o f-Se e o f-Se_Pb, observa-se que o segundo apresenta uma densidade de portadores de carga menor, mas uma fotocorrente cerca de 15 vezes maior que o primeiro. Logo, somente a densidade de portadores de carga não explica as diferenças de fotocorrente entres os dois filmes semicondutores. Além disso, verifica-se que apenas o filme de selênio dopado com DRS de Cu apresentou dopagem efetiva, o qual mostra um aumento na densidade de portadores de carga de no mínimo 4 ordens de grandeza. Assim, acredita-se que, nesse caso, o efeito na fotocorrente dos filmes é ocasionado pela natureza do metal depositado que pode alterar o nível de recombinações de pares elétrons-buraco na interface semicondutor-eletrólito.

Os desvios do comportamento ideal observados para as curvas de Mott-Schottky se devem ao fato de nenhum dos filmes estarem dentro das condições de contorno exigidas pelo experimento. Estas condições podem ser listadas como (i) superfície do filme altamente regular; (ii) dopagem homogênea do material semicondutor; (iii) ausência de estados de energia de superfície, os quais causam múltiplos níveis de energia na região de *band gap* do material; (iv) somente uma face cristalina exposta à solução; (v) contribuições negligenciáveis da capacitância da dupla camada de Helmholtz e outras possíveis camadas para a capacitância total. Infelizmente, devido à característica de dopagem usada neste trabalho, não temos uma superfície regular e lisa, como mostrado nas imagens de MEV, e também não temos uma dopagem homogênea do filme semicondutor. Com a DRS ou mesmo a DM dos metais, modificamos somente a superfície do filme de selênio. Ainda que se considere a difusão dos ad-átomos para a fase semicondutora a dopagem seria superficial. Essas características fazem com que as curvas de Mott-Schottky não se comportem de forma ideal, onde a capacitância da região de carga espacial é independente da frequência aplicada.

Entretanto, há outras formas de se conhecer o E_{BP} , sendo um dos mais simples o método de fotopotencial em OCP com diferentes intensidades de iluminação. Como mostrado na Figura 54, à medida que a intensidade de iluminação aumenta, observa-se um deslocamento no fotopotencial de circuito aberto (E_{OC}) dos filmes para valores mais positivos. Esse deslocamento no E_{OC} ocorre porque, sob irradiação maior que a E_g do semiconductor, os pares elétrons-buracos fotogerados se separam na região de carga espacial devido ao gradiente de potencial. Como os semicondutores são do tipo-p, os elétrons se movem para a superfície do filme formando uma camada de depleção. Nesse caso os pares elétrons-buracos fotogerados não podem deixar a região de carga espacial, surge então o nível de Fermi, que reflete a ocupação do nível de energia mais elevado desocupado, e o potencial do filme torna-se mais positivo tendendo ao E_{BP} . Assim, em altas intensidades de iluminação ocorre o desdobramento das bandas de valência e de condução e o fotopotencial se aproxima do E_{BP} do semiconductor. Como resultado, observa-se a formação de um platô na curva E_{OC} vs irradiância refletindo que o E_{OC} é muito próximo ao E_{BP} e então assume-se que ambos são iguais.

Figura 54 - Fotopotencial em OCP resultante para os filmes (■) f-Se, (●) f-Se_Bi, (▲) f-Se_Pb, (▼) f-Se_Cu em HNO_3 0,1 mol L^{-1} des aerando a solução com $N_{2(g)}$. Fonte de iluminação de lâmpada de halogênio 100 W em diferentes intensidades de irradiância.

Na Tabela 12 são mostrados os valores do E_{BP} determinados pelo método de fotopotencial em circuito aberto, onde se observa que entre os filmes obtidos com dopagem

em DRS apenas o f-Se_Cu apresenta um valor de E_{OC} muito menor que os demais (0,15 V). Isso provavelmente ocorre devido à intensidade de luz incidente não ter energia suficiente para promover a separação de cargas eficientemente, uma vez que o E_g determinado para esse filme é muito elevado (E_g 3,19 eV – transição indireta)

Tabela 12 - Fotopotenciais medidos com o experimento mostrado na Figura 54.

E_{OC} vs SCE (V)	
f-Se	0,63
f-Se_Bi	0,60
f-Se_Pb	0,57
f-Se_Cu	0,15

Entretanto, o f-Se puro e aqueles dopados com DRS de Bi ou Pb apresentam E_{BP} de $0,60 \pm 0,03$ V vs SCE, valores muito próximos entre si, indicando que a modificação em DRS não altera as propriedades do semicondutor maciço, a camada de selênio mais profunda. Isso já era esperado, uma vez que a DRS modifica apenas a superfície do filme, mesmo considerando a difusão dos ad-átomos. De fato, a modificação superficial com a DRS foi comprovada com a determinação da densidade de portadores de carga dos filmes. Se a dopagem em DRS alterasse expressivamente a densidade de portadores de carga em relação ao filme de selênio puro, então o E_{BP} seria afetado. Entretanto não se observa uma variação expressiva para densidade de portadores de carga entre os filmes f-Se, f-Se_Bi e f-Se_Pb, para os quais tem-se uma média com desvio padrão de $6,0 \pm 5,9 \times 10^{15}$ portadores/cm³. Quando a dopagem é efetiva observa-se densidades de portadores de carga na ordem de 10^{19} ou 10^{20} portadores/cm³. Então, a dopagem em DRS atua de dois modos diferentes para os metais estudados. Para Bi e Pb a dopagem em DRS altera as propriedades da interface semicondutor-eletrólito, melhorando a cinética de transferência de cargas, enquanto para o Cu a DRS causa uma dopagem efetiva do semicondutor base, alterando as propriedades do material como um todo.

Como mencionado anteriormente, a recombinação de cargas fotogeradas afeta radicalmente a fotocorrente e pode acontecer de duas formas distintas, por recombinação de cargas na interface semicondutor-eletrólito e por recombinação de cargas no interior do material. A recombinação de cargas no interior do material pode ser minimizada aumentando a qualidade do material semicondutor através da eliminação de defeitos e contornos de grãos. Já a recombinação na interface semicondutor-eletrólito pode ser minimizada reduzindo a

passivação da superfície do material, melhorando a cinética de transferência de cargas ou introduzindo catalisadores na superfície¹⁰⁰. A modificação realizada a partir da DRS dos metais, mesmo com a difusão dos mesmos na matriz de selênio ainda assim é superficial e não afeta a recombinação de cargas no interior do semiconductor. Contudo, como demonstrado pelas fotocorrentes, a DRS dos metais parece exercer influência na recombinação de cargas na interface semiconductor-eletrólito. Como o filme f-Se_Bi mostrou a maior atividade de fotocorrente, se admite que para esse metal tem-se a maior minimização da recombinação de pares elétron-buraco na interface do semiconductor.

5 Conclusão

A começar pela formação do filme de selênio puro, os filmes que apresentaram melhor aderência, homogeneidade, estabilidade e cristalinidade foram obtidos em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de SeO_2 , com polarização do substrato de Au em $-0,45 \text{ V}$ (*vs* SCE), em banho termostatzado a 80°C , sob iluminação com lâmpada de halogêneo 100 W , irradiância de 200 mW cm^{-2} e agitação magnética. Os parâmetros de concentração de precursor em solução, presença de iluminação incidente e temperatura, potencial e tempo de deposição, mostraram-se intimamente relacionados com a obtenção do filme com as características supracitadas. A temperatura, o potencial de deposição e a concentração do precursor SeO_2 influenciam diretamente a forma alotrópica do Se depositado e a cinética de deposição, resultando em filmes mais espessos e cristalinos formado principalmente pela forma alotrópica de selênio trigonal. Entretanto, a presença de luz incidente e o tempo de deposição parecem impor a formação de estruturas cristalinas hexagonais e bem definidas, em forma de microbastões com diâmetro médio variando entre 300 e 600 nm . Essas estruturas são formadas apenas com luz incidente e tempos de deposição ≥ 600 segundos.

Com os parâmetros de obtenção de um filme de selênio (f-Se) aderente, homogêneo e cristalinos já estabelecidos, prosseguiu-se com a modificação desses filmes com deposição em regime de subtenção (DRS) dos metais bismuto (f-Se_Bi), chumbo (f-Se_Pb) e cobre (f-Se_Cu). Para a deposição de Bi foi observado DRS com polarização do filme semiconductor até $0,05 \text{ V}$ (*vs* Ag/AgCl), em solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Já para obtenção da DRS de Cu o f-Se foi polarizado em $0,15 \text{ V}$ (*vs* Ag/AgCl), em solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Entretanto, a DRS de Pb ocorre com polarização do f-Se até $-0,30 \text{ V}$ (*vs* Ag/AgCl), também em solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Em potenciais mais negativos do que esses relatados já se observa deposição maciça (DM) dos metais, sendo esses resultados comprovados por experimentos realizados com a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ), a qual monitora simultaneamente a variação de massa e variação de carga durante a varredura de potenciais.

Aliado a todos os resultados, um fenômeno chamou a atenção quando realizados experimentos com MECQ recoberto com filme de Se. Ao efetuar varreduras para potenciais negativos o suficiente para DM dos metais e inverter o sentido de varredura não se observou a

completa dissolução do material depositado maciçamente, havendo um grande excedente de massa em regiões onde se observa somente a DRS dos metais. Esse comportamento foi atribuído à difusão de ad-átomos dos metais para o interior da fase de Se, que parece ser ainda mais efetiva quando ocorre deposição maciça. A partir da Δf observada imediatamente após dissolução da DM dos metais, nota-se que o cobre apresenta maior difusão no filme de selênio, seguido pelo Pb e por último o Bi. Porém, se analisarmos a Δf em intervalos de potencial onde até mesmo a DRS dos metais foi dissolvida, ou seja, apenas os ad-átomos que se difundiram na matriz de selênio estão presentes no filme, observa-se que o cobre ainda apresenta maior profundidade de dopagem, seguido agora pelo Bi e por último o Pb.

Não obstante, a caracterização morfológica dos filmes não mostrou diferenças significativas entre a morfologia do filme de selênio puro e aqueles dopados com DRS dos metais. Também não foi possível observar picos de difração de raio-X (DRX) referentes a fases metálicas ou a formação de selenetos com esse método de dopagem, embora nota-se picos de difração característicos de Se com estrutura cristalina hexagonal altamente cristalino e com elevada pureza. Porém, a partir do refinamento dos parâmetros de rede obtidos para os filmes com o DRX, observou-se uma diferença no volume do retículo cristalino dos filmes, onde para o f-Se_Bi observa-se uma pequena expansão da célula unitária, enquanto para o f-Se_Cu nota-se uma contração significativa. Já f-Se_Pb apresenta o mesmo volume de célula unitária que o f-Se. Isso está relacionado com a diferença entre o raio atômico do metal de dopagem e o raio atômico dos átomos de selênio da rede cristalina, além da ocorrência de interações interiônicas entre eles. Como o Bi apresenta um raio atômico significativamente maior que o Se, ao ser inserido no retículo cristalino do semicondutor, ocorre expansão da célula unitária. Já o Cu apresenta raio atômico similar ao Se e a contração da célula unitária deve ocorrer devido a interações interiônicas entre eles.

Quanto às caracterizações ópticas, observaram-se respostas de fotocorrente distintas entre os filmes, enquanto o substrato de Au não apresentou atividade fotoeletroquímica. Os filmes f-Se, f-Se_Bi, f-Se_Pb e f-Se_Cu resultaram em fotocorrentes médias de $-0,32$; $-15,0$; $-4,92$ e $-0,44 \mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente, mantendo os filmes polarizados no potencial de circuito aberto medido no escuro. Além disso, todos os filmes são semicondutores do tipo-p e os filmes dopados com DRS de Bi e Pb não apresentam *band gap* significativamente diferentes do f-Se, os quais são $1,87$; $1,90$ e $1,84$ eV, respectivamente, com transição direta interbandas. Contudo, comportamento distinto foi observado para o filme dopado com Cu, o qual apresentou um *band gap* de $3,19$ eV. Portanto podemos racionalizar as respostas de

fotocorrente dos filmes. A baixa atividade fotoeletroquímica do f-Se_Cu reflete o elevado *band gap* determinado para esse filme, pois a intensidade de iluminação não fornece energia suficiente para a formação de cargas fotogeradas. Já os filmes dopados com Bi e Pb apresentam maiores fotocorrentes quando comparados ao f-Se, embora os três filmes apresentem *band gaps* muito próximos. Isso se ocorre porque a dopagem com esses metais diminui a taxa de recombinação elétrons-buraco na interface semiconductor-eletrólito, visto que estes filmes apresentam densidade de portadores de carga e potencial de banda plana também similar, próximas a $6,0 \times 10^{15}$ portadores/cm³ e 0,60 V, respectivamente. Neste caso, o filme dopado com a DRS de Bi é ainda mais eficiente que o filme dopado com a DRS de Pb, visto que a fotocorrente resultante para o primeiro é maior.

Quanto à dopagem do filme de selênio com o uso da DRS dos metais, se observa que ela ocorre efetivamente somente para dopagem com cobre. Isso se torna evidente ao avaliarmos a densidade de portadores de carga dos filmes obtida com as curvas de Mott-Schottky. O f-Se_Cu apresenta uma densidade de portadores de carga 4 ordens de grandeza maior que os demais filmes, cerca de $7,13 \times 10^{20}$ portadores/cm³. Todavia, este mesmo filme apresenta a menor eficiência de absorção de fótons, o que se verifica ao avaliar a atividade fotoeletroquímica dos filmes por meio das respostas de fotocorrente. Para os demais filmes, obtidos com a DRS de Bi ou Pb, nota-se que a dopagem ainda é superficial mesmo considerando a difusão dos ad-átomos. Ainda assim, após a dopagem com Bi e Pb observa-se melhora na eficiência de absorção de fótons, provavelmente devido à minimização da recombinação de pares elétrons-buraco na superfície do filme.

Portanto, a dopagem com DRS de metais mostrou ser uma maneira simples e barata de alterar as propriedades do filme semiconductor. Embora, demonstrou-se neste trabalho que o nível de alteração está, obviamente, relacionado com a escolha do dopante e do semiconductor base. Essas alterações podem ser profundas, como observado para a dopagem com DRS de Cu, ou superficiais, como verificado com a DRS de Pb e Bi. Dessa forma, a possibilidade de investigar o comportamento de outros filmes semicondutores a base Si, CdSe, InP, BiVO₄, WO₃, GaP, entre outros, dopados com DRS de diferentes metais pode resultar em descobertas interessantes.

Referências bibliográficas

- 1 RAZYKOV, T. M.; FERKIDES, C. S.; MOREL, D. STEFANAKOS, E.; ULLAL, H. S.; UPADHYAYA, H.M. Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. **Solar Energy**, v. 85, p. 1580-1608, 2011.
- 2 BUTLER, M. A.; GINLEY, D. S. Principles of photoelectrochemical, solar energy conversion. **Journal of Materials Science**, v. 15, p. 1-19, 1980.
- 3 SPANGGAARD, H.; KREBS, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 83, p. 125-146, 2004.
- 4 NOTA EDITORIAL. Bringing solar cell efficiencies into the light. **Nature Nanotechnology**, v. 9, p. 657, 2014.
- 5 KAMAT, P. V. Meeting the clean energy demand: nanostructure architectures for solar energy conversion. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 2834-2860, 2007.
- 6 BOTT, A. W. Electrochemistry os semiconductors. **Current Separations**, v. 17, n. 3, p. 1-5, 1998.
- 7 BHATTACHARYA, P. **Semiconductor optoelectronic devices**. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, 1994. 535 p.
- 8 ZOSKI, C. G. **Handbook of electrochemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2007. 892 p.
- 9 FINKLEA, H. O. **Semiconductor electrodes**. Amsterdam: Elsevier, 1989. 520 p.
- 10 STREHLOW, W. H.; COOK, E. L. Compilation of energy band gaps in elemental and binary compound semiconductors and insulators. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 2, n. 1, p. 163-200, 1973.
- 11 BUTLER, M. A.; GINLEY, D. S. Principles of photoelectrochemical, solar-energy conversion. **Journal of Materials Science**, v. v. 15, n. 1, p. 1-19, 1980.
- 12 NOZIK, A. J. Photoelectrochemistry - applications to solar-energy conversion. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 29, p. 189-222, 1978.
- 13 HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W. Y.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

- 14 YAN, Y.; SUN, S. F.; SONG, Y.; YAN, X.; GUAN, W. S.; LIU, X. L.; SHI, W. D. Microwave-assisted in situ synthesis of reduced graphene oxide-BiVO₄ composite photocatalysts and their enhanced photocatalytic performance for the degradation of ciprofloxacin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 250, p. 106-114, 2013.
- 15 KREBS, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 93, p. 394-412, 2009.
- 16 LUO, W.; ZHAOSHENG, L.; YU, T.; ZHIGANG, Z. Effects of surface electrochemical pretreatment on the photoelectrochemical performance of Mo-doped BiVO₄. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 5076-5081, 2012.
- 17 PARMAR, K. P. S.; KANG, J.; BIST, A.; DUA, P.; JANG, J. S.; LEE, J. S. Photocatalytic and photoelectrochemical water oxidation over metal-doped monoclinic BiVO₄ photoanodes. **ChemSusChem**, v. 5, p. 1926-1934, 2012.
- 18 FACCHETTI, A. Printed diodes operating at mobile phone frequencies. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 111, n. 33, p. 11917-11918, 2014.
- 19 ZARGAR, R. A.; KHAN, S. U. D.; KHAN, M. S.; ARORA, M.; HAFIZ, A. K. Synthesis and characterization of screen printed Zn_{0.97}Cu_{0.03}O thick film for semiconductor device applications. **Physics Research International**, v. 2014, p. ID 464809, 2014.
- 20 KUMAR, V.; SHARMA, T. P. Structural and optical properties of sintered ZnS_xSe_{1-x} films. **Optical Materials**, v. 10, n. 4, p. 253-256, 1998.
- 21 KAELIN, M.; RUDMANN, D.; TIWARI, A.N. Low cost processing of CIGS thin film solar cells. **Solar Energy**, v. 77, n. 6, p. 749-756, 2004.
- 22 FARAJ, M.G.; IBRAHIM, K.; SALHIN, A. Fabrication and characterization of thin-film Cu(In, Ga)Se₂ solar cell on a PET plastic substrate using screen printing. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 15, n. 2, p. 165-173, 2012.
- 23 TIVANOV, M.; OSTRETISOV, E.; DROZDOV, N.; SURVILO, L.; FEDOTOV, A.; TROFIMOV, Y.; MAZANIK, A. Optical and photoelectrical properties of CdS_xSe_{1-x} films produced by screen-printing technology. **Physica Status Solidi (B)**, v. 244, n. 5, p. 1694-1699, 2007.
- 24 KREBS, F. C.; JORGENSEN, M.; NORRMAN, K.; HAGEMANN, O.; ALSTRUP, J.; NIELSEN, T. D.; FYENBO, J.; LARSEN, K.; KRISTENSEN, J. A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen-printing -First public demonstration. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 93, n. 4, p. 422-441, 2009.
- 25 NAIR, P. K.; NAIR, M. T. S.; GARCIA, V. M.; ARENAS, PENA, Y.; CASTILLO, A.; AYALA, I. T.; GOMEZDAZA, O.; SANCHEZ, A.; CAMPOS, J.; HU, H.; SUÁREZ, R.; RINCÓN, M. E. Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 52, n. 3-4, p. 313-344, 1998.

26 MANE, R. S.; LOKHANDE, C. D. Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 65, p. 1-31, 2000.

27 PAWAR, S. M.; PAWAR, B. S.; KIM, J. H.; JOO, O-S.; LOKHANDE, C. D. Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films. **Current Applied Physics**, v. 11, p. 117-161, 2011.

28 PANNEERSELVAM, A.; MALIK, M. A.; AFZAAL, M.; O'BRIEN, P.; HELLIWELL, M. The chemical vapor deposition of nickel phosphide or selenide thin films from a single precursor. **Journal of American Chemical Society**, v. 130, p. 2420-2421, 2008.

29 BARD A. J., FAULKNER. L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2. ed. New York: John Wiley, 2001. 850p.

30 SUGGS, D. W.; VILLEGAS, I.; GREGORY, B. W.; STICKNEY, J. L. Formation of compound semiconductors by electrochemical atomic layer epitaxy. **Journal of Vacuum Science & Technology A - Vacuum Surfaces and Films**, v. 10, n. 4, p. 886-891, 1992.

31 VONWINDHEIM, J. A.; COCIVERA, M. Variation of resistivity of copper-doped cadmium telluride prepared by electrodeposition. **Journal of Physics D - Applied Physics**, v. 23, n. 5, p. 581-586, 1990.

32 COHENSOLAL, C.; BARBE, M.; AFIFI, H.; NEU, G. Thin-film CdTe solar-cells. **Journal of Crystal Growth**, v. 72, n. 1-2, p. 512-524, 1985.

33 TOMKIEWICZ, M.; LING, I.; PARSONS, W. S. Morphology, properties, and performance of electrodeposited normal-cdse in liquid junction solar-cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 129, n. 9, p. 2016-2022, 1982.

34 CHARTIER, P.; BA, B.; EBOTHE, J.; VANTE, N. A.; CONG, H. N. Photoassisted interfacial charge transfers at inhomogeneous semiconducting film electrolyte junction in photo-electrochemical cells - case of CdS and CdS(Al) sprayed films on to conductive glass. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 138, n. 2, p. 381-394, 1982.

35 GREGORY, B. W.; STICKNEY, J. L. Electrochemical atomic layer epitaxy (Ecale). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 300, n. 1-2, p. 543-561, 1991.

36 GREGORY, B. W.; SUGGS, D. W.; STICKNEY, J. L. Conditions for the deposition of cdte by electrochemical atomic layer epitaxy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 138, n. 5, p. 1279-1284, 1991.

37 LISTER, T. E.; STICKNEY, J. L. Atomic level studies of selenium electrodeposition on gold(111) and gold(110). **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 50, p. 19568-19576, 1996.

38 LISTER, T. E.; HUANG, B. M.; HERRICK, R. D.; STICKNEY, J. L. Electrochemical formation of Se atomic layers on Au(100). **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 13, n. 3, p. 1268-1273, 1995.

- 39 HUANG, B. M.; COLLETTI, L. P.; GREGORY, B. W.; ANDERSON, J. L.; STICKNEY, J. L. Preliminary studies of the use of an automated flow-cell electrodeposition system for the formation of CdTe thin-films by electrochemical atomic layer epitaxy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 9, p. 3007-3016, 1995.
- 40 HUANG, B. M.; LISTER, T. E.; STICKNEY, J. L. Se adlattices formed on Au(100), studies by LEED, AES, STM and electrochemistry. **Surface Science**, v. 392, n. 1-3, p. 27-43, 1997.
- 41 SANTOS, M. C.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A.; MASCARO, L. H. Studies of the underpotential deposition of metals. **Quimica Nova**, v. 23, n. 3, p. 392-400, 2000.
- 42 CABRAL, M. F.; COELHO, D.; MACHADO, S. A. S. Analysing Cd underpotential deposition behavior on Se thin-films: Atomic force microscopy, cyclic voltammetry and electrochemical quartz Crystal nanobalance studies. **Electrochimica Acta**, v. 91, p. 361-366, 2013.
- 43 SOLALIENDRES, M. O.; MANZOLI, A.; SALAZAR-BANDA, G. R.; EGUILUZ, K. I. B.; TANIMOTO, S. T.; MACHADO, S. A. S. The processes involved in the Se electrodeposition and dissolution on Au electrode: the H₂Se formation. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, n. 6, p. 679-686, 2008.
- 44 VAIDYANATHAN, R.; STICKNEY, J. L.; HAPPEK, U. Quantum confinement in PbSe thin films electrodeposited by electrochemical atomic layer epitaxy (EC-ALE). **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 8, p. 1321-1326, 2004.
- 45 HARA, M.; NAGAHARA, Y.; INUKAI, J.; YOSHIMOTO, S.; ITAYA, K. In situ STM study of underpotential deposition of bismuth on Au(110) in perchloric acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 11, p. 2327-2332, 2006.
- 46 PEZZATINI, G.; CAPORALI, S.; INNOCENTI, M.; FORESTI, M. L. Formation of ZnSe on Ag(111) by electrochemical atomic layer epitaxy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 475, n. 2, p. 164-170, 1999.
- 47 LOGLIO, F.; INNOCENTI, M.; PEZZATINI, G.; FORESTI, M. L. Ternary cadmium and zinc sulfides and selenides: electrodeposition by ECALE and electrochemical characterization. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 562, n. 1, p. 117-125, 2004.
- 48 INNOCENTI, M.; CATTARIN, S.; LOGLIO, F.; CECCONI, T.; SERAVALLI, G.; FORESTI, M. L. Ternary cadmium and zinc sulfides: composition, morphology and photoelectrochemistry. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 8, p. 1327-1337, 2004.
- 49 OZNULUER, T.; DEMIR, U. Formation of Bi₂S₃ thin films on Au(111) by electrochemical atomic layer epitaxy: kinetics of structural changes in the initial monolayers. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 529, n. 1, p. 34-42, 2002.

- 50 STRELTSOV, E. A.; POZNYAK, S. K.; OSIPOVICH, N. P. Photoinduced and dark underpotential deposition of lead on selenium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 518, n. 2, p. 103-114, 2002.
- 51 IVANOV, D. K.; OSIPOVICH, N. P.; POZNYAK, S. K.; STRELTSOV, E. A. Electrochemical preparation of lead-doped amorphous Se films and underpotential deposition of lead onto these films. **Surface Science**, v. 532, p. 1092-1097, 2003.
- 52 CHEN, Y-T.; ZHANG, W.; FAN, Y-Q.; XU, X-Q.; ZHANG, Z-X. Hydrothermal preparation of selenium nanorods. **Materials Chemistry and Physics**, v. 98, p. 191-194, 2006.
- 53 AN, C.; WANG, S. Diameter-selected synthesis of single crystalline trigonal selenium nanowires. **Materials Chemistry and Physics**, v. 101, p. 357-361, 2007.
- 54 CHEN, H.; SHIN, D-W.; NAM, J-G.; KWON, K-W.; YOO, J-B. Selenium nanowires and nanotubes synthesized via a facile template-free solution method. **Materials Research Bulletin**, v. 45, p. 699-704, 2010.
- 55 CAO, X.; XIE, Y.; ZHANG, S.; LI, F. Ultra-thin trigonal selenium nanoribbons developed from series-wound beads. **Advanced Materials**, v. 16, n. 7, p. 649-653, 2004.
- 56 CHENG, B.; SAMULSKI, E. T. Rapid, high yield, solution-mediated transformation of polycrystalline selenium powder into single-crystal nanowires. **Chemistry Communication**, p. 2024-2025, 2003.
- 57 FILIPPO, E.; MANNO, D.; SERRA, A. Aligned selenium microtubes array: Synthesis, growth mechanism and photoelectrical properties. **Chemical Physics Letters**, v. 510, p. 87-92, 2011.
- 58 ABDEL AAL, A.; VOIGTS, F.; CHAKAROV, D.; ENDRES, F. Electrodeposition of selenium from 1-butyl-1-methylpyrrolidinium trifluoromethylsulfonate. **Electrochimica Acta**, v. 59, p. 228-236, 2012.
- 59 KUMAR, N.; KUMAR, R.; KUMAR, S.; CHAKARVATI, S. K. Microstructural, optical and electrical investigations of large scale selenium nanowires prepared by template electrodeposition. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, p. 3537-3542, 2014.
- 60 SAJI, V. S.; LEE, E.C. Selenium electrochemistry. **RSC Advances**, v. 3, p. 10058-10077, 2013.
- 61 CABRAL, M. F.; PEDROSA, V. A.; MACHADO, S. A. S. Deposition of selenium thin layers on gold surfaces from sulphuric acid media: Studies using electrochemical quartz crystal microbalance, cyclic voltammetry and AFM. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 3, p. 1184-1192, 2010.

- 62 OSIPOVICH, N. P.; STRELTSOV, E. A. Lead adatoms on submonolayers of selenium and tellurium deposited on a gold electrode. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 36, n. 1, p. 1-7, 2000.
- 63 RAGOISHA, G. A.; BONDARENKO, A. S.; OSIPOVICH, N. P.; STRELTSOV, E. A. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy: lead underpotential deposition on tellurium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 565, n. 2, p. 227-234, 2004.
- 64 STRELTSOV, E. A.; OSIPOVICH, N. P.; IVASHKEVICH, L. S.; LYAKHOV, A. S.; SVIRIDOV, V. V. Electrochemical deposition of PbSe films. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 8, p. 869-873, 1998.
- 65 STRELTSOV, E. A.; OSIPOVICH, N. P.; IVASHKEVICH, L. S.; LYAKHOV, A. S. Electrochemical deposition of $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ solid solutions. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 2-3, p. 407-413, 1998.
- 66 CABRAL, M. F.; SUFFREDINI, H. B.; PEDROSA, V. A.; TANIMOTO, S. T.; MACHADO, S. A. S. Electrodeposition and characterization of thin selenium films modified with lead ad-atoms. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 17, p. 5612-5617, 2008.
- 67 RONG, F.; BAI, Y.; CHEN, T.; ZHENG, W. Chemical synthesis of Cu_2Se nanoparticles at room temperature. **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 92-95, 2012.
- 68 LAKSHMI, M.; BINDU, K.; BINI, S.; VIJAYAKUMAR, K. P.; SUDHA KARTHA, C.; ABE, T.; KASHIWABA, Y. Chemical bath deposition of different phases of copper selenide thin films by controlling bath parameters. **Thin Solid Films**, v. 370, p. 89-95, 2000.
- 69 KUMAR, P.; SINGH, K. Synthesis, characterizations, and optical properties of copper selenide quantum dots. **Structural Chemistry**, v. 22, p. 103-110, 2011.
- 70 HU, P.; CAO, Y. Synthesis of rod and lath-shaped CuSe and tremella-shaped Cu_{2-x}Se nanostructures at room temperature, and their optical properties. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, p. 703, 2012.
- 71 LI, J.; KOU, H.; JIANG, Y.; LU, D.; ZHENG, Z.; WANG, C. Electrochemical deposition of nanosemiconductor CuSe on multiwalled carbon nanotubes/polyimide membrane and photoelectric property researches. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, p. 3097-3103, 2012.
- 72 BEKKER, J.; ALBERTS, V.; LEITCH, A. W. R.; BOTHA, J. R. Properties of $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})_2$ thin films prepared by two-step growth processes. **Thin Solid Films**, v. 431-432, p. 116-121, 2003.
- 73 GUILLÉN, C.; HERRERO, J. Improvement of the optical properties of electrodeposited CuInSe_2 thin films by thermal and chemical treatments. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 43, p. 47-57, 1996.

74 STEPONAVICIUS, A.; SIMKUNAITE, D. Copper UPD on selenium-modified polycrystalline Pt electrode. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 38, n. 5, p. 488-495, 2002.

75 OSIPOVICH, N. P.; STRELTSOV, E. A.; SUSHA, A. S. Bismuth underpotential deposition on tellurium. **Electrochemistry Communications**, v. 2, n. 12, p. 822-826, 2000.

76 XIAO, C.; YANG, J.; ZHU, W.; PENG, J.; ZHANG, J. Electrodeposition and characterization of Bi₂Se₃ thin films by electrochemical atomic layer epitaxy (ECALE). **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 27, p. 6821-6826, 2009.

77 PENG, H.; ZHOU, J.; TANG, D.; LAI, Y.; LIU, F.; LI, J.; LIU, Y. Preparation and characterization of Bi₂Se₃ nanowires by electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 5085-5089, 2011.

78 KÖSE, H.; BIÇER, M.; TÜTÜNOĞLU, Ç.; AYDIN, A. O.; SISMAN, I. The underpotential deposition of Bi₂Te₃-ySe_y thin films by an electrochemical co-deposition method. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 1680-1686, 2009.

79 TORANE, A. P.; LOKHANDE, C. D.; PATIL, P. S.; BHOSALE, C. H. Preparation and characterization of electrodeposited Bi₂Se₃ thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 55, p. 51-54, 1998.

80 TORANE, A. P.; BHOSALE, C. H. Preparation and characterization of electrodeposited Bi₂Se₃ thin films from nonaqueous medium. **Materials Research Bulletin**, v. 36, p. 1915-1924, 2001.

81 ZEMAN, M.; KRC, J. Optical and electrical modeling of thin-film silicon solar cells. **Journal of Materials Research**, v. 23, p. 889-898, 2008.

82 GABRIELLI, C.; KEDDAM, M.; TORRESI, R. Calibration of the electrochemical quartz crystal microbalance. **Journal of Electrochemical Society**, v. 138, n. 9, p. 2657-2660, 1991.

83 VARELA, H.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. Técnicas in situ e baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo. **Química Nova**, v. 23, n. 5, p. 664-679, 2000.

84 ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; CONWAY, B. E.; HAMELIN, A.; STOICOVICIU, L. Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au.1. Chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 31, n. 8, p. 1051-1061, 1986.

85 SANTOS, M. C.; MACHADO, S. A. S. Electrochemical deposition of the first Cd monolayer on polycrystalline Pt and Au electrodes. An Upd study. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v. 9, n. 3, p. 211-218, 1998.

86 TRASATTI, S.; PETRII, O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 63, n. 5, p. 711-734, 1991.

87 SEABOLD, J. A.; CHOI, K-S. Efficient and stable photo-oxidation of water by a bismuth vanadate photoanode coupled with an iron oxyhydroxide oxygen evolution catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 2186-2192, 2012.

88 ALANYALIOGLU, M.; DEMIR, U.; SHANNON, C. Electrochemical formation of Se atomic layers on Au(111) surfaces: the role of adsorbed selenate and selenite. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 561, n. 1-2, p. 21-27, 2004.

89 SANTOS, M. C.; MACHADO, S. A. S. Microgravimetric, rotating ring-disc and voltammetric studies of the underpotential deposition of selenium on polycrystalline platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 567, p. 203-210, 2004.

90 STEICHEN, M.; DALE, P. Synthesis of trigonal selenium nanorods by electrodeposition from an ionic liquid at high temperature. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 8, p. 865-868, 2011.

91 LAI, Y. Q.; LIU, F. Y.; LI, J.; ZHANG, Z. A.; LIU, Y. X. Nucleation and growth of selenium electrodeposition onto tin oxide electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 639, n. 1-2, p. 187-192, 2010.

92 JEFFREY, C. A.; HARRINGTON, D. A.; MORIN, S. In situ scanning tunneling microscopy of bismuth electrodeposition on Au(111) surfaces. **Surface Science**, v. 512, n. 1-2, p. L367-L372, 2002.

93 GREEN, M. P.; HANSON, K. J. Alloy formation in an electrodeposited monolayer. **Surface Science Letters**, v. 259, p. L743-L749, 1991.

94 ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2001. 1097 p.

95 HERRERO, E.; BULLER, L. J.; ABRUÑA, H. D. Underpotential deposition at single crystal surfaces of Au, Pt, Ag and other materials. **Chemical Reviews**, v. 101, p. 1897-1930, 2001.

96 BELEANU, A.; MONDESHKI, M.; JUAN, Q.; CASPER, F.; FELSER, C.; PORCHER, F. Systematical, experimental investigations on LiMgZ (Z= P, As, Sb) wide band gap semiconductors. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, p. 475302, 2011.

97 NOWAK, M.; KAUCH, B.; SZPERLICH, P. Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSi using diffuse reflectance spectroscopy. **Review of Scientific Instruments**, v. 80, p. 046107, 2009.

98 GATES, B.; MAYERS, B.; CATTLE, B.; XIA, Y. Synthesis and characterization of uniform nanowires of trigonal selenium. **Advanced Functional Materials**, v. 12, n. 3, p. 219-227, 2002.

99 GELDERMAN, K.; LEE, L.; DONNE, S. W. Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott-Schottky equation. **Journal of Chemical Education**, v. 84, n. 4, p. 685-688, 2007.

100 ZHOU, M.; BAO, J.; BI, W.; ZENG, Y.; ZHU, R.; TAO, M.; XIE, Y. Efficient water splitting via a heteroepitaxial BiVO₄ photoelectrode decorated with Co-Pi catalysts. **ChemSusChem**, v. 5, p. 1420-1425, 2012.

Apêndice A - Determinação da área eletroativa e calibração dos cristais de quartzo.

Antes de determinar o fator de sensibilidade do cristal de quartzo recoberto com ouro (CQ-Au) é necessário conhecer a área eletroativa do cristal exposta à solução (A_{ea}). Nesse caso, utiliza-se o método proposto por Santos ¹, onde são realizadas varreduras cíclicas de 0,00 V a diferentes potenciais de inversão (E_{inv}) avaliando a variação da carga de redução do óxido de ouro formado em cada ciclo de varredura (Ilustração 1).

Ilustração 1 - (a) Voltamogramas cíclicos para o CQ-Au em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} a 100 $mV s^{-1}$ com diferentes E_{inv} . (b) Voltamograma cíclico com E_{inv} de 1,60 V mostrando a região de potenciais referente à redução do AuO , área colorida do voltamograma.

¹ SANTOS, M. C.; MACHADO, S. A. S. Electrochemical deposition of the first Cd monolayer on polycrystalline Pt and Au electrodes. An Upd study. Journal Brazilian Chemistry Society, v. 9, n. 3, p. 211-218, 1998

Para calcular a carga de redução do AuO, basta aplicar uma integral definida ao intervalo de potencial referente ao início e fim da onda de redução, como mostrado na Ilustração 1b na região colorida observada entre 1,10 e 0,70 V, com varredura para potenciais mais negativos. Dessa forma, obtém-se a área da onda de redução do AuO, para convertê-la em carga de redução, basta dividir a área encontrada pela velocidade de varredura, portanto a equação fica da seguinte forma:

$$Q = \frac{\int_{1,1\text{ V}}^{0,7\text{ V}} x \, dx}{v}$$

onde Q é a carga de redução do AuO (em C), v é a velocidade de varredura ($0,1 \text{ V s}^{-1}$), e $\int_{1,1\text{ V}}^{0,7\text{ V}} x \, dx$ é a integral definida aplicada ao intervalo de potencial entre 1,1 e 0,7 V.

Este procedimento é repetido para cada ciclo mostrado na Ilustração 1a e ao final constrói-se um gráfico da variação Q em função do E_{inv} , como exibido na Ilustração 2. Por fim, a curva resultante deve apresentar três regiões lineares. A interseção entre a segunda e a terceira região linear corresponde a carga requerida para a redução de uma monocamada completa de AuO.

Ilustração 2 - Curva da Q em função do E_{inv} mostrando as regiões lineares e a interseção correspondente à Q_{exp} calculada considerando que neste potencial de inversão tem-se a formação de uma monocamada completa de AuO.

Identificada a Q_{exp} ($2,01 \times 10^{-3}$ C) correspondente a redução de uma monocamada completa de AuO, compara-se o valor experiencial com o valor teórico ($\Delta Q_{\text{teórica}} = 401,4 \mu\text{C cm}^{-2}$)² usando a seguinte equação³

$$A_{\text{ea}} = \frac{Q_{\text{exp}}}{\Delta Q_{\text{teórica}}}$$

Logo, tem-se que para este CQ-Au a A_{ea} é $5,01 \text{ cm}^2$. Na sequência o fator de rugosidade (F_r) pode ser determinado da seguinte maneira:

$$F_r = \frac{A_{\text{ea}}}{A_g}$$

Dessa forma, determina-se um F_r de 3,6569 para este CQ-Au, visto que a área geométrica (A_g) do CQ-Au exposta à solução é de $1,37 \text{ cm}^2$, como mostrado na Ilustração 3. Devido aos cristais de quartzo usados neste trabalho serem do tipo não polido, este valor de F_r já era esperado. Somente CQ-Au com polimento óptico apresentam F_r baixos, entre 1,5 e 2,5.

Ilustração 3- Representação das faces de um cristal de quartzo recoberto com ouro e suas respectivas áreas geométricas. (a) Face exposta à solução. (b) Face que vibra de acordo com a frequência de ressonância⁴. (c) Área de intersecção entre as duas faces colorida em vermelho.

² ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; CONWAY, B. E.; HAMELIN, A.; STOICOVICIU, L. Elementary Steps of Electrochemical Oxidation of Single-Crystal Planes of Au.1. Chemical Basis of Processes Involving Geometry of Anions and the Electrode Surfaces. *Electrochimica Acta*, v. 31, n. 8, p. 1051-1061, 1986

³ TRASATTI, S.; PETRII, O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, v. 63, n. 5, p. 711-734, 1991.

⁴ Operation and service manual RQCM – Research Quartz Crystal Microbalance. Disponível em: <<http://products.inficon.com/GetAttachment.axd?attaName=6538a92e-efcf-4dc2-ba00-1297c15b938e>>. Acesso: 05 de dezembro

Conhecendo a A_{ea} e o F_r do CQ-Au, agora pode-se determinar a área de oscilação ativa do cristal (A_{oa}), a qual consiste na região de intersecção entre as duas faces do cristal, como exibido na Ilustração 3. Para isso usa-se a seguinte equação:

$$A_{oa} = F_r \times 0,3419 \text{ cm}^2$$

Logo, para este CQ-Au a A_{oa} é $1,2503 \text{ cm}^2$. A determinação da A_{oa} é de extrema importância para a calibração do cristal de quartzo, isso porque a região do cristal que oscila não é virtualmente plana, ao contrário, ela acompanha a área eletroativa referente à intersecção entre as duas faces do cristal. Portanto, a área de oscilação ativa, sempre será maior que a área geométrica de oscilação. Essa afirmativa deriva do fato de que a superfície de eletrodos sólidos, tal como o ouro que recobre o cristal de quartzo, contém irregularidades em suas superfícies que acarretam no aumento efetivo da área superficial real destes eletrodos. Como a deposição ocorre em todos os sítios ativos disponíveis da superfície do eletrodo, então se faz necessário determinar a área real ativa da superfície.

Agora, podemos prosseguir com o método de calibração do cristal a fim de determinar o fator de sensibilidade (C_f) do mesmo. Para isso, utilizou-se a metodologia proposta por Gabrielli, Kelddam e Torresi⁵, onde se faz deposições galvanostáticas de Ag sobre o CQ-Au em diferentes tempos de deposição com monitoramento simultâneo da variação de frequência (Δf). Os experimentos foram realizados em solução de HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo AgNO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto o tempo de deposição variava de 5 a 70 segundos de deposição. A corrente de deposição utilizada foi de $-50 \text{ }\mu\text{A}$. A massa de Ag depositada nos diferentes tempos de deposição é calculada segundo a lei de Faraday com o uso a seguinte equação⁶:

$$m_d = \frac{i_d t_d MM}{n F A_{oa}}$$

onde m_d é a massa depositada (em g cm^{-2}), i_d é a corrente de deposição ($50,0 \times 10^{-6} \text{ A}$), t_d o tempo de deposição (em s), MM a massa molar da espécie depositada ($107,87 \text{ g mol}^{-1}$), n o

⁵ GABRIELLI, C.; KEDDAM, M.; TORRESI, R. Calibration of the electrochemical quartz crystal microbalance. *Journal of Electrochemical Society*. v. 138, n.9, p. 2657-2660, 1991.

⁶ BARD A.J., F. L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2ª Edição. ed. New York: John Wiley, 2001. 850p p.

número de elétrons transferidos (1), F a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}) e A_{oa} a área de oscilação ativa do CQ-Au ($1,2503 \text{ cm}^2$).

Durante a deposição, a Ag se deposita por toda a área ativa do eletrodo exposta à solução, no entanto, a Δf é monitorada somente na região de intersecção entre as faces do cristal recobertas com ouro (Ilustração 3c) ⁷. Note que a área usada para calcular a m_d é a A_{oa} . Esse procedimento garante que seja considerada somente a massa de Ag depositada sobre a região do cristal que oscila na frequência de ressonância do mesmo. Por isso CQ-Au da Maxtec® foi desenhado com a face determinante para oscilação do cristal menor que a face exposta à solução. Esse cuidado faz com que os efeitos de deposição de borda sejam minimizados durante o monitoramento da Δf ⁴.

Prosseguindo com o estudo, como todos os parâmetros da equação acima são conhecidos, a massa de Ag depositada pode ser estimada com precisão. Nesse ponto, faz-se apenas uma correção, a m_d é convertida para ng cm^{-2} . Para isso, basta multiplicar o valor de massa por $1,0 \times 10^9$. A Tabela 1 apresenta os valores de massa de Ag depositados, bem como como a Δf resultante da deposição. Lembrando que a carga de deposição é dada pela multiplicação da i_d pelo t_d .

Tabela 1 - Valores de massa de Ag depositada e Δf resultante.

t_d (s)	Carga de deposição (C)	m_d (g cm^{-2})	m_d (ng cm^{-2})	Δf (Hz)
5	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,24 \times 10^{-7}$	223,55	-12,01
10	$5,0 \times 10^{-4}$	$4,47 \times 10^{-7}$	447,09	-22,98
20	$1,0 \times 10^{-3}$	$8,94 \times 10^{-7}$	894,18	-44,47
30	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,34 \times 10^{-6}$	1341,28	-66,71
40	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,79 \times 10^{-6}$	1788,37	-89,41
50	$2,5 \times 10^{-3}$	$2,24 \times 10^{-6}$	2235,46	-111,72
60	$3,0 \times 10^{-3}$	$2,68 \times 10^{-6}$	2682,55	-134,87
70	$3,5 \times 10^{-3}$	$3,13 \times 10^{-6}$	3129,64	-158,36

Devido a Δf ser monitorada, pode-se construir um gráfico de Δf vs m_d , assim, obtém-se uma reta com coeficiente angular igual a $-C_f$ em $\text{Hz ng}^{-1} \text{ cm}^2$, como mostrado na Ilustração 4.

⁷ VARELA, H.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. Técnicas in situ e baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo. Química Nova, v. 23, n. 5, p. 664-679, 2000.

Ilustração 4 - Curva de Δf em função da massa de Ag depositada sobre o CQ-Au.

O valor teórico de C_f para um cristal de quartzo com ressonância de 5 MHz é $0,056 \text{ Hz ng}^{-1} \text{ cm}^2$, no entanto, o fator de sensibilidade obtido experimentalmente é de $-0,0503 \text{ Hz ng}^{-1} \text{ cm}^2$. Essa diferença se deve ao fato do cristal ser do tipo não polido, como mencionado anteriormente, esses cristais apresentam uma superfície muito irregular, o que é refletido em sua sensibilidade e precisão⁷. Por isso é importante que esse procedimento seja realizado para todos os CQ-Au antes de iniciar os experimentos com a MECQ. Todos os CQ-Au utilizados nesse estudo foram calibrados usando a metodologia descrita acima, sendo que se obteve um valor médio com desvio de $-0,0505 \pm 0,003 \text{ Hz ng}^{-1} \text{ cm}^2$.

Apêndice B - Caracterização da fonte de iluminação

Na Ilustração 5 são mostrados os espectros de emissão da fonte de iluminação utilizada em todos os experimentos em que a iluminação com luz direta se fez necessária, tais como as etapas de deposição do filme de selênio, a determinação da fotocorrente resultante dos filmes semicondutores, ou ainda na determinação do fotopotencial em circuito aberto.

Ilustração 5 - Espectro de emissão normalizado resultante da lâmpada de halogênio de 100 W usada nos experimentos deste estudo em função do **(a)** comprimento de onda e **(b)** da energia da radiação.

A lâmpada usada era do tipo halógena, com formato palito, potência nominal de 100 W e voltagem 127 V (Osram®), a qual estava conectada em um refletor modelo IP54, como

mostrado na Ilustração 6. Como se verifica na Ilustração 5 o máximo de emissão da Lâmpada é observado em 618 nm o que corresponde a uma radiação com 2,0 eV de energia.

Ilustração 6 - Lâmpada de halogênio e refletor usados nos experimentos que requeriam iluminação incidente.

A intensidade de luz incidente também foi determinada em diferentes distâncias da fonte de iluminação. Para isso utilizou-se um medidor de potência Lasermate 10 modelo LD10 acoplado a um sensor Datalaser L10 (Coherent®, Santa Clara, CA). A variação da irradiância com a distância do refletor pode ser visualizada na Ilustração 7, onde se observa uma diminuição exponencial com a distância da fonte de iluminação.

Ilustração 7 - Variação da irradiância com a distância do refletor.

Infelizmente não foi possível colocar o sensor dentro da célula encamisada (condição em que ocorre o depósito do semiconductor). É evidente que há perda de potência devido à reflectância da luz sobre as paredes de vidro da célula eletroquímica encamisada e na solução em que ocorre a deposição, bem como devido à absorção de luz pelos materiais e solução, já que a célula eletroquímica é feita de vidro borossilicato. Abaixo, são mostradas imagens da disposição dos materiais nas condições em que é realizado o depósito do filme de selênio.

Ilustração 8 - **(a-b)** Imagens mostrando a disposição da célula eletroquímica encamisada e da fonte de iluminação durante a deposição do filme de selênio sobre um cristal de quartzo recoberto com ouro **(c)** antes da deposição do filme semiconductor e **(d)** após a deposição de selênio.

A irradiância medida com o sensor colocado a mesma distância da superfície do substrato de ouro em relação ao refletor foi de $200 \pm 16 \text{ mW cm}^{-2}$.

Apêndice C - Redução de íons nitrato sobre cobre

Como mencionado nos resultados e discussão, quando se faz varreduras cíclicas em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $\text{Cu}(\text{NO})_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, usando eletrodo de ouro, observa-se a deposição em regime de subtensão (DRS) de Cu e sua oxidação no intervalo de potencial de 0,45 a 0,08 V *vs* Ag/AgCl. Com a varredura para potenciais mais negativos nota-se a deposição maciça (DM) de Cu simultaneamente a redução de nitrato para nitrito. Isso se torna evidente ao avaliar o comportamento eletroquímico do eletrodo de ouro usando o H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte (Ilustração 9). Na Ilustração 9 verifica-se que em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência de Cu^{2+} em solução, somente o processo redox referente à formação e redução do AuO é observado.

Ao adicionar NaNO_2 à solução de H_2SO_4 , nota-se uma onda de oxidação com potencial de pico (E_p) em 0,95 V, mesma região em que se observa uma onda de oxidação quando a varredura de potenciais é realizada em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Logo, quando a varredura de potenciais se dá em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo Cu^{2+} ocorre redução do NO_3^- formando NO_2^- , o qual é oxidado ao inverter o sentido de varredura para potenciais mais positivos. Contudo, isso só ocorre na presença de Cu em solução, pois do contrário, a onda de oxidação do NO_2^- com E_p em 0,95 V também deveria ser observada em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ puro. Note que se a varredura de potenciais em solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ for realizada somente até 0,08 V, a onda de oxidação em 0,95 V não é observada. Assim a formação de NO_2^- só ocorre em potenciais onde se observa a DM de Cu, mais precisamente, em potenciais mais negativos que $-0,05 \text{ V}$ aproximadamente.

Ilustração 9 - Voltamogramas cíclicos a 100 mV s^{-1} para o eletrodo de Au em (a) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, (b) H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, (c) H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_2 $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (d-e) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A seta $\bullet \rightarrow$ indica o início e sentido da varredura de potenciais.

A redução do nitrato sobre cobre também pode ser observada quando se usa eletrodos de cobre, como mostrado na Ilustração 10. Ao realizar uma varredura de potenciais entre 0,15 e $-0,50 \text{ V vs Ag/AgCl}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nenhum processo faradaico é observado, mas ao adicionar NaNO_3 à solução, observa-se uma onda de redução em potenciais mais negativos que $-0,20 \text{ V}$. Ao realizar o mesmo procedimento em HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, verifica-se um deslocamento expressivo para o processo de redução, o qual apresenta potencial de *onset* (E_{onset}) – potencial onde começa a ser observado correntes faradaicas decorrentes da oxidação ou redução de espécies – em aproximadamente $0,004 \text{ V}$.

Ilustração 10 - Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Cu em diferentes eletrólitos suportes. A seta $\bullet \rightarrow$ indica o início e sentido da varredura de potenciais.

A redução de nitrato também pode ocorrer sobre outros metais depositados sobre ouro. De fato, explorando essa característica Machado ⁸ estudou minuciosamente, tanto o mecanismo de redução de nitrato sobre cádmio depositado sobre ultramicroeletrodos ouro, quanto à oxidação de nitrito sobre o eletrodo base. Dessa forma, maiores detalhes sobre o mecanismo de redução do nitrato podem ser encontrados nesta referência.

⁸ Genikelly Cavalcanti Machado, Determinação sequencial de nitrato e nitrito por voltametria de pulso diferencial empregando um ultramicroeletrodo de ouro. Dissertação, Mestre em Ciências pelo Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2010. f 88.